

УДК 536.21

ПРИНЦИП ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ИСТОЧНИКОВ БЕСПОРЯДКА И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

П. П. Федоров¹, П. А. Попов²

¹Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Россия

²Брянский Государственный университет им. академика Петровского, Брянск, Россия

¹ppfedorov@yandex.ru

Принцип эквивалентности источников беспорядка Ю.Д.Третьякова проиллюстрирован на примере влияния химического состава на теплопроводность k фторидных материалов — стекол и антистеклов (гетеровалентных твердых растворов с переменным числом ионов в элементарной ячейке). Увеличение содержания редкоземельных элементов в твердых растворах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $R = La-Lu, Y$) приводит не только к резкому падению теплопроводности, особенно при низких температурах, но и к изменению ее температурной зависимости. Начиная с некоторой концентрации температурная зависимость, присущая кристаллическим материалам, с максимумом при низких температурах, превращается в монотонную зависимость $k(T)$, типичную для стекол. Проанализированы основные приемы управления теплопроводностью при конструировании новых материалов.

Ключевые слова: теплопроводность, стекла, гетеровалентный изоморфизм, фториды.

1. Введение

В работе [1] Ю. Д. Третьяков, формулируя десять принципов химии твердого тела, позволяющих целенаправленно создавать новые твердофазные материалы, обозначил принцип эквивалентности источников беспорядка: «вне зависимости от конкретной ситуации материал в равновесных условиях приобретает тот вид дефектов, который при наименьших энергетических затратах обеспечивает максимальное увеличение энтропии». Этот же принцип можно переформулировать следующим образом: разупорядочение, имеющее различную природу, приводит к одинаковым последствиям в смысле физических свойств материала.

По типу упорядоченности, соотношению порядка/беспорядка твердофазные материалы разделяются на два больших группы: кристаллические и аморфные. Отличие между ними имеет принципиальный характер — в кристаллических материалах имеет место дальний порядок, отсутствующий в аморфных материалах. Дальний порядок в кристаллических материалах всегда нарушается локально за счет наличия различного типа дефектов — точечных, линейных, двух- и трехмерных. В то же время аморфные материалы характеризуются ближним порядком, который может быть выражен в значительной степени. Кристаллитная модель стекла, предложенная около 90 лет назад А. А. Лебедевым, получила в результате использования современных методов исследования подтверждение и конкретизацию (см., например, [2, 3]). Возможны переходные состояния между кристаллическими и аморфными материалами, такие как стеклокерамика (в том числе просвечивающие среды, содержащие до 90 % кристаллических фаз [4]), а также нанокерамика с кристаллическими зёрнами нанометровых размеров, соответствующая модели Гудмана для строения стекла [5].

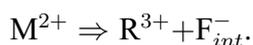
В работе [6] введено понятие «антистекала» для обозначения кристаллических разупорядоченных фаз, обладающих существенным локальным беспорядком при наличии дальнего порядка, в отличие от стекол, в которых отсутствует дальний порядок при наличии ближнего и среднего.

Типичным примером антистекол являются гетеровалентные твердые растворы с переменным числом ионов в элементарной ячейке. Такие твердые растворы большой протяженности (десятки процентов), образуются на основе компонентов со структурой флюорита в системах типа MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, R$ – редкоземельные элементы), $MO_2-R_2O_3$ ($M = Zr, Hf$) [7–10]. Эти твердые растворы обладают совокупностью физических свойств, сближающих их со стеклами, см. табл. 1. «Стеклообразность» является следствием структурных особенностей гетеровалентного изоморфизма (сложное кластерообразование дефектов, причем как единичные кластеры, так и их ассоциаты легко встраиваются в кубическую решетку флюорита, практически не искажая мотив упаковки катионов с сохранением дальнего порядка, хотя анионная подрешетка при этом испытывает очень сильные локальные деформации).

2. Строение гетеровалентных твердых растворов флюоритовой структуры

Рассмотрим более детально строение твердых растворов флюоритовой структуры $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($x \leq 0,5$). При понижении температуры твердые растворы становятся термодинамически неустойчивыми, и должны претерпевать распад или упорядочение. Однако эти процессы заторможены, и выращенные из расплава монокристаллы сохраняют оптическую прозрачность в течение десятилетий.

Образование этих твердых растворов представляет собой типичный пример гетеровалентного изоморфизма с переменным числом атомов в элементарной ячейке [8]. Поскольку заряды катионов различны, для осуществления электростатической компенсации в разбавленных твердых растворах происходит внедрение в решетку флюорита дополнительных ионов фтора:



Эта схема, предложенная Гольдшмидтом, реализуется при очень малых концентрациях второго компонента (RF_3) в твердых растворах. Таким образом, в решетке флюорита образуется два типа противоположно заряженных точечных дефектов, электростатическое взаимодействие между которыми приводит к их ассоциации с образованием диполей ($R^{3+}-F_{int}^-$). Концентрация диполей для ряда твердых растворов ($Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$, $R = Er, Ce$; $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$) достигает максимума при $x = 0,001$ (0,1 мол.%).

Увеличение концентрации фторидов РЗЭ ведет к дальнейшей ассоциации диполей и образованию димеров $(R^{3+}-F_{int}^-)_2$ и более сложных ассоциатов — кластеров. Экспериментальные исследования и моделирование возможных типов кластеров в растворах дифторидов щелочных металлов и трифторидов РЗЭ, берущее свое начало от работ В. В. Осико [11], в настоящее время активно развивается [10, 12–15]. На основании данных различных экспериментальных и расчетных методов предложено более двух десятков моделей кластеров [7, 15].

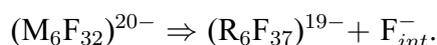
Наиболее надежно установленными являются наличие в твердых растворах кластеров типа R_6F_{36-37} , см. рис. 1 (гексамерный кластер; октаэдрический кластер) [12, 16]. Такие кластеры выявлены при структурном исследовании ряда упорядоченных флюоритоподобных фаз в системах MF_2-RF_3 [15]. В структурных исследованиях твердых растворов существование таких кластеров проявляется в наличии в решетке фтор-ионов, смещенных из своих позиций вдоль оси второго порядка (кристаллографические позиции $48i$).

ТАБЛИЦА 1. Сравнение свойств фторидных нанокмпозитов [3, 8]

	Стекла	Антистекла
Примеры	$ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3$	$Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R–РЗЭ, $x \leq 0,5$) Твердые растворы со структурой флюорита
Сходство	<ul style="list-style-type: none"> – высокая степень беспорядка, высокая энтропия; – широкие полицентровые спектры люминесценции, уширяющиеся с понижением температуры; – аномальная низкотемпературная теплопроводность, отсутствие максимумов температурной зависимости теплопроводности; – хрупкость, отсутствие спайности; – высокая ионная электропроводность, отсутствие скачка σ при переходе в расплава; – термодинамическая неустойчивость при стандартных условиях; повышение скорости охлаждения расширяет область существования; – переменный химический состав /высокая изоморфная емкость; – нанокмпозиты: микрогетерогенность, кластерный / кристаллитный характер строения; – зависимость свойств (плотность (до 1%), показатель преломления, электропроводность) от условий термообработки; – особенности колебательных спектров; – явления перколяции; – полифункциональные материалы. 	
Различия	<ul style="list-style-type: none"> – только ближний и средний порядок; – сеть; – легкоплавкие композиции; – высокая энтропия плавления; – сильное переохлаждение расплава, зависящее от скорости охлаждения. 	<ul style="list-style-type: none"> – дальний порядок; – каркас; – тугоплавкие материалы. максимумы на кривых плавления; – низкая энтропия плавления; – переохлаждение расплава мало.
Конкуренция	– антистекла вытесняют стекла при охлаждении расплавов.	

Координационным полиэдром РЗЭ в этом кластере являются тетрагональные антипризмы (томпсоновский куб). Формула такого кластера — $(R_6F_{36})^{18-}$. В кубооктаэдрической полости в центре кластера может помещаться дополнительный анион, доводя координационное число РЗЭ до девяти и формулу кластера до $(R_6F_{37})^{19-}$. Кластер такого типа естественным образом когерентно встраивается в решетку флюорита, см. рис. 1.

Поскольку заряд такого кластера отличается от заряда фрагмента решетки флюорита, то их образование сопровождается выбросом в матрицу равного количества дополнительных анионов по уравнению



К редкоземельному кластеру примыкают еще восемь координационных полиэдров (неправильные десятивершинники) катионов M^{2+} , расположенных в вершинах элементарной ячейки флюорита. В результате получается 14-катионный комплекс $[M_8\{R_6F_{37}\}F_{32}]$, который был назван октокубическим кластером [14]. В таких кластерах двух- и трехвалентные катионы могут частично перераспределяться по позициям с двумя типами полиэдров

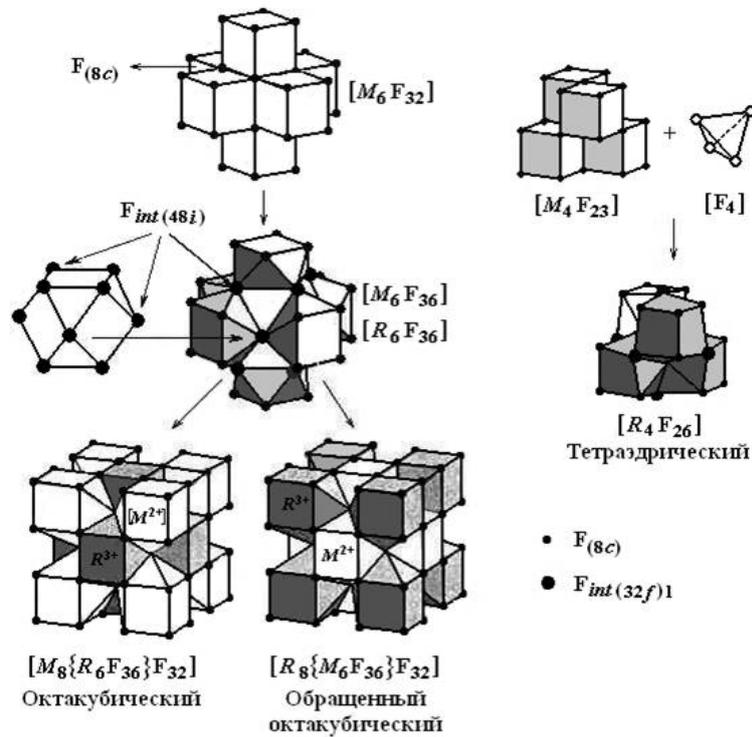
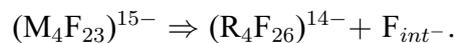


Рис. 1. Виды кластеров дефектов в решетке твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$

(при этом суммарный заряд кластера будет меняться). В случае, когда все десятивершинные позиции заняты трехвалентными ионами, а двухвалентные ионы занимают позиции в антипризмах, образуются т.н. обращенные октакубические кластеры типа $[R_8\{M_6F_{37}\}F_{32}]$.

Вторым наиболее вероятным типом кластеров РЗЭ в решетке флюорита являются т.н. тетраэдрический кластер R_4F_{26} , см. рис. 1. Модель такого кластера была предложена для объяснения наличия в структуре твердых растворов фтор-ионов, смещенных из своих позиций вдоль осей третьего (кристаллографические позиции $32f$). Координационное число РЗЭ в таком кластере — 10. Схема гетеровалентного изоморфизма с участием такого кластера записывается в виде:



Размеры ионов РЗЭ уменьшаются при переходе от лантана к лютецию (эффект лантаноидного сжатия). При этом уменьшаются характерные координационные числа ионов РЗЭ во фторидах. Таким образом, для маленьких РЗЭ иттриевой подгруппы в твердых растворах в основном характерны октаэдрические кластеры с к.ч. 9, а для крупных РЗЭ цериевой группы — тетраэдрические кластеры. Кроме того, в системах CdF_2-RF_3 ($R = La - Nd$) наблюдаются обращенные октаэдрические кластеры.

Необходимо отметить, что реальное дефектное строение твердых растворов носит сложный характер. Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о зависимости дефектной структуры от термической истории образцов, концентрации редкоземельных элементов. В некоторых случаях отмечается сосуществование в кристаллах кластеров различных типов. Перестройка кластеров с температурой лимитируется очень низкой подвижностью катионов в кристаллах, вследствие чего неизбежно должны систематически встречаться замороженные состояния.

Для наиболее изученного со структурной точки зрения ряда твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ с высокой концентрацией РЗЭ ($x = 0,1-0,33$) имеет место следующая ситуация. Для $\text{R} = \text{La} - \text{Tb}$ выявлены только тетраэдрические кластеры, для $\text{Er} - \text{Lu}$ — только октаэдрические кластеры, а для $\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$ отмечено сосуществование кластеров обоих типов.

При увеличении концентрации твердых растворов концентрация кластеров возрастает, и, начиная с 6–8 мол. % наступает явление перколяции — они приходят в неизбежное пространственное соприкосновение друг с другом, формируя т.н. суперкластеры, в которых сосредотачиваются редкоземельные элементы. Такие суперкластеры могут достигать микронных размеров.

Схема последовательной ассоциации дефектов в структуре флюорита приведена на рис. 2. Концентрационные границы областей меняются при изменении температуры и химического состава систем. К области наноматериалов относится в основном концентрационный интервал, соответствующий единичным кластерам, содержащим несколько РЗЭ ионов.



РИС. 2. Схема последовательной ассоциации дефектов в структуре твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$

Стекла (например, $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (ZBLAN)) и антистекла (например, твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита) имеют как черты сходства так и различия, см. таблицу 1. Близость физических свойств стекол и антистекол является примером реализации принципа эквивалентности источников беспорядка [1].

Высокая изоморфная емкость базовых соединений при образовании гетеровалентных твердых растворов с переменным числом ионов в элементарной ячейке (особенно структурного типа флюорита) делает возможным широкое варьирование составов и, соответственно, управление физическими характеристиками кристаллов. Это снимает одно из основных преимуществ, всегда считавшихся присущим стеклам.

3. Теплопроводность фторидных фаз переменного состава

В последние годы проведен обширный цикл систематических исследований по изучению влияния химического состава на теплопроводность фторидных материалов [17–25], суммированный в монографии [17]. Типичные результаты представлены на рис. 3–8.

Теплопроводность k — одна из основных физических характеристик материалов. Знание этой характеристики необходимо, в частности, для расчета лазерных систем. Высокая теплопроводность необходима для создания лазерных систем высокой мощности.

С другой стороны, низкая теплопроводность необходима для создания теплоизоляторов и конструирования термооптических материалов.

Наиболее тщательно изучены образцы твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ (рис. 3). Это объясняется важностью данной системы для создания активных лазерных материалов ближнего ИК-диапазона (монокристаллы, оптическая керамика) с использованием диодной накачки. Из рисунка видно, что введение даже малых (доли процента) концентраций фторида иттербия в матрицу CaF_2 приводит к резкому падению теплопроводности, особенно в области низких температур. Для чистого флюорита, как для типичного кристалла, кривая теплопроводности имеет резко выраженный максимум при низкой температуре (ниже 50 К). Введение фторида иттербия приводит к размыванию максимума, сдвигу его в область более высоких температур (при содержании 0,5 мол % YbF_3 ($x = 0,005$) к температуре около 100 К), и исчезновению его. Для концентраций 9 мол % YbF_3 ($x = 0,09$) и выше кривые $k(T)$ представляют собой монотонные кривые, которые экстраполируются к точке $k = 0$ при 0 К. Такое поведение типично для стекол [26].

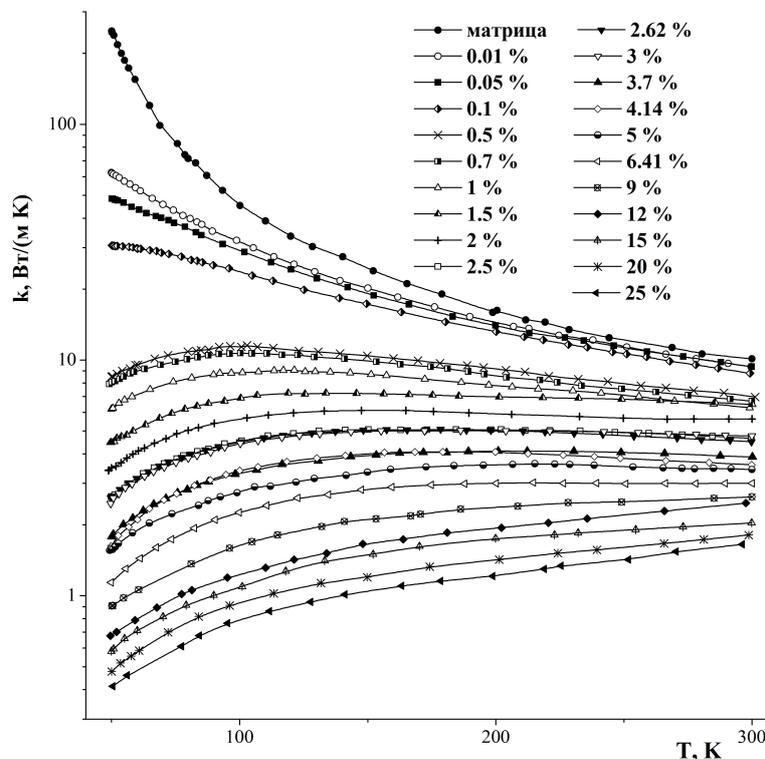


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности серии кристаллов гетеровалентного твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$

Падение теплопроводности очевидно связано с рассеянием фононов на кластерах дефектов. Кластеры Yb_6F_{37} незначительно отличаются по размеру от фрагментов Ca_6F_{32} , которые они замещают в решетке флюорита, но вдвое отличаются от них по массе. Вследствие этого они являются очень эффективными рассеивателями фононов.

Образцы системы $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ демонстрируют примерно аналогичное поведение (рис. 4). Однако, в этом твердом растворе другой тип кластеров дефектов (по-видимому, Pr_4F_{26}), которые являются менее активными рассеивателями фононов, поэтому наблюдаемые эффекты выражены слабее. Введение 10 мол % PrF_3 во флюорит приводит только к постоянной в широком интервале температур величине теплопроводности.

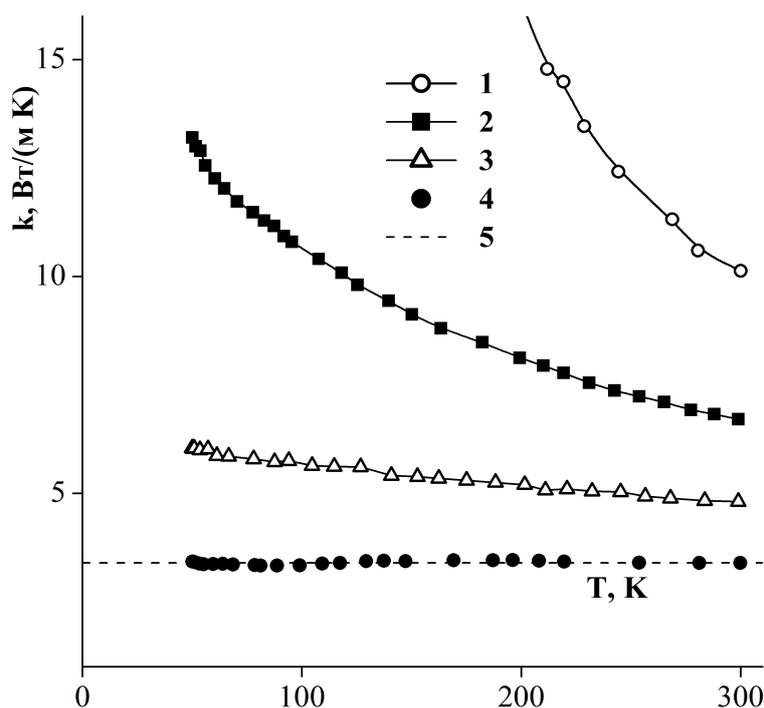


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности кристаллов гетерова- лентного твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$: 1 — матрица ($x = 0$); 2 — $x = 0, 01$; 3 — $x = 0, 03$; 4 — $x = 0, 10$; 5 — $k = 3, 4 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$

В целом ряд твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ демонстрирует четкую зависимость температурных и концентрационных зависимостей дефектов от преимущественного типа кластеров дефектов (рис. 5). Данные для РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп РЗЭ ложатся на два типа зависимостей. Соседи по ряду лантанидов близки по массе и размерному фактору. С другой стороны, иттрий, являющийся кристаллохимическим аналогом эрбия, гольмия, тулия существенно легче их. Вследствие этого, кластеры дефектов меньше отличаются по массе от фрагментов решетки флюорита, которые они замещают, и являются менее эффективными рассеивателями фононов, и теплопроводность иттриевого твердого раствора выше, чем у редкоземельных аналогов.

Качественно аналогичные зависимости теплопроводности твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, демонстрирующие переход от кристаллического к стеклообразному поведению, наблюдались и для твердых растворов фторидов РЗЭ во фторидах стронция, бария и кадмия.

На рис. 6 представлены данные по теплопроводности флюоритовых твердых растворов в тройных системах $\text{SrF}_2\text{--BaF}_2\text{--RF}_3$. Изученные составы соответствуют концентрационным окрестностям точек конгруэнтного плавления седловинного типа, перспективных для получения кристаллов оптического качества [22, 27]. В соответствующих твердых растворах, помимо встраивания кластеров дефектов во флюоритовую матрицу, имеет место изовалентное замещение катионов стронция и бария, отличающихся по размеру и массе. Как следует из рис. 6, увеличение содержание РЗЭ в твердых растворах приводит к понижению теплопроводности. Причем переход к стеклообразному поведению имеет место при содержании фторидов РЗЭ выше 15 мол %.

На рис. 7 представлены данные по флюоритоподобным фазам, образующимся в системах MF--RF_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) [28]. В кристаллах фторида натрия с фторидами РЗЭ кубической структуры (рис. 7а) имеют место неупорядоченно расположенные в пределах

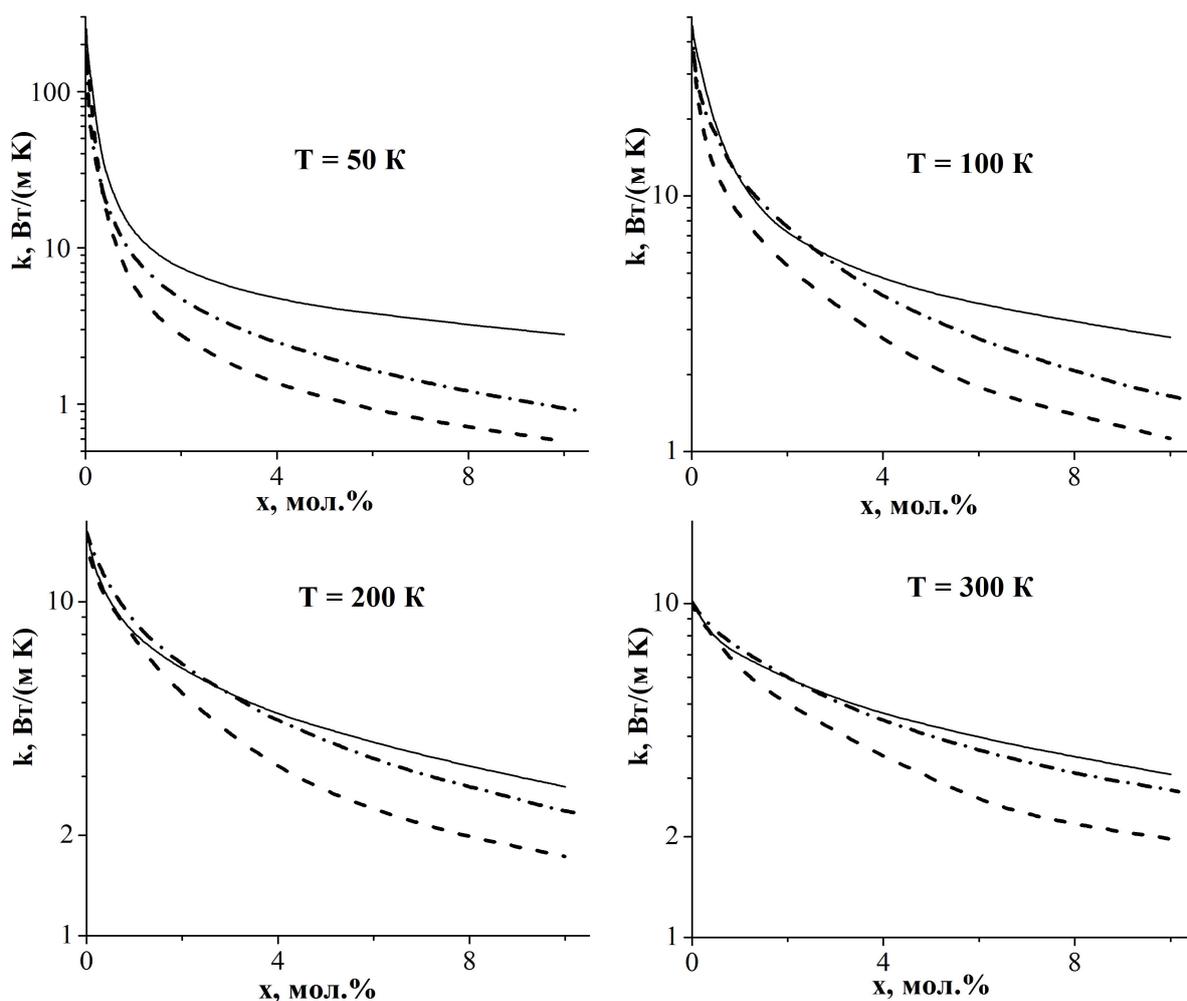


РИС. 5. Сравнение концентрационных зависимостей теплопроводности твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ для $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ (сплошная кривая), $\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$ (пунктир) и $\text{R} = \text{Y}$ (штрих-пунктир)

пространственной группы $Fm\bar{3}m$ кластеры R_6F_{37} . Величины теплопроводности низкие, характер температурных зависимостей — стеклообразный. В соединении KY_3F_{10} произошло упорядочение этих кластеров при удвоении величины параметра элементарной ячейки. Величины теплопроводности невелики (рис. 76), но температурный характер зависимости $k(T)$ типичен для кристаллических материалов.

И, наконец, на рис. 8 представлены данные по теплопроводности многокомпонентных фторидных стекол. Видно, что полученные результаты типичны для аморфных диэлектрических материалов. По абсолютной величине теплопроводность указанных стекол варьируется в узких пределах — от 0,8 Вт/(мК) до 1,2 Вт/(мК). Однако такие величины k наблюдаются и для разупорядоченных кристаллических материалов с гетеровалентным изоморфизмом.

4. Заключение

Суммируем некоторые общие закономерности, выявленные в ходе исследования.

При изовалентном изоморфизме изотермические зависимости теплопроводности от концентрации отражаются чащеобразными кривыми — добавление второго компонента

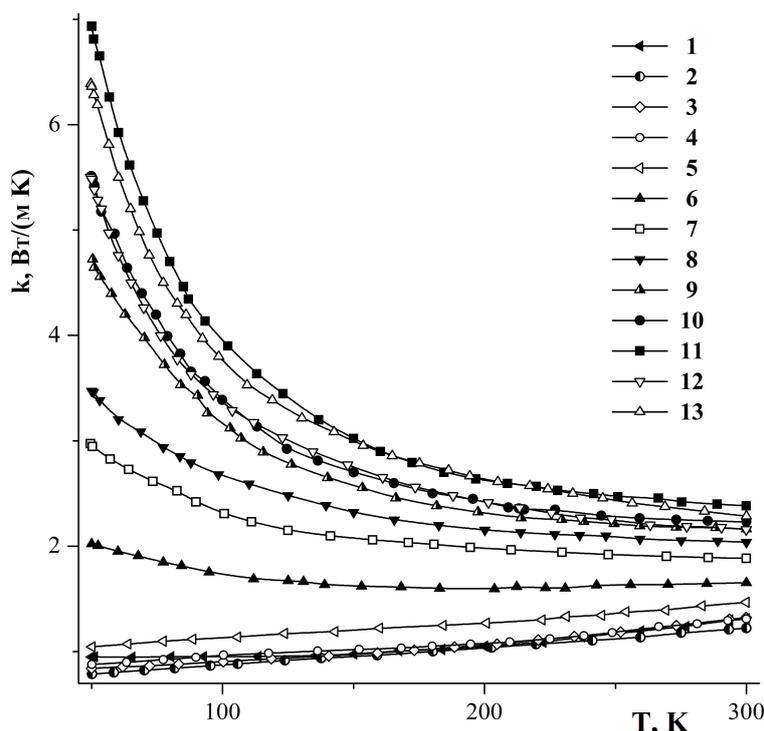


РИС. 6. Теплопроводность монокристаллов тройных твердых растворов системы $(\text{Ba,Sr})_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$: 1 — $\text{Ba}_{0.54}\text{Sr}_{0.16}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$; 2 — $\text{Ba}_{0.555}\text{Sr}_{0.170}\text{Ce}_{0.275}\text{F}_{2.275}$; 3 — $\text{Ba}_{0.565}\text{Sr}_{0.185}\text{Pr}_{0.250}\text{F}_{2.250}$; 4 — $\text{Ba}_{0.58}\text{Sr}_{0.20}\text{Nd}_{0.22}\text{F}_{2.22}$; 5 — $\text{Ba}_{0.60}\text{Sr}_{0.22}\text{Sm}_{0.18}\text{F}_{2.18}$; 6 — $\text{Ba}_{0.64}\text{Sr}_{0.23}\text{Gd}_{0.13}\text{F}_{2.13}$; 7 — $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.26}\text{Tb}_{0.09}\text{F}_{2.09}$; 8 — $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.27}\text{Dy}_{0.07}\text{F}_{2.07}$; 9 — $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.27}\text{Ho}_{0.07}\text{F}_{2.07}$; 10 — $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.29}\text{Er}_{0.05}\text{F}_{2.05}$; 11 — $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.30}\text{Tm}_{0.04}\text{F}_{2.04}$; 12 — $\text{Ba}_{0.32}\text{Sr}_{0.64}\text{Yb}_{0.04}\text{F}_{2.04}$; 13 — $\text{Ba}_{0.325}\text{Sr}_{0.645}\text{Yb}_{0.03}\text{F}_{2.03}$

к матрице в обоих случаях приводит к понижению теплопроводности вследствие рассеяния фононов на катионных дефектах, отличающихся по размеру и массе. Минимальная теплопроводность наблюдается для составов средней концентрации.

При гетеровалентном изоморфизме с переменным числом ионов в элементарной ячейке точечные дефекты в кристаллах ассоциируют с образованием различных сложных дефектов (кластеров), размер которых, вместе с релаксированной областью матрицы, составляет несколько нанометров. 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. Аналогичное явление обнаружено и для гетеровалентных твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ [29].

Выявлена корреляция концентрационных зависимостей теплопроводности флюоритовых твердых растворов с данными об их дефектной структуре. 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 $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$).

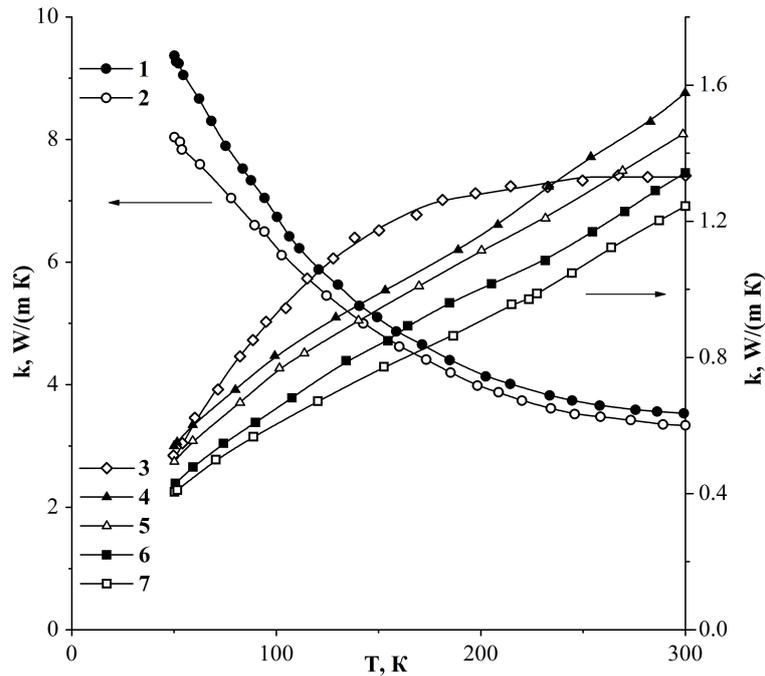


РИС. 7. Теплопроводность монокристаллов флюоритоподобных фаз в системах MF-RF₃: 1 — упорядоченное соединение KY₃F₁₀, номинально чистый кристалл; 2 — KY₃F₁₀, легированный Ce³⁺ и Yb³⁺; 3 — Ca_{0.70}Na_{0.14}Yb_{0.2}F_{2.14}:Ho; 4 — Na_{0.4}Y_{0.6}F_{2.2}; 5 — Na_{0.4}Y_{0.6}F_{2.2}:Yb; 6 — Na_{0.4}Yb_{0.6}F_{2.2}:Er; 7 — Na_{0.42}Lu_{0.58}F_{2.16}:Er (3–7 — неупорядоченные фазы)

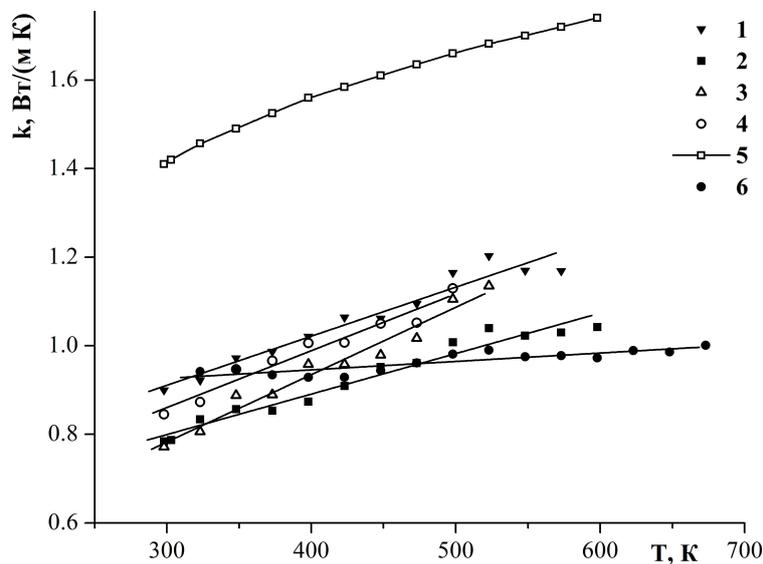


РИС. 8. Теплопроводность оптических фторидных стекол 1 — ФАС; 2 — ФАС-1 (AlF₃– 33 %; BaF₂, SrF₂, CaF₂, MgF₂, YF₃ — по 12,3 %; LaF₃ — 2,5 %, проценты мольные); 3 — ZBLAN №3; 4 — ZBLAN №4; плавленного кварца (5); и монокристалла твердого раствора Ba_{0.70}La_{0.30}F_{2.30} (6)

Выявляются 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 [30, 31]. Аналогично выглядят изотермы, аналогичным (и определяющим) образом сказывается дефектная структура исследуемых образцов твердых растворов. Только знак эффекта — обратный.

Можно констатировать, что:

- увеличение числа компонентов в твердом растворе (солегирирование) снижает теплопроводность;
- включение в гетеровалентный твердый раствор одновременно одно- и трехзарядных ионов ведет к низкой теплопроводности;
- упорядочение твердых растворов приводит к повышению теплопроводности.

С точки зрения создания материалов для лазеров высокой мощности, помимо выбора матрицы с высокой теплопроводностью, необходимо использовать минимально возможную концентрацию легирующей добавки, причем, по возможности используя изовалентный изоморфизм; использование многокомпонентных систем недопустимо.

Литература

- [1] Третьяков Ю.Д. Принципы создания новых твердофазных материалов // Неорган. Матер.. — 1985. — Т. 21, № 5. — С. 693–701.
- [2] Greaves G.N. EXAFS and the structure of glass // J. Non-Crystalline Solids. — 1985. — V. 71. — P. 203–217.
- [3] Федоров П.П. Кристаллохимические аспекты образования фторидных стекол // Кристаллография. — 1997. — Т. 42, № 6. — С. 1141–1152.
- [4] Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и наноконпози- ты на их основе // Успехи химии. — 2006. — Т. 75, № 12. — С. 1193–1211.
- [5] Goodman C.H.L. The structure and properties of glass and the strained mixed cluster model // Phys. Chem. Glasses. — 1985. — V. 26, No. 1. — P. 1–10.
- [6] Tromel M. Kristalle, Glass und Anti-glass // Z. Kristallogr. — 1988. — V. 183. — P. 15–26.
- [7] Fedorov P.P. Association of point defects in non stoichiometric $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ fluorite-type solid solutions // Buttl. Soc. Cat. Cien. — 1991. — V. 12, No. 2. — P. 349–381.
- [8] Fedorov P.P. Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell // Russian J. Inorg. Chem. — 2000. — V. 45. — P. 268–291.
- [9] Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрреро П. Флюоритовые фазы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M – Ca, Sr, Ba; R – редкоземельные элементы) -наноструктурированные материалы. // Кристаллография. — 2003. — Т. 48, № 1. — С. 148–169.
- [10] Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. — 530 p.
- [11] Прохоров А.М., Осико В.В. Исследование структуры кристаллов с примесью редкоземельных элементов спектроскопическими методами. Проблемы современной кристаллографии, М.: Наука, 1975. — С. 280–300.
- [12] Kazanskii A.A., Ryskin A.I., et al. EPR spectra and crystal field of hexamer rare-earth clusters in fluorites // Phys. Rev. B. — 2005. — V. 72. — P. 014127(11).
- [13] Сульянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П. Наноструктурированные кристаллы флюоритовых фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ и их упорядочение // Кристаллография. — 2009. — Т. 57, № 1. — С. 79–90.
- [14] Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Соболев Б.П. Рост кристаллов и дефектная кристаллическая структура CdF_2 и нестехиометрических фаз $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R = редкоземельные элементы и In). Часть 3. Кристаллическая структура монокристаллов $Cd_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$ // Кристаллография. — 2008. — Т. 53, № 4. — С. 605–611.
- [15] Сульянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П. Наноструктурированные кристаллы флюоритовых фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ и их упорядочение. 7. Методика построения кластерной модели на основе структуры упорядоченной фазы // Кристаллография. — 2012. — Т. 57, № 1. — С. 79–90.
- [16] Greis O., Haschke J.M. Rare earth fluorides. Handbook on the physics and chemistry of rare earth. Ed. K.A.Gscheidner & L.Eyring. Amsterdam, New York, Oxford, 1982, 5, Ch.45. — P. 387–460.
- [17] Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: группа компаний «Десяточка», 2012. — 210 с.

- [18] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ // Докл. РАН. — 2008. — Т. 419, № 5. — С. 615–617.
- [19] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ // Докл. РАН. — 2008. — Т. 421, № 2. — С. 183–185.
- [20] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ // Докл. РАН. — 2008. — Т. 421, № 5. — С. 614–616.
- [21] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Теплопроводность кристаллов флюоритоподобных фаз в системах MF-RF_3 , где $\text{M} - \text{Li, Na, K}$; $\text{R} = \text{РЗЭ}$ // Докл. РАН. — 2009. — Т. 426, № 1. — С.32–35.
- [22] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Переход от кристаллического к стеклообразному характеру температурной зависимости теплопроводности в твердом растворе $\text{Sr}_{0,16}\text{Ba}_{0,54}\text{La}_{0,30}\text{F}_{2,30}$ // Неорг. Матер. — 2010. — Т. 46, № 5. — С. 621–625.
- [23] Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность монокристаллов на основе фторида кадмия // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, № 3. — С. 469–473.
- [24] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Теплопроводность оптической керамики твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ // Неорг. Матер. — 2012. — Т. 48, № 8. — С. 973–976.
- [25] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Теплопроводность монокристаллов твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Tm}_x\text{F}_{2+x}$ // Докл. РАН. — 2012. — Т. 443, № 3. — С. 304–306.
- [26] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. — 792 с.
- [27] Федоров П.П., Бучинская И.И. Проблемы пространственной однородности кристаллических материалов и точки конгруэнтного плавления седловинного типа в тройных системах // Успехи химии. — 2012. — Т. 81, № 1. — С. 1–20.
- [28] Федоров П.П. Системы из фторидов щелочных и редкоземельных элементов // Журн. неорганич. химии. — 1999. — Т. 44, № 11. — С. 1792–1818.
- [29] Попов П.А., Соломенник В.Д., и др. Теплопроводность монокристаллических твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ в интервале температур 50–300 К // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 3. — С. 615–618.
- [30] Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. С.-П.: Изд. С.-Петербургского университета, 2010. — Т. 2. — 1000 с.
- [31] Trnovcova V., Sorokin N.I., et al. Transport properties of heavily doped fluorite-structured $\text{BaF}_2: \text{RF}_3$ ($\text{R} = \text{rare earth element, Y, Sc}$) single crystals // Solid State Ionics. Materials and Devices. Fuzhou, China. 29 Oct.-4 Nov. 2000. Ed B.V.R. Chowdari, W.Wang. World Scientific Singapore e.a. — P. 135–141.

PRINCIPLE OF EQUIVALENCY OF THE DISORDER SOURCES AND HEAT CONDUCTIVITY OF SOLIDS

P. P. Fedorov¹, P. A. Popov²

¹A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

²I. G. Petrovsky Bryansk State University, Bryansk, Russia

The correlation between chemical composition and heat conductivity of fluoride materials, including glasses and anti-glasses (heterovalent solid solutions with variable amount of ions in the unit cells), obeys Tretyakov's principle of equivalency of the disorder sources. Increase of the rare earth element content in $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{R} = \text{La-Lu, Y}$) solid solutions results in a sharp decline of their heat conductivity as well as alters the temperature dependency of the latter parameter. Heat conductivity of $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, instead of going through its maximum at lower temperature (as it should be for the typical crystalline materials), becomes monotoneous as for glasses. Methods controlling the heat conductivity of the novel materials have been discussed.

Keywords: glasses, antiglasses, heterovalent isomorphism, thermal conductivity, fluorides.