

УДК 536.413

**Термический коэффициент
линейного расширения галлиевых гранатов
 $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Gd_{3,04}Sc_{1,8}Ga_{3,16}O_{12}$ и $Ca_3Nb_{1,5}Ga_{3,5}O_{12}$**

Ю.М. Козловский, С.В. Станкус

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: stankus@itp.nsc.ru

Представлены результаты экспериментального исследования теплового расширения галлиевых гранатов $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Gd_{3,04}Sc_{1,8}Ga_{3,16}O_{12}$ и $Ca_3Nb_{1,5}Ga_{3,5}O_{12}$ в широком интервале температур (293,15–1473 К). Обнаружено заметное влияние ниобия в структуре галлиевых гранатов на коэффициент теплового расширения. Получены температурные зависимости объемных свойств.

Ключевые слова: галлиевый гранат, гадолиний-галлиевый гранат, гадолиний-скандий-галлиевый гранат, гадолиний-ниобий-галлиевый гранат, монокристалл, термический коэффициент линейного расширения, относительное удлинение, dilatометрический метод, высокие температуры.

Введение

Монокристаллы со структурой граната занимают ведущие места в лазерной технике в качестве активных сред лазеров ближнего инфракрасного диапазона. Гранаты выгодно отличаются от многих других классов лазерных материалов изотропией свойств, высокой механической прочностью, теплопроводностью, химической однородностью [1]. Развитие лазерной техники во многом определяется потенциальными возможностями и качеством используемых монокристаллов. Для проведения тепловых и прочностных расчетов такой техники необходимы достоверные данные по свойствам кристаллов. Цель настоящей работы заключается в проведении экспериментального исследования теплового расширения перспективных редкоземельных гранатов: гадолиний-галлиевого граната (ГГГ), гадолиний-скандий-галлиевого граната (ГСГГ) и гадолиний-ниобий-галлиевого граната (КНГГ) с химическими формулами $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Gd_{3,04}Sc_{1,8}Ga_{3,16}O_{12}$ и $Ca_3Nb_{1,5}Ga_{3,5}O_{12}$ соответственно.

Методика измерений и обработки

Исследование выполнено dilatометрическим методом на установке DIL-402C (NETZSCH) с использованием держателя и толкателя из корунда в интервале температур 293,15–1473 К. Скорость нагрева–охлаждения печи поддерживалась постоянной

на уровне 2 К/мин. Температура контролировалась с помощью двух платина-платинородиевых термопар (тип S), одна из которых размещалась в печи, а вторая — рядом с исследуемым образцом на расстоянии 3 мм. Удлинение регистрировалось индуктивным датчиком перемещения чувствительностью 0,125 нм. Перед экспериментом рабочий объем вакуумировался (10^{-2} торр) и заполнялся гелием чистотой 99,995 об. %.

Образцы для измерений имели форму удлиненного параллелепипеда квадратного сечения. Торцевые поверхности были обработаны механическим путем с соблюдением плоскопараллельности относительно друг друга на установке SGM 402/15 (NETZSCH). Масса образцов измерялась на аналитических весах AND GH 252 с погрешностью 0,3 мг, длина — электронным длинномером Tesa Digico 10 с погрешностью 2 мкм, который поверялся по эталонным мерам перед снятием показаний, прочие размеры измерялись электронным штангенциркулем с погрешностью 0,03 мм. Полученные данные сведены в табл. 1. Плотность исследуемых образцов, определенная методом гидростатического взвешивания, составила 7096, 6478 и 4694 кг/м³ для ГГГ, ГСГГ и КНГГ соответственно [2].

С каждым образцом выполнялось по три последовательных цикла нагрева–охлаждения. Первичные данные представлялись в виде температурной зависимости относительного удлинения образцов:

$$\varepsilon(T) = \frac{L(T) - L_0}{L_0}, \quad (1)$$

где L_0 и $L(T)$ — длина образца при температурах $T_0 = 293,15$ К и T соответственно. Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) α и истинный термический коэффициент линейного расширения (ИТКЛР) α^* рассчитывались по формулам

$$\alpha(T) = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_p, \quad (2)$$

$$\alpha^*(T) = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p = \frac{\alpha(T)}{1 + \varepsilon(T)}, \quad (3)$$

где индекс p обозначает давление. Средний термический коэффициент линейного расширения (СТКЛР) $\bar{\alpha}$ и термический коэффициент объемного расширения (ТКОР) β определяются согласно следующим выражениям:

$$\bar{\alpha}(T) = \frac{\varepsilon(T)}{T - 293,15}, \quad (4)$$

$$\beta(T) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = 0,3 \cdot \alpha^*. \quad (5)$$

Температурная зависимость ТКЛР получена численным дифференцированием данных по относительному удлинению с помощью выражения

Таблица 1
Геометрические размеры образцов

Материал	Длина, мм	Ширина, мм	Высота, мм
ГГГ	26,058	4,02	4,02
ГСГГ	19,366	5,01	4,95
КНГГ	22,186	5,02	4,98

$$\alpha(T_i) = \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i}{T_{i+1} - T_i} + \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1}}{T_i - T_{i-1}} \right),$$

где $\varepsilon_i = \varepsilon(T_i)$ — относительное удлинение при температуре T_i .

Нелинейность характеристики датчика смещений, а также отличия в температурах и коэффициентах линейного расширения используемого материала держателя и толкателя учтены путем измерения нулевого хода дилатометра (Z). Температурная зависимость $Z(T)$ получена на эталонном образце корунда (NETZSCH) длиной 25 мм и диаметром 6 мм в условиях, идентичных основным экспериментам. Определенный таким образом нулевой ход воспроизводился в пределах 0,2 мкм. Процедура первичной обработки результатов измерений подробно описывалась в работе [3].

Систематическая погрешность ТКЛР определялась в экспериментах с образцом высокочистой платины (99,93 мас. %) в условиях, идентичных условиям основных экспериментов. Сопоставление полученных результатов с наиболее достоверными данными работы [4] показало, что отличие ТКЛР не превышает величины $(1-1,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и в среднем составляет $8 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ в измеряемом диапазоне температур, а максимальное расхождение значений относительного удлинения варьируется в диапазоне 0,1–0,2 %.

Результаты и обсуждение

В ходе измерений суммарно зафиксировано более 4500 точек для каждого образца. Дискретность экспериментальных данных не превышала 0,75 К. На рис. 1 представлены исходные данные по тепловому расширению гранатов, сглаженные методом Савицкого–Голея. Как видно из графиков, результаты различных экспериментов хорошо согласуются между собой. Воспроизводимость данных находится в пределах оцениваемых погрешностей измерений. Температурные зависимости ТКЛР всех гранатов, лежащие выше 600 К (область температур Дебая [5]), становятся практически линейными, что соответствует поведению их теплоемкости [6].

Рекомендуемые значения коэффициента теплового расширения получены путем совместной обработки массива данных методом Шомейта (табл. 2) [7]:

$$\alpha(T) \cdot 10^{-6} = A + BT + CT^2 + DT^3 - E/T. \quad (6)$$

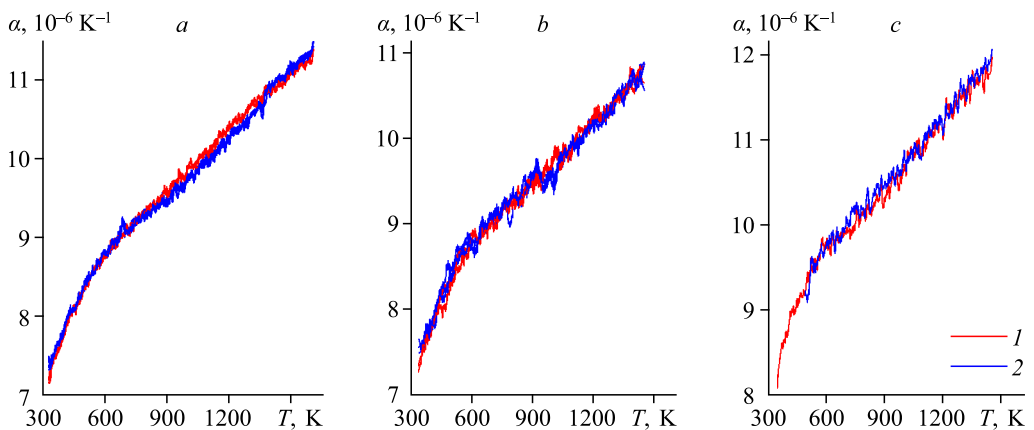


Рис. 1. Исходные данные по тепловому расширению галлиевых гранатов.

a — ГГГ, b — ГСГГ, c — КНГГ; 1 — нагревы, 2 — охлаждения.

Сглаженные значения ε получены путем интегрирования рассчитанной зависимости (6) с условием равенства нулю относительного удлинения при $T = 293,15$ К (табл. 3).

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (6)

Гранаты	T , К	A	B	C	D	E
ГГГ	293,15–1450	13,4713	$-6,2806 \cdot 10^{-3}$	$5,312 \cdot 10^{-6}$	$-1,138 \cdot 10^{-9}$	1578, 1757
ГСГГ	293,15–1450	12,42	$-3,94 \cdot 10^{-3}$	$2,922 \cdot 10^{-6}$	$-3,697 \cdot 10^{-10}$	1371, 479
КНГГ	293,15–1450	17,698	$-1,1985 \cdot 10^{-2}$	$9,415 \cdot 10^{-6}$	$-2,172 \cdot 10^{-9}$	2285, 907

Таблица 3

Сглаженные значения ТКЛР, СТКЛР, ТКОР, относительного удлинения и плотности галлиевых гранатов ГГГ, ГСГГ, КНГГ

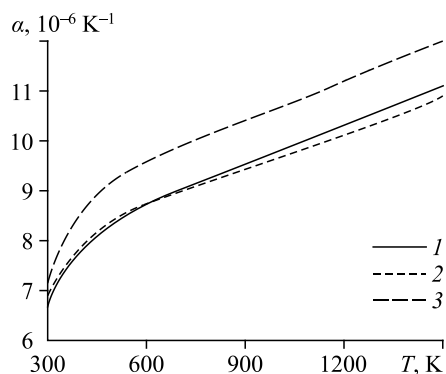
Гранаты	T , К	α , 10^{-6} K^{-1}	$\bar{\alpha}$, 10^{-6} K^{-1}	β , 10^{-5} K^{-1}	ε , 10^{-6}	ρ , кг м^{-3}
ГГГ	293,15	6,67	—	2,00	0	7096
	400	7,79	7,30	2,34	780	7079
	600	8,74	7,97	2,62	2446	7044
	800	9,29	8,39	2,78	4251	7006
	1000	9,79	8,71	2,92	6159	6966
	1200	10,30	9,01	3,07	8167	6925
	1400	10,84	9,29	3,22	10281	6882
	1500	11,11*	9,43	3,30	11379	6859
ГСГГ	293,15	6,83	—	2,05	0	6444
	400	7,86	7,40	2,36	791	6429
	600	8,74	8,03	2,62	2463	6397
	800	9,23	8,41	2,76	4263	6362
	1000	9,66	8,70	2,88	6153	6326
	1200	10,12	8,97	3,01	8130	6289
	1400	10,64	9,22	3,16	10204	6251
	1500	10,92*	9,35	3,24	11282	6231
КНГГ	293,15	7,14	—	2,14	0	4694
	400	8,56	7,94	2,56	849	4682
	600	9,62	8,75	2,88	2684	4656
	800	10,17	9,20	3,04	4665	4629
	1000	10,67	9,55	3,18	6748	4600
	1200	11,22	9,85	3,33	8936	4570
	1400	11,78	10,15	3,49	11236	4539
	1500	12,05*	10,30	3,57	12427	4523
* — экстраполированные значения						

Сравнение полученных данных (рис. 2) показало, что тепловое расширение гранатов имеет схожий характер. Однако видно, что значения ТКЛР для гадолиний-галлиевого и гадолиний-скандий-галлиевого гранатов практически совпадают в пределах погрешности измерений и лежат существенно ниже данных для кальций-ниобий-галлиевого граната.

Кристаллическая структура гранатов обычно описывается формулой $\{C_3\}[A_2](D_3)O_{12}$, где катионы в подрешетке кислорода имеют различное окружение. $\{C\}$ здесь соответствует 24 додекаэдрическим "с"-положениям, $[A]$ — 16 октаэдрическим "а"-положениям и (D) — 24 тетраэдрическим "d"-положениям.

Рис. 2. Сопоставление данных по тепловому расширению галлиевых гранатов ГГГ (1), ГСГГ (2) и КНГГ (3).

Ранее в работе [8] была высказана гипотеза об определяющем влиянии тетраэдрических позиций в структуре граната на величину ТКЛР. Это предположение подтверждается результатами проведенных измерений. Известно, что в галлиевых гранатах d -позиции целиком заняты ионами Ga^{+3} , поэтому замещение катионов в октаэдрах и додекаэдрах практически не сказывается на заселенности тетраэдров и, следовательно, на величине $\alpha(T)$. В КНГГ часть d -позиций занимают ниобий и катионные вакансии [9], что и приводит к увеличению ТКЛР. Для ГСГГ ионный радиус скандия превышает предельный ионный радиус катиона для тетраэдрического окружения [10] и, следовательно, скандий не может располагаться в d -позициях.



Заключение

Получены новые экспериментальные данные по коэффициентам теплового расширения и относительному удлинению монокристаллических образцов галлиевых гранатов $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Gd_{3,04}Sc_{1,8}Ga_{3,16}O_{12}$ и $Ca_3Nb_{1,5}Ga_{3,5}O_{12}$. Установлено, что наличие скандия в структуре оказывает незначительное влияние на термический коэффициент линейного расширения, однако замещение редкоземельного элемента на щелочной существенно увеличивает ТКЛР.

Список литературы

1. Жариков Е.В., Китаева В.Ф., Осико В.В., Рустамов И.Р., Соболев Н.Н. Упругие, фотоупругие и теплофизические характеристики гадолиний-скандий-галлиевого граната // Физика твердого тела. 1984. Т. 26, № 5. С. 1517–1519.
2. Stankus S.V., Khairulin R.A., Tyagel'sky P.V., Ivanov I.A. Crystallization and thermal properties of rare earth gallium garnets // J. Alloys and Compounds. 1995. Vol. 225. P. 220–224.
3. Козловский Ю.М., Станкус С.В. Тепловое расширение окиси бериллия в интервале температур 20–1550 °C // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52, № 4. С. 563–567.
4. Kirby R.K. Platinum — a thermal expansion reference material // Intern. J. Thermophysics. 1991. Vol. 12, No. 4. P. 679–685.
5. Осико В.В., Петрунин Г.И., Попов В.Г., Тимошечкин М.И. Влияние химического состава на теплофизические характеристики галлиевых гранатов // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309, № 1. С. 92–96.
6. Самошкин Д.А., Станкус С.В. Удельная теплоемкость гадолиний-скандий-галлиевого и кальций-ниобий-галлиевого гранатов // Теплофизика и аэромеханика. 2022. Т. 29, № 6. С. 1051–1056.
7. Shomate C.H. A method for evaluating and correlating thermodynamic data // J. Phys. Chem. 1954. Vol. 58. P. 368–372.
8. Глушкова В.Б., Жариков Е.В., Зиновьев С.Ю., Осико В.В., Соболев А.А., Сорокин Е.В. Тепловое расширение редкоземельных галлиевых гранатов. Москва, 1986. 25 с. (Препринт / АН СССР. Ин-т общей физики; № 289).
9. Воронько Ю.К., Ершова Л.М., Кудрявцев А.Б., Еськов Н.А., Осико В.В., Соболев А.А., Сорокин Е.В. Комбинационное рассеяние света в кристаллах и расплаве кальций-ниобий-галлиевого граната // ДАН СССР. 1988. Т. 298, № 3. С. 604–607.
10. Боккий Г.Б. Кристаллохимия: учебное пособие для вузов. 2-е издание. М.: МГУ, 1960. 357 с.

Статья поступила в редакцию 20 октября 2022 г.,
после доработки — 28 февраля 2023 г.,
принята к публикации 2 марта 2023 г.