



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Wpływ domieszkowania na zależności temperaturowe dyfuzyjności cieplnej monokryształów YAG, YVO4 i GdCOB

Author: Dominika Trefon-Radziejewska

Citation style: Trefon-Radziejewska Dominika. (2012). Wpływ domieszkowania na zależności temperaturowe dyfuzyjności cieplnej monokryształów YAG, YVO4 i GdCOB. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ MATEMATYKI STOSOWANEJ
INSTYTUT FIZYKI CENTRUM NAUKOWO – DYDAKTYCZNE



Praca Doktorska

*Wpływ domieszkowania na zależności temperaturowe
dyfuzyjności cieplnej monokryształów YAG, YVO₄ i GdCOB*

Dominika Trefon-Radziejewska

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Jerzy Bodzenta

Gliwice

Sierpień 2012

*Pracę doktorską dedykuję rodzicom mojego męża Krystynie i Januszowi Radziejewskim.
To oni umożliwili mi podjęcie studiów doktoranckich zapewniając w tym czasie
troskliwą opiekę nad moim synem Patrykiem.
Serdeczne podziękowania składam Promotorowi Panu Profesorowi Jerzemu Bodzencie
za pomoc w kierowaniu moją pracą eksperymentalną, dzielenie się swoim
doświadczeniem naukowym i wiedzą oraz za poświęcony mi czas.
Annie Kaźmierczak-Balacie dziękuję za cenne rady i dodawanie otuchy w trudnych
momentach.
Maciejowi Setkiewiczowi za pomoc przy budowie stanowiska pomiarowego.
Szczególnie dziękuję mojemu mężowi Maciejowi, że zawsze we mnie wierzył
i mnie wspierał.*

Spis treści

Streszczenie	7
Abstract.....	8
Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów	9
Wprowadzenie	11
Cel i zakres pracy	16
1. Struktura krystaliczna i charakterystyka właściwości fizycznych monokryształów YAG, YVO ₄ i GdCOB	17
1.1. Granat itrowo – glinowy	18
1.2. Ortowanadian itru	27
1.3. Oksyboran gadolinowo wapniowy	34
2. Charakterystyka materiału badawczego	42
2.1. Granat itrowo – glinowy	42
2.2. Ortowanadian itru	43
2.3. Oksyboran gadolinowo wapniowy	44
3. Metoda pomiarowa.....	45
3.1. Jednowymiarowy model fali termicznej	45
3.2. Wyznaczanie dyfuzyjności cieplnej metodą termofalową.....	47
3.3. Stanowisko pomiarowe	48
4. Badania eksperymentalne.....	51
4.1. Wyniki dla kryształów YAG	53
4.2. Wyniki dla kryształów YVO ₄	55
4.3. Wyniki dla kryształów GdCOB	57
5. Analiza wyników eksperymentalnych	60
5.1. Analiza względnych zmian dyfuzyjności cieplnej monokryształów YAG, YVO ₄ i GdCOB.....	61
5.1.1. Wpływ temperatury na dyfuzyjność cieplną monokryształów	61
5.1.2. Wpływ domieszkowania w zależności od temperatury na dyfuzyjność cieplną monokryształów	62
5.1.3. Wpływ domieszkowania i temperatury na anizotropię cieplną monokryształów..	65
5.2. Model Debye'a przewodnictwa cieplnego.....	67
5.2.1. Dopasowania modelu Debye'a do wyników eksperymentalnych otrzymanych dla monokryształów YAG.....	69

5.2.2. Dopasowania modelu Debye'a do wyników eksperymentalnych otrzymanych dla monokryształów YVO_4	72
5.2.3. Dopasowania modelu Debye'a do wyników eksperymentalnych otrzymanych dla monokryształów $GdCOB$	74
5.3. Wnioski końcowe	78
6. Podsumowanie	79
Dodatek	81
Pomiary dla kryształów YAG.....	81
Pomiary dla kryształów YVO_4	86
Pomiary dla kryształów $GdCOB$	94
Literatura	103
Spis rysunków	110
Spis tabel	114

Streszczenie

Celem niniejszej pracy zatytułowanej „*Wpływ domieszkowania na zależności temperaturowe dyfuzyjności cieplnej monokryształów YAG, YVO₄ i GdCOB*” było wyznaczenie dyfuzyjności cieplnej kryształów YAG, YVO₄ i GdCOB w funkcji temperatury oraz zbadanie wpływu domieszkowania na charakter tej zależności. Do zrealizowania celu potrzebne było stworzenie nowego stanowiska pomiarowego do wyznaczania temperaturowej zależności dyfuzyjności cieplnej próbek przezroczystych. Przedmiotem badań były monokryształy należące do trzech układów krystalograficznych: granatu itrowo – glinowego (YAG) reprezentujące układ regularny, ortowanadianu itru (YVO₄) należące do układu tetragonalnego i oksyboranu gadolinowo wapniowego (GdCOB) krystalizujące w układzie jednoskośnym. Kryształy były domieszkowane jonami wapnia, jonami pierwiastków ziem rzadkich takich jak iterb, neodym, tul oraz jonami wanadu będącego metalem przejściowym. W pracy analizowano zarówno mechanizmy wpływu domieszek jak i temperatury w zakresie od 30 °C do 300 °C na dyfuzyjność cieplną uwzględniając anizotropię właściwości cieplnych badanych próbek.

Otrzymane wyniki potwierdziły, że wpływ domieszek na dyfuzyjność cieplną badanych materiałów silnie zależy od temperatury. We wszystkich kryształach wzrost temperatury od 30 °C do 300 °C powoduje spadek dyfuzyjności cieplnej, przy czym największe zmiany zaobserwowano dla czystych monokryształów. Wprowadzenie jonów domieszki do sieci krystalicznej prowadzi do znaczącego zmniejszenia dyfuzyjności cieplnej w obszarze niższych temperatur w porównaniu do czystych kryształów. Wpływ domieszki staje się jednak mniej zauważalny wraz z rosnącą temperaturą, a w przypadku słabo domieszkowanych kryształów zaniedbywalny w wyższych temperaturach. Uzyskane temperaturowe zależności dyfuzyjności cieplnej dla czystych i domieszkowanych monokryształów zinterpretowano na podstawie teorii fononowego przewodnictwa cieplnego ciał stałych Debye'a. Założono, że spadek dyfuzyjności cieplnej wraz z temperaturą i rosnącą koncentracją domieszki jest spowodowany skróceniem średniej drogi swobodnej fononów, wynikającym z rozpraszania fonon-fonon i rozpraszania fononów na defektach. Jony domieszek tworząc dodatkowe centra rozproszeniowe fononów wpływają na spadek dyfuzyjności cieplnej w domieszkowanych kryształach w porównaniu do czystych. Jednocześnie rosnąca temperatura obniża także dyfuzyjność cieplną poprzez wzrost częstotliwości rozpraszania fonon-fonon. Mechanizm ten w wyższych temperaturach zaczyna przeważać nad mechanizmem rozpraszania fononów na domieszkach, co widoczne jest w zmierzonych zależnościach dyfuzyjności cieplnej od temperatury dla domieszkowanych kryształów.

Wszystkie cele i zadania postawione w pracy zostały zrealizowane, a wyniki przedstawione na konferencjach i opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym.

Abstract

The aim of this thesis entitled "*Influence of doping on thermal diffusivity dependence on temperature of single crystals of YAG, YVO₄ i GdCOB*" was to determine the thermal diffusivity of YAG, YVO₄, and GdCOB single crystals as a function of temperature, and to investigate an influence of dopants on these dependencies. To realize this purpose new experimental setup for the determination of thermal diffusivity dependence on temperature of transparent samples was built. The study was carried out for crystals which belong to different crystal systems: the yttrium aluminum garnet (YAG) having cubic structure, yttrium orthovanadate (YVO₄) of tetragonal structure and gadolinium calcium oxoborate (GdCOB) crystallizing in the monoclinic structure. The crystals were doped with calcium ions, rare earth ions such as ytterbium, neodymium, thulium, and transition metal vanadium. The influence of doping and temperature in range from 30 °C to 300 °C on the thermal diffusivity was analyzed. An anisotropy of thermal conductivity of investigated samples was also taken into account.

Obtained results confirmed, that the influence of doping on the thermal diffusivity of investigated materials strongly depends on temperature. The thermal diffusivity of all investigated samples decreases with increasing of sample temperature from 30 °C to 300 °C, but the drop in the thermal diffusivity is the highest for pure single crystals. The introduction of dopant ions into a crystal lattice leads to a significant reduction in the thermal diffusivity at lower temperatures in comparison with pure crystals. However, the influence of dopants becomes less pronounced with increasing temperature, and in the case of weakly doped crystals it becomes negligible at higher temperatures. The interpretation of obtained thermal diffusivity dependence on temperature for pure and doped single crystals was based on the Debye model of lattice thermal conductivity of solids. It was assumed that the decrease in thermal diffusivity with temperature and increasing concentration of impurities is caused by shortening of the phonons mean free path due to phonon-phonon and phonon-point defect scatterings. Dopant ions create additional phonon scattering centers which cause a drop of thermal diffusivity of doped crystals in comparison with pure ones. At the same time an increase of crystal temperature lowers the thermal diffusivity because of increasing frequency of phonon-phonon scattering. This mechanism at higher temperatures prevails on phonon scattering on dopants, what is evident in the measured thermal diffusivity dependency on temperature for the doped crystals.

All the aims and scopes of this thesis have been completed, the results presented at conferences, and published in international journals.

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów

a, b, c – boki komórki elementarnej (parametry sieciowe)

A – amplituda fali termicznej

c_{ij} – stałe sprężyste

c_W – ciepło właściwe

C – ciepło właściwe jednostki objętości

d – grubość próbki

f – częstotliwość modulacji

\hbar – zredukowana stała Plancka

k – liczba falowa

k_B – stała Boltzmanna

M – średnia masa pojedynczego atomu w kryształach

n – współczynnik załamania światła

n_i – współczynnik załamania światła w kierunku i -tej osi

q – gęstość wewnętrznych źródeł ciepła

t – czas

Δt – opóźnienie czasowe fali termicznej

T – temperatura

T_0 – średnia temperatura w chwili początkowej

$T(x, t)$ – jednowymiarowe pole temperatury

u – prędkość fononów

V_0 – objętość komórki elementarnej

x, y, z – współrzędne w układzie kartezjańskim

X, Y, Z – osie indykatrysy optycznej

α – dyfuzyjność cieplna
 γ – stała Grueneisena
 Γ – parametr rozpraszania fononów na defektach punktowych
 θ – kąt między osią Z i a
 θ_D – temperatura Debye’a
 θ_0 – amplituda zaburzenia pola temperatury
 $\theta(x, t)$ – zaburzenie pola temperatury
 κ – współczynnik przewodnictwa cieplnego
 Λ – średnia droga swobodna fononów
 μ – termiczna droga dyfuzji
 ρ – gęstość
 τ – efektywny czas relaksacji
 τ_p – czas relaksacji charakteryzujący rozpraszanie fononów na defektach punktowych
 τ_u – czas relaksacji charakteryzujący rozpraszanie fononów typu *umklapp*
 Φ – kąt między osią X i c
 Φ_0 – stała
 $\Delta \Phi$ – przesunięcie fazowe fali termicznej
 ω – częstość zaburzenia pola temperatury

Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój techniki laserowej począwszy od lat 60-tych ubiegłego stulecia umożliwił zastosowanie promieniowania laserowego w wielu dziedzinach przemysłu, w wojsku, medycynie oraz w nauce. Spośród szerokiego wyboru laserów różniących się rodzajem ośrodka i charakterem wymuszenia akcji laserowej szczególnym zainteresowaniem cieszą się lasery jonowe na ciele stałym.

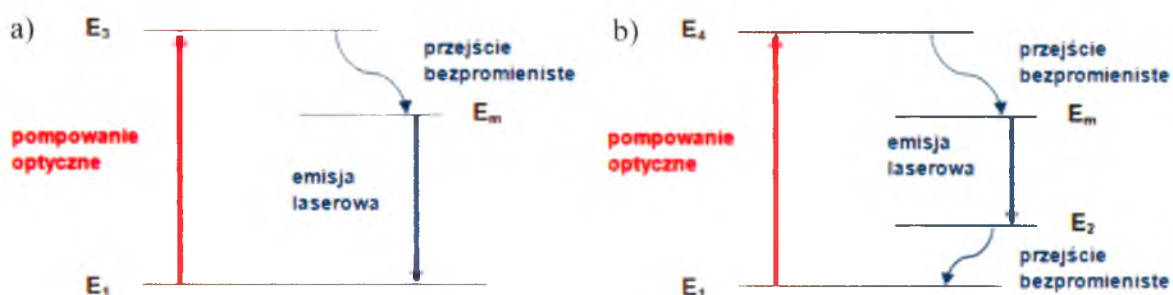
Lasery na ciele stałym wyróżnia wysoka wydajność, możliwość otrzymania wiązki promieniowania o wysokiej energii przy pompowaniu szeroko dostępnymi diodami laserowymi, a przy tym niskie koszty eksploatacji. Emitują promieniowanie z zakresu światła widzialnego i podczerwieni. Lasery na ciele stałym pracujące w trybie ciągłym uzyskują wysoką średnią moc promieniowania, w impulsowym – wysoką częstotliwość powtórzeń, a z pasywną modulacją dobroci rezonatora – wysoką energię impulsu o bardzo dużej mocy szczytowej. Dodatkowo, stosując odpowiedni ośrodek aktywny, mogą być przestrajalne w szerokim zakresie widmowym. Lasery na ciele stałym pompowane diodami laserowymi i posiadające nieliniowy ośrodek laserujący są źródłem promieniowania ultrafioletowego. Te zalety sprawiają, że lasery na ciele stałym znajdują zastosowanie w nauce i technice, chirurgii, komunikacji podwodnej, w systemie detekcji zanieczyszczeń i w optoelektronice [1-11].

W laserach jonowych na ciele stałym ośrodkami czynnymi optycznie są kryształy zawierające aktywne jony. Warunkiem koniecznym zaistnienia akcji laserowej w ośrodku jest zapewnienie inwersji obsadzeń stanów energetycznych. W przypadku laserów na ciele stałym jest to realizowane poprzez pompowanie optyczne, czyli oświetlenie monokryształu wiązką światła innego lasera, lampy błyskowej lub diody laserowej. Czyste monokryształy słabo pochłaniają promieniowanie pompujące, dlatego domieszkuje się je aktywnymi jonami. Uzyskuje się w ten sposób korzystną strukturę energetyczną zwiększającą wydajność pompowania. Aktywne jony ziem rzadkich lub metali przejściowych wbudowują się w sieć kryształu tworząc najczęściej trójpoziomowe i czteropoziomowe układy energetyczne w ośrodkach laserujących (rys. 1).

Jony chromu Cr^{3+} w rubinie posiadają trójpoziomową strukturę elektronowych poziomów energetycznych. W tej strukturze elektrony pochłaniające promieniowanie pompujące są przenoszone do stanu wzbudzonego z poziomu podstawowego, który jest jednocześnie dolnym stanem. Elektrony ze stanu wzbudzonego szybko przeskakują bez emisji fotonu do niższego stanu - metastabilnego, na którym czas ich przebywania jest wystarczająco długi, by zapobiec emisji spontanicznej. Wtedy dopiero foton z pompowania optycznego może wyzwolić emisję wielu fotonów naraz o tej samej częstotliwości i fazie. Elektrony po wyemitowaniu fotonu powracają do stanu podstawowego. Aby mogła zaistnieć inwersja obsadzeń, co najmniej połowa jonów chromu musi być przeniesiona do stanu wzbudzonego.

Taki warunek wymusza zastosowania dużych mocy promieniowania pompującego. Do akcji laserowej potrzebna jest wtedy także duża gęstość fotonów w ośrodku.

Struktura stanów energetycznych jonów neodymu Nd^{3+} jest przykładem czteropoziomowego układu energetycznego. Elektrony absorbując fotony wzbudzone są do wyższych stanów, po czym szybko przechodzą do stanu metastabilnego. Przy emisji laserowej nie powracają jednak bezpośrednio do stanu podstawowego, jak w przypadku elektronów w jonach chromu, tylko do stanu pośredniego o energii wyższej. Dopiero ze stanu pośredniego spadają do poziomu podstawowego. Oznacza to, że aby uzyskać inwersję obsadzeń nie trzeba opróżniać poziomu podstawowego. Trzeba tylko zapewnić, aby więcej atomów znajdowało się w stanie metastabilnym niż w pośrednim. Dlatego też materiały o czteropoziomowej strukturze energetycznej mają większą efektywność pompowania i niższe wartości progowe wzbudzenia akcji laserowej [12].



Rys. 1. Trójpoziomowy a) i czteropoziomowy b) układ energetyczny. Poziomy energetyczne: podstawowy E_1 , pośredni E_2 , metastabilny E_m , wzbudzone w wyniku pompowania optycznego E_3 i E_4 .

Quasi-trójpoziomową strukturę energetyczną posiadają wszystkie kryształy domieszkowane jonami iterbu Yb^{3+} . Taką strukturę charakteryzuje sytuacja, w której stan pośredni znajduje się bardzo blisko stanu podstawowego, co sprzyja cieplnemu obsadzeniu tego poziomu podwyższając próg wzbudzenia akcji laserowej. Mimo potrzeby zwiększenia gęstości mocy promieniowania pompującego, układ energetyczny, jaki posiadają jony iterbu, ma liczne zalety w porównaniu do struktury energetycznej jonów neodymu. Metastabilny poziom laserowy jonu Yb^{3+} jest wzbudzany bezpośrednio. Dodatkowo w wyniku długiego czasu życia tego poziomu możliwa jest generacja impulsów o relatywnie wysokiej mocy szczytowej [13].

Wprowadzenie aktywnych jonów do czystych monokryształów w celu stworzenia korzystnej struktury energetycznej ośrodka laserującego narzuca na wybór materiałów pod domieszkowanie istotne wymagania. Struktura krystaliczna monokryształu powinna przede wszystkim umożliwiać wprowadzenie atomów domieszki. Promienie jonowe aktywatorów powinny być porównywalne z promieniami jonów macierzystych, które te domieszki zastępują. Im większa zgodność promieni, tym większe stężenie domieszki można wprowadzić do materiału nie powodując zniekształcenia jego struktury ani defektów optycznych. Kryształy muszą posiadać także odpowiednie właściwości mechaniczne i optyczne.

Warunki te spełniają monokryształy granatu itrowo – glinowego (YAG – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [14, 15], ortowanadianu itru (YVO_4) [16, 17] oraz oksyboranu gadolinowo wapniowego (GdCOB – $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$) [18, 19]. Domieszkowane w różnym stopniu jonami ziem

rzadkich (Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}) lub metali (Cr^{3+} , Cr^{4+} , Ti^{3+} , V^{3+}) stały się szczególnie popularne i szeroko wykorzystywane jako ośrodki laserujące w systemach laserowych na ciele stałym i w optyce nieliniowej.

Jednym z najbardziej powszechnie używanych materiałów laserujących jest monokryształ YAG domieszkowany neodymem. Kryształy Nd:YAG pracują w trybie ciągłym bądź impulsowym. Emitują promieniowanie o długości fali 1064 nm. Zaletą monokryształów Nd:YAG jak i innych domieszkowanych jonami Nd^{3+} jest ich widmo absorpcyjne, którego maksimum przypada na długość fali 808 nm [20] emitowaną przez diody laserowe.

Konkurencyjnym materiałem w stosunku do klasycznego już materiału laserującego Nd:YAG, okazał się kryształ YAG domieszkowany jonami iterbu Yb^{3+} emitujący promieniowanie o długości fali 1029 nm [21]. Dzięki bardzo prostej, bo składającej się z dwóch poziomów strukturze elektronowej, jony iterbu posiadają liczne cechy, które czynią materiały laserujące domieszkowane nimi bardziej atrakcyjnymi od tych domieszkowanych jonami neodymu. Z układu poziomów energetycznych jonu Yb^{3+} w kryształ YAG wynika, że długość fali promieniowania pompującego λ_p jest bliższa długości fali promieniowania wyemitowanego λ_g ($\lambda_p/\lambda_g = 0,91$) niż dla jonu neodymu ($\lambda_p/\lambda_g = 0,76$) [22]. Niewielka różnica pomiędzy energią pompowania, a energią emitowaną powoduje mniejsze obciążenie cieplne kryształu. Pasma absorpcji w kryształ Yb:YAG jest pięciokrotnie szersze niż w kryształ Nd:YAG. Czas życia metastabilnego poziomu laserowego jest długi i wynosi $\sim 1,3$ ms, co umożliwia generację impulsów o stosunkowo wysokiej mocy szczytowej. Dodatkowo dzięki porównywalnemu promieniowi jonowemu iterbu i itru uzyskuje się wysoki poziom domieszkowania kryształu YAG. To wszystko sprawia, że monokryształy Yb:YAG znajdują zastosowanie w mikrolaserach pompowanych diodowo [23].

Kryształy YAG domieszkowane jonami chromu Cr^{4+} wykorzystuje się w monolitycznych mikrolaserach z pasywną modulacją dobroci rezonatora. Modulacja w tym materiale jest możliwa dzięki występowaniu zjawiska nieliniowej zależności absorpcji od natężenia promieniowania padającego. Taki modulator można połączyć z innym ośrodkiem czynnym optycznie pompowanym diodami laserowymi, np. Nd:YAG, tworząc zintegrowaną konstrukcję mikrolasera [22].

Dzięki obecności jonów V^{3+} w kryształ YAG otrzymuje się materiał o nieliniowej absorpcji promieniowania, wykorzystywany w pasywnych modulatorach dobroci laserów generujących nanosekundowe impulsy o długościach fali z zakresu $1,0 \mu\text{m} - 1,5 \mu\text{m}$ [24].

Kryształy ortowanadianu itru domieszkowane neodymem okazały się także interesującymi materiałami wykorzystywanymi jako ośrodki czynne optycznie w systemach laserowych wysokiej mocy i w wysoko wydajnych mikrolaserach pompowanych diodami [25]. Lasery na kryształach Nd:YVO₄ emitują promieniowanie z zakresu podczerwieni o długościach fal 1064 nm i 1340 nm. Cechuje je szersze pasmo absorpcji niż w laserach na kryształach Nd:YAG (20 nm wokół pików 809 nm) [26], co oznacza, że w systemach laserowych mogą być zastosowane mniejsze rozmiary kryształu. Z kolei ortowanadian itru aktywowany iterbem posiada wysoki próg zniszczenia cieplnego lasera co sprawia, że jest odpowiednim materiałem w systemach o dużej mocy pompowania [9]. Lasery Yb:YVO₄ emitują promieniowanie podczerwone o długości fali 1020 nm przy szerokości linii emisyjnej wynoszącej 40 nm, która jest znacznie większa jak w przypadku Yb:YAG (9 nm) [13].

W celu zwiększenia wydajności absorpcji promieniowania pompującego i obniżenia progu akcji laserowej domieszkuje się kryształ YVO_4 jednocześnie talem i iterbem. Jony Yb^{3+} mogą działać jako jony buforowe, absorbujące światło pompujące i przekazujące energię jonom Tm^{3+} . Widmo absorpcji $Yb:Tm:YVO_4$ w temperaturze pokojowej obejmuje zakres od 350 nm do 2000 nm. Pompując kryształ $Yb:Tm:YVO_4$ światłem diody laserowej o długości 808 nm zaobserwowano niebieski pik emisyjny w okolicy 480 nm na skutek konwersji wzbudzenia [27].

Rosnące zapotrzebowanie na coraz bardziej kompaktowe i wydajne lasery z rozszerzonym zakresem widmowym obejmującym rejon światła widzialnego spowodowało poszukiwanie nowych materiałów nieliniowych optycznie. W 1998 roku po raz pierwszy uzyskano promieniowanie podczerwone z nieliniowego optycznie oksyboranu gadolinowo wapniowego domieszkowanego iterbem i pompowanego diodą $InGaAs$ [28]. Natomiast ten sam materiał domieszkowany neodymem i pompowany laserem $Ti:Al_2O_3$ mógł już emitować światło zielone (530 nm) i niebieskie (465 nm) dzięki występującym w nim zjawisku generacji drugiej harmonicznej i generacji częstości sumacyjnej [29]. Kryształy $Nd:GdCOB$ posiadają niski próg zaistnienia akcji laserowej, przez co są dobrymi materiałami w systemach laserowych niskiej mocy pracujących w trybie ciągłym, ale także odpowiednimi w systemach laserowych dużej mocy pracujących w trybie impulsowym. Poprzez dodatkowe domieszkowanie tych monokryształów jonami chromu Cr^{3+} można zwiększyć wydajność konwersji optycznej [30].

Z przeprowadzonych badań literaturowych pod kątem zastosowania monokryształów YAG, YVO_4 i $GdCOB$ domieszkowanych jonami ziem rzadkich i metali wynika, że są to materiały bardzo rozpowszechnione w technice laserowej i optyce nieliniowej. Możliwość modyfikowania i ulepszania ich właściwości fizycznych, laserujących i spektralnych przez wprowadzanie domieszek decyduje o ich atrakcyjności.

Jednakże przy projektowaniu laserów dużej mocy istotne jest, że wprowadzenie nawet niewielkiej ilości domieszki do struktury krystalicznej wpływa na pogorszenie właściwości cieplnych materiału. Współczynnik przewodnictwa cieplnego i dyfuzyjność cieplna to te wielkości, które w pierwszej kolejności reagują na defekty sieci krystalicznej, jakimi są umieszczone w niej atomy obce. Atomy domieszki tworzą dodatkowe centra rozproszeniowe fononów i w efekcie skracają ich średnią drogę swobodną, przez co przewodnictwo cieplne maleje. Tymczasem o przydatności danego kryształu do pracy w systemach laserowych dużej mocy decydują w znacznej mierze jego właściwości cieplne takie jak: współczynnik przewodnictwa cieplnego, dyfuzyjność cieplna, ciepło właściwe i współczynnik rozszerzalności cieplnej. Uwzględnienie tych parametrów przy konstrukcji urządzeń pracujących w wysokich temperaturach jest kluczowe ze względu na konieczność efektywnego odprowadzania ciepła z układu.

Kryształ, będący ośrodkiem czynnym podczas pompowania optycznego w celu wywołania akcji laserowej, pochłania promieniowanie i nagrzewa się. Zbyt małe przewodnictwo cieplne ośrodka czynnego uniemożliwia skuteczne odprowadzanie ciepła podczas pracy lasera, co może doprowadzić do przegrzewania się urządzenia. Obciążenie cieplne kryształu determinuje i ogranicza wydajność lasera oraz maksymalną moc wyjściową. Gradient temperatury spowodowany przez absorpcję promieniowania w ośrodku laserującym

prowadzi do wielu szkodliwych efektów. Między innymi są to: naprężenia cieplne, powstawanie soczewki cieplnej na skutek gradientu współczynnika załamania światła w kryształach, wymuszona dwójłomność i skracanie czasu życia stanu metastabilnego. Te oraz inne efekty termo-optyczne wpływają na stabilność pracy lasera i pogarszają jakość optyczną wiązki promieniowania. W krytycznym przypadku, gdy następuje silny wzrost temperatury w materiale o niskim współczynniku przewodnictwa cieplnego, może dojść do wygaszenia akcji laserowej lub pęknięcia kryształu z powodu indukowanych cieplnie naprężeń [31].

Z pojęciem progu zniszczenia lasera wiąże się wielkość ciepła właściwego. Warunkuje ona zdolność do absorbowania większej ilości energii podczas pompowania optycznego przy akceptowalnych zmianach temperatury i umożliwia generowanie impulsów promieniowania o bardzo dużej mocy szczytowej. Im większe ciepło właściwe kryształu, tym wyższy próg na jego zniszczenie.

Ponadto, jeżeli kryształ posiada duży stopień anizotropii współczynnika rozszerzalności cieplnej i małe ciepło właściwe może łatwo ulec pęknięciu podczas wzrostu [32].

Reasumując, problem odprowadzania ciepła z ośrodków laserujących jest ważny. Rodzaj i koncentracja domieszki musi być starannie dobierana przy tworzeniu materiału na ośrodek czynny optycznie, aby nie pogorszyć znacząco jego przewodnictwa cieplnego. Jednocześnie trzeba wziąć pod uwagę, że współczynnik przewodnictwa cieplnego i dyfuzyjność cieplna zmieniają się wraz z temperaturą.

Z przeglądu literatury wynika, że domieszkowane monokryształy YAG, YVO₄ i GdCOB głównie badane są pod kątem technologii ich wytwarzania i właściwości optycznych. Kryształy te ze względu na ich zastosowanie w systemach laserowych na ciele stałym, pracują w wysokich temperaturach. Tymczasem niewiele prac jest poświęconych wyznaczaniu właściwości cieplnych tych materiałów uwzględniając wpływ temperatury i domieszkowania.

W szczególności kluczowe jest wyznaczenie dyfuzyjności cieplnej w funkcji temperatury przy równoczesnym określeniu wpływu domieszkowania na tę zależność. Biorąc pod uwagę, że wraz ze wzrostem temperatury efektywność rozpraszania fononów na fononach rośnie, istotne jest zbadanie, czy oddziaływanie domieszki na dyfuzyjność cieplną może być pomijalne w wysokich temperaturach. Ważne jest także zrozumienie, jak struktura krystaliczna materiału i jej defekty wpływają na procesy transportu ciepła w różnych temperaturach.

Niniejsza praca doktorska ma na celu wyznaczenie temperaturowych charakterystyk dyfuzyjności cieplnej dla czystych i domieszkowanych kryształów YAG, YVO₄ i GdCOB. Pozwoli to na analizę wyżej wymienionych problemów, a otrzymane wyniki będą ważnym uzupełnieniem wiedzy na temat właściwości cieplnych opisanych materiałów.

Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy jest wyznaczenie zależności dyfuzyjności cieplnej od temperatury dla monokryształów granatu itrowo – glinowego (YAG), ortowanadianu itru (YVO_4) i oksyboranu gadolinowo wapniowego (GdCOB) oraz analiza wpływu domieszkowania na charakter tej zależności. Przebadano czyste monokryształy oraz monokryształy domieszkowane, o różnym rodzaju i koncentracji domieszek.

Zakres przeprowadzonych prac obejmował:

- stworzenie oryginalnego stanowiska pomiarowego do wyznaczania temperaturowej zależności dyfuzyjności cieplnej dla materiałów przezroczystych,
- pomiary dyfuzyjności cieplnej monokryształów YAG domieszkowanych jonami iterbu (3 at% i 25 at%) i wanadu (0,8 at% i 2,1 at%) w zakresie temperatur 34 °C – 300 °C,
- pomiary dyfuzyjności cieplnej monokryształów YVO_4 domieszkowanych jonami neodymu (1 at% i 2 at%) oraz jonami tulu (5 at%) i wapnia (0,4 at%) w przedziale temperatur 31 °C – 300 °C,
- pomiary dyfuzyjności cieplnej monokryształów GdCOB domieszkowanych jonami neodymu (4 at%) i jonami iterbu (7 at%) w zakresie temperatur 40 °C – 300 °C,
- analizę wpływu domieszkowania (rodzaju i koncentracji domieszek) na temperaturową zależność dyfuzyjności cieplnej z uwzględnieniem anizotropii cieplnej badanych próbek,
- zaproponowanie modelu fizycznego obejmującego mechanizmy prowadzące do zmian dyfuzyjności cieplnej pod wpływem temperatury i domieszkowania.

Wyniki badań przedstawiono w kolejnych rozdziałach pracy. Pierwszy rozdział poświęcony jest charakterystyce właściwości fizycznych badanych materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości cieplnych, będących przedmiotem pracy. W drugim rozdziale został zaprezentowany materiał badawczy. Szczegółowy opis stanowiska do pomiaru dyfuzyjności cieplnej metodą termofalową z detekcją wykorzystującą zjawisko mirażu oraz samej metody pomiarowej znajduje się w rozdziale trzecim. Wyniki badań eksperymentalnych zostały pokazane w rozdziale czwartym. Rozdział piąty obejmuje analizę otrzymanych temperaturowych zależności dyfuzyjności cieplnej pod kątem wpływu domieszkowania i wnioski. W tej części zinterpretowano i dopasowano wyniki w oparciu o model Debye'a fononowego przewodnictwa cieplnego uwzględniający mechanizmy rozpraszania fononów na fononach oraz na defektach punktowych.

Ostatnia część pracy stanowi podsumowanie uzyskanych rezultatów.

1. Struktura krystaliczna i charakterystyka właściwości fizycznych monokryształów YAG, YVO₄ i GdCOB

W niniejszym rozdziale zostały opisane podstawowe właściwości strukturalne i fizyczne czystych i domieszkowanych monokryształów YAG, YVO₄ i GdCOB. W każdym podrozdziale dotyczącym kolejno wymienionych kryształów scharakteryzowano układ krystalograficzny, do którego należą oraz grupę przestrzenną i klasę symetrii każdego z nich. Przedstawiono budowę komórek elementarnych oraz wyjaśniono ułożenie poszczególnych w nich atomów.

Następnie zostały omówione właściwości fizyczne czystych monokryształów, a w dalszej części kryształów domieszkowanych. W badaniach literaturowych szczególną uwagę poświęcono właściwościom cieplnym, niezwykle istotnym dla materiałów będących ośrodkami czynnymi w systemach laserowych dużej mocy. Skupiono się na wpływie temperatury i koncentracji wprowadzanej domieszki na współczynnik przewodnictwa cieplnego, dyfuzyjność cieplną, ciepło właściwe i rozszerzalność cieplną.

W teorii kinetyczno–molekularnej gazów współczynnik przewodnictwa cieplnego κ można powiązać z prędkością u i średnią drogą swobodną cząstki między zderzeniami Λ

$$\kappa = \frac{1}{3} C u \Lambda, \quad (1)$$

gdzie $C = c_w \cdot \rho$ jest ciepłem właściwym jednostki objętości, ρ gęstością materiału, a c_w ciepłem właściwym. Powyższy wzór jest także stosowany do opisu przewodnictwa cieplnego dielektryków, od kiedy Debye'a po raz pierwszy przyjął C jako pojemność cieplną fononów, a za u i Λ ich prędkość i średnią drogę swobodną [33]. Uwzględniając związek współczynnika przewodnictwa cieplnego z dyfuzyjnością cieplną

$$\kappa = \alpha \rho c_w \quad (2)$$

dyfuzyjność cieplną można opisać wzorem

$$\alpha = \frac{1}{3} u \Lambda. \quad (3)$$

Dlatego w analizie literatury przedstawiono także wyniki badań dotyczących wpływu domieszki na średnią drogę swobodną i prędkość fononów. Rezultaty tych prac są ważne dla zrozumienia wpływu domieszkowania na temperaturowe zależności dyfuzyjności cieplnej kryształów, co jest tematem niniejszej pracy doktorskiej.


Każdy podrozdział kończy się krytyczną analizą opublikowanych danych o wartościach dyfuzyjności cieplnej i współczynnika przewodnictwa cieplnego monokryształów YAG, YVO₄ i GdCOB.

1.1. Granat itrowo – glinowy

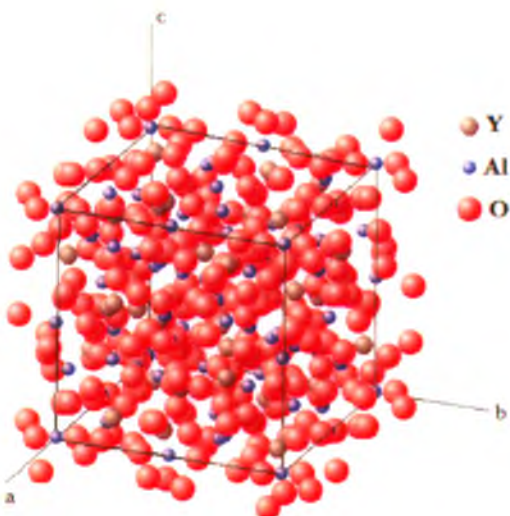
Właściwości strukturalne

Granat itrowo – glinowy $Y_3Al_5O_{12}$ krystalizuje w układzie regularnym centrowanym przestrzennie w strukturze granatu. Podstawowe informacje dotyczące struktury monokryształu znajdują się w tabeli 1. Komórkę elementarną przedstawia rys. 2.

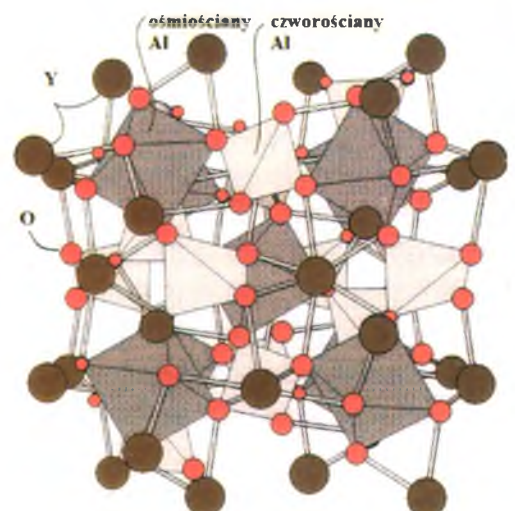
Tabela 1. Podstawowe informacje dotyczące struktury kryształu YAG [15].

YAG - $Y_3Al_5O_{12}$	
Układ krystalograficzny	Regularny centrowany przestrzennie 
Grupa przestrzenna	$I a\bar{3}d$
Klasa symetrii	$m\bar{3}m$
Stała sieci	$a = 12,008 \text{ \AA}$
Liczba cząsteczek w komórce elementarnej	8
Liczba atomów w komórce elementarnej	160

Ogólny wzór chemiczny opisujący kryształ granatu itrowo - glinowego ma postać $\{Y_3\}[Al_2](Al_3)O_{12}$, gdzie $\{\}$, $[\]$ i $()$ oznaczają odpowiednio koordynację dwunastościenną, ośmiościenną i czworościenną [35]. Struktura krystaliczna YAG jest utworzona przez przestrzenną sieć jonów tlenu, które znajdują się w wierzchołkach ośmiościanów i czworościanów utworzonych przez atomy glinu. Każdy z tych ośmiościanów połączony jest przez swoje wierzchołki z sześcioma czworościanami. Tak zbudowana sieć tworzy dwunastościenne wnęki zajmowane przez atomy itru (rys. 3) [36].



Rys. 2. Komórka elementarna kryształu YAG [34].



Rys. 3. Centra w komórce YAG [36].

Granat itrowo – glinowy ze względu na strukturę, w której krystalizuje, charakteryzuje się najwyższym stopniem symetrii spośród kryształów badanych w pracy. Posiada on trzy osie symetrii czterokrotnej pokrywające się z głównymi kierunkami krystalograficznymi: osią a [100], osią b [010] oraz osią c [001], kombinację osi symetrii występującą w regularnym ośmiościanie oraz dziewięć płaszczyzn symetrii.

Kationy tworzące centra dwunastościenne, ośmiościenne i czworościenne mogą być zastępowane przez inne potrójnie zjonizowane atomy pierwiastków ziem rzadkich lub metali przejściowych. Przykładowo, jony iterbu Yb^{3+} zastępują w kryształach YAG jony itru Y^{3+} o koordynacji dwunastościennej. Porównywalne promienie jonowe iterbu i itru: $r_{\text{Yb}} = 0.868 \text{ \AA}$, $r_{\text{Y}} = 0.900 \text{ \AA}$ [37] umożliwiają wprowadzanie domieszki o wysokiej koncentracji prowadzącej nawet do całkowitego zastąpienia jonów macierzystych, która nie zniekształca znacząco struktury krystalicznej. Różnice w rozmiarach komórki elementarnej pomiędzy czystym monokryształem YAG, a czystym monokryształem YbAG wynoszą od 1 do 5% [38].

Potrójnie zjonizowane atomy wanadu V^{3+} mogą zastępować z kolei jony glinu w obydwu centrach ośmiościennych i czworościennych. Występujące w kryształach V:YAG pasma absorpcji odpowiadające długościom fal 430 nm i 600 nm są związane z wbudowaniem się domieszki w centra ośmiościenne. Natomiast jony V^{3+} o koordynacji czworościanu wykazują absorpcję z zakresu długości fal 720 - 900 nm i 900 - 1500 nm (z maksimum przypadającym dla fali o długości 825 nm i 1335 nm kolejno) [24]. Obecność większej koncentracji wanadu w centrach czworościennych lub ośmiościennych powoduje charakterystyczne zabarwienie kryształów V:YAG na kolor zielony bądź żółty. Koncentrację domieszek $\text{V}^{3+}_{\text{tetra}}$ i $\text{V}^{3+}_{\text{okta}}$ kontroluje się przez odpowiednią technologię i warunki wzrostu kryształu [39].

Czysty monokryształ granatu itrowo – glinowego stanowi matrycę, która jest optycznie neutralna w zakresie od ultrafioletu do dalekiej podczerwieni. Zatem efekty optyczne występujące w domieszkowanych kryształach YAG zależą od właściwości domieszek i sposobu wbudowywania się ich w sieć krystaliczną.

Właściwości fizyczne czystego i domieszkowane monokryształu YAG

Czysty i domieszkowany iterbem monokryształ YAG jest materiałem dobrze znanym i badanym już od lat 60-tych XX wieku. Kryształ YAG jest materiałem mechanicznie wytrzymałym, twardym, o bardzo dobrych właściwościach optycznych i cieplnych. Główne właściwości fizyczne zostały przedstawione w tabeli 2. Przewodność cieplna kryształów układu regularnego jest opisana przez tensor postaci [40]

$$\kappa_{ij} = \begin{bmatrix} \kappa & 0 & 0 \\ 0 & \kappa & 0 \\ 0 & 0 & \kappa \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

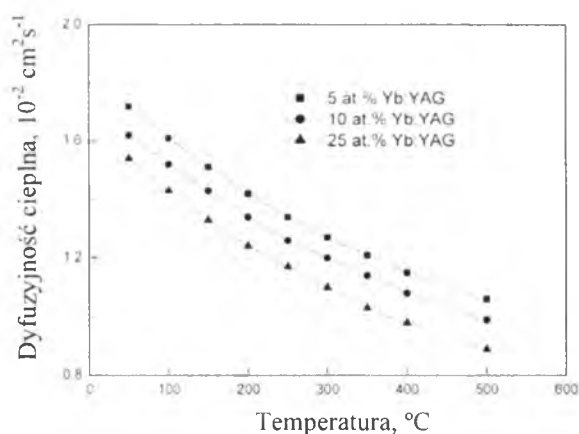
i jest w pełni scharakteryzowana przez podanie jednej wartości składowej κ bez względu na wybór osi, do której odnosimy tensor, ponieważ kryształ jest izotropowy cieplnie.

Tabela 2. Właściwości fizyczne monokryształu YAG [41].

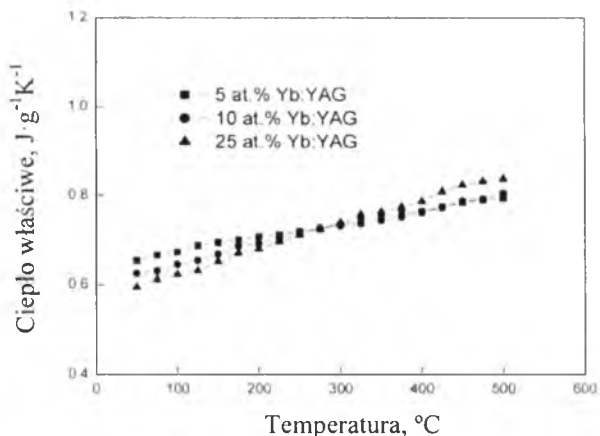
YAG	
Gęstość	4500 kg·m ⁻³
Twardość (w skali Mohsa)	8,5
Przedział transmisji	250 nm – 5000 nm
Współczynnik załamania światła	1,8245 (800 nm) 1,8197 (1000 nm) 1,8121 (1400 nm)
Ciepło właściwe (300 K)	620 J·kg ⁻¹ K ⁻¹
Współczynnik przewodnictwa cieplnego (300 K)	14 W·m ⁻¹ K ⁻¹
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (300 K)	7,3·10 ⁻⁶ K ⁻¹
Temperatura topnienia	1970 °C

Przeważająca liczba publikacji na temat kryształów YAG dotyczy metod ich optymalnej hodowli [4, 39, 42-45], właściwości strukturalnych [14-15, 35, 38, 46] i spektralnych [21, 39, 47-49]. W mniejszości znajdują się prace dotyczące właściwości cieplnych. Poniżej przedstawione są rezultaty badań literaturowych na temat zależności właściwości cieplnych od temperatury oraz koncentracji wprowadzanych domieszek.

Znaleziono prace dotyczące zależności dyfuzyjności cieplnej (rys. 4) i ciepła właściwego (rys. 5) od temperatury w zakresie od 50 °C – 500 °C dla kryształów YAG domieszkowanych iterbem o różnych koncentracjach [50]. Okazuje się, że dyfuzyjność cieplna maleje wraz ze wzrostem temperatury, przy czym w wyższych temperaturach zmiany dyfuzyjności cieplnej są coraz mniejsze. Dla próbki domieszkowanej koncentracją 5 at% Yb, dyfuzyjność cieplna w temperaturze 50 °C wynosi $1,72 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ i spada o 38% w temperaturze 500 °C do wartości $1,06 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dodatkowo, dyfuzyjność cieplna maleje także ze wzrostem koncentracji domieszki jonów iterbu. W temperaturze 50 °C dyfuzyjność cieplna dla 5 at%, 10 at% i 25 at% Yb przyjmuje wartości odpowiednio: $1,72 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $1,62 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ i $1,54 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Z wykresu przedstawionego na rys. 5 wynika, że wraz ze wzrostem temperatury ciepło właściwe każdej próbki rośnie. Zmiany temperatury od 50 °C do 500 °C najsilniej wpływają na ciepło właściwe kryształu z największą koncentracją domieszki. Co ciekawe, ciepła właściwe próbek domieszkowanych 5 at% Yb i 10 at% Yb powyżej 300 °C są praktycznie takie same.



Rys. 4. Temperaturowa zależność dyfuzyjności cieplnej dla kryształów Yb:YAG o różnych koncentracjach iterbu [50].

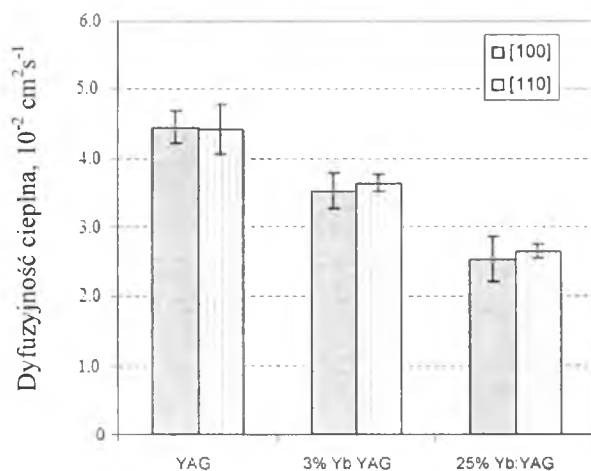


Rys. 5. Temperaturowa zależność ciepła właściwego dla kryształów Yb:YAG o różnych koncentracjach iterbu [50].

Autorzy artykułu wyznaczyli także współczynnik przewodnictwa cieplnego w oparciu o równanie (2) wykorzystując zmierzoną wcześniej dyfuzyjność cieplną, ciepło właściwe oraz dodatkowo gęstość kryształu YAG w funkcji koncentracji iterbu. Otrzymane wyniki pokazały, że współczynnik przewodnictwa cieplnego maleje ze wzrostem koncentracji domieszki oraz jednocześnie ze wzrostem temperatury w mierzonym zakresie. Kiedy koncentracja domieszki rośnie od 5 at% do 25 at% Yb, współczynnik przewodnictwa cieplnego maleje o 11% od wartości 5,23 do $4,64 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Choć otrzymane wartości współczynnika przewodnictwa cieplnego kryształów Yb:YAG różnią się między sobą w niższych temperaturach, to wraz ze wzrostem temperatury różnice te są coraz mniejsze, a w okolicy 500 °C, wszystkie próbki posiadają praktycznie taką samą wartość wynoszącą $4,0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

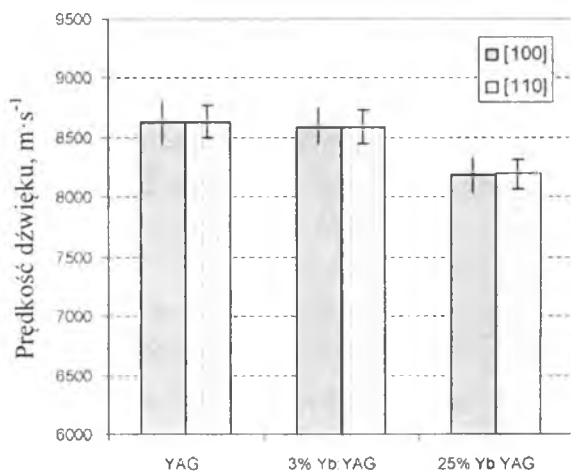
Fakt, że domieszki powodują pogorszenie się przewodnictwa cieplnego monokryształów YAG potwierdza także praca [51]. Na rys. 6 przedstawiona jest dyfuzyjność cieplna kryształów YAG dla różnych koncentracji domieszki iterbu zmierzona w temperaturze pokojowej. Wyniki otrzymane przez autorów artykułu potwierdzają,

że w kryształach YAG nie występuje anizotropia właściwości cieplnych. Dyfuzyjności cieplne wyznaczone wzdłuż kierunków [100] oraz [110] są w granicach niepewności pomiarowych takie same, natomiast różnią się widocznie ze względu na koncentrację domieszki Yb. Uśredniona po kierunkach dyfuzyjność cieplna dla czystego monokryształu YAG wynosi $4,44 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ i maleje o 19% do wartości $3,62 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ po wprowadzeniu 3 at% Yb, a w przypadku próbki domieszkowanej 25 at% Yb spada aż o 41% do wartości $2,64 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.



Rys. 6. Dyfuzyjność cieplna kryształów Yb:YAG dla różnych koncentracji domieszki iterbu w temperaturze pokojowej [51].

W tej samej pracy [51] został zbadany także wpływ domieszkowania na prędkość propagacji fali akustycznej w kryształach YAG (rys. 7).



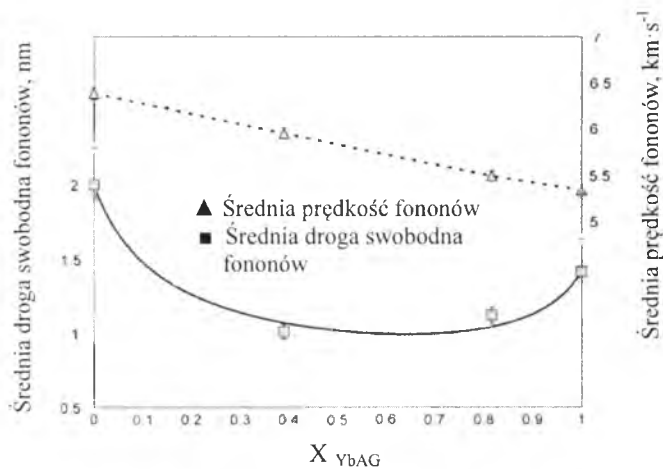
Rys. 7. Prędkość fali akustycznej w kryształach Yb:YAG dla różnych koncentracji iterbu [51].

Ze wzrostem koncentracji domieszki iterbu maleje prędkość dźwięku w kryształach YAG. Jednakże wpływ domieszki na prędkość fononów podłużnych nie jest tak silny jak w przypadku dyfuzyjności cieplnej. Otrzymane wartości prędkości fali akustycznej nie różnią

się ze względu na kierunek propagacji w kryształach i po uśrednieniu wynoszą: $8630(62) \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dla czystego YAG, $8560(60) \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dla 3 at% Yb:YAG oraz $8181(56) \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dla 25 at% Yb:YAG.

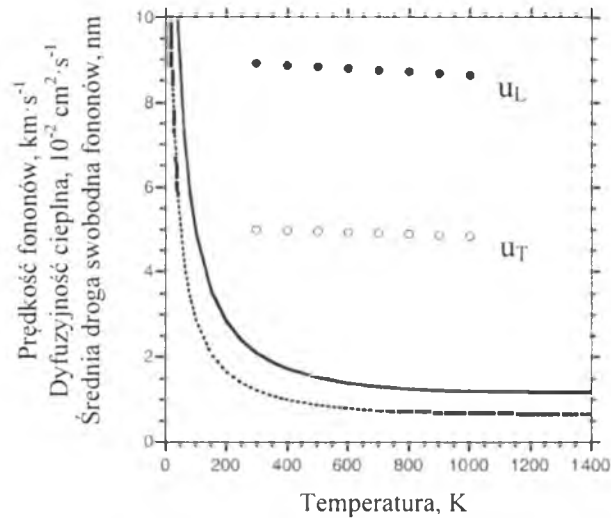
Porównując spowodowane wprowadzeniem domieszki zmiany dyfuzyjności cieplnej ze zmianami prędkości akustycznych w kryształach YAG można na podstawie wzoru (3) stwierdzić, że o zmniejszeniu dyfuzyjności cieplnej decyduje głównie skrócenie średniej drogi swobodnej fononów.

Na rys. 8 została przedstawiona zależność średniej drogi swobodnej i średniej prędkości fononów od koncentracji jonów iterbu w zakresie od 0% do 100% w monokryształach YAG [52]. Wykres ten potwierdza, że różnica w średniej prędkości jest znacznie mniejsza, niż różnica w średnich drogach swobodnych fononów pomiędzy dwoma próbkami YAG o różnych koncentracjach iterbu. Z wykresu na rys. 8 wynika, że średnia droga fononów w próbce 25 at% Yb:YAG zmalała o około 40%, a średnia prędkość fononów o około 6% w stosunku do czystego kryształu YAG. Zatem domieszki wprowadzane do sieci krystalicznej tworzą defekty w tej strukturze i w rezultacie skracają średnią drogę swobodną fononów.



Rys. 8. Zależność średniej drogi swobodnej i średniej prędkości fononów od koncentracji jonów iterbu [52].

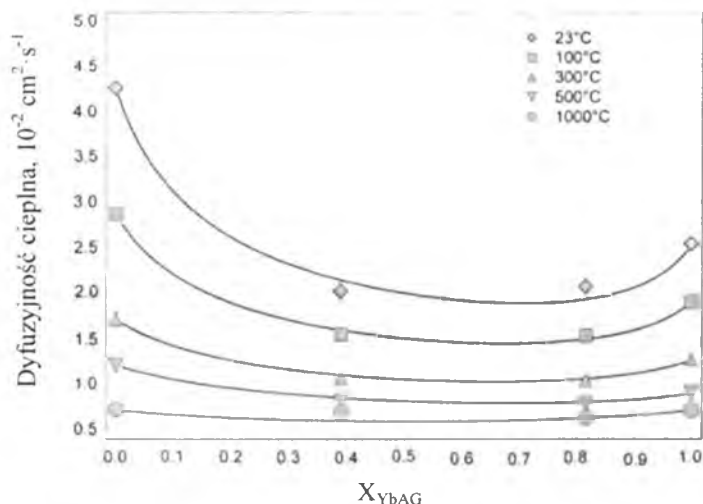
Z drugiej strony wzrost temperatury także przyczynia się do zmniejszenia tego parametru. W artykule [53] obliczono średnią drogę swobodną fononów w czystym kryształach należącym do rodziny granatów (piropu) - zatem posiadającym taką samą strukturę jak kryształ YAG - w funkcji temperatury, wyznaczając jego dyfuzyjność cieplną oraz poprzeczne i podłużne prędkości fononów (rys. 9). Prędkości fononów zmierzone w zakresie od 300 K do 1000 K zależą linowo od temperatury, jednakże zmiany te są niewielkie. Natomiast zachowanie średniej drogi swobodnej fononów i dyfuzyjności cieplnej w zakresie od temperatur kriogenicznych do temperatur topnienia granatów jest podobne. W bardzo wysokich temperaturach zarówno dyfuzyjność cieplna jak i średnia droga fononów osiąga wartość stałą. Średnia droga swobodna dąży asymptotycznie do wartości równej stałej sieci. Z kolei w niskich temperaturach średnia droga swobodna oraz dyfuzyjność cieplna gwałtownie rosną wraz ze zmniejszającą się temperaturą. W bardzo niskich temperaturach, bliskich zeru bezwzględnemu, średnią drogę swobodną fononu ogranicza tylko rozmiar samego kryształu. Fonon może dotrzeć do krawędzi kryształu zanim dozna rozproszenia na innym fononie.



Rys. 9. Średnia droga swobodna fononów (linia ciągła), prędkości fononów podłużnych (u_L) i poprzecznych (u_T) oraz dyfuzyjność cieplna (linia przerywana) czystego piropu w funkcji temperatury [53].

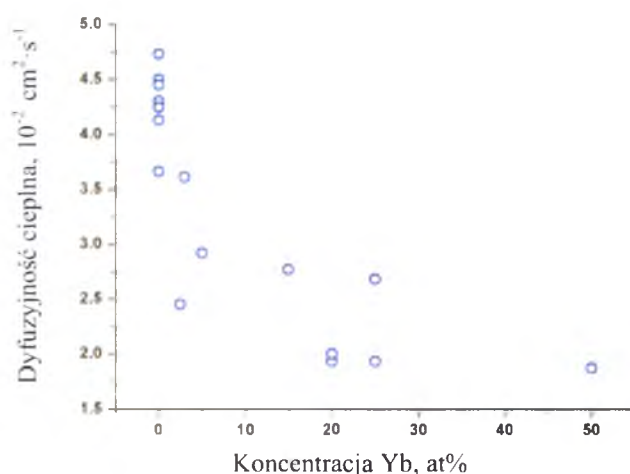
Zatem rosnąca temperatura powoduje wzrost częstotliwości rozpraszania fononów na fononach i w efekcie skrócenie średniej drogi swobodnej prowadzące do spadku dyfuzyjności cieplnej.

W praktyce dyfuzyjność cieplna ulega zmniejszeniu na skutek jednoczesnego działania obydwu tych mechanizmów skracania średniej drogi swobodnej, zwłaszcza, jeżeli w strukturze kryształu istnieją defekty w postaci domieszek. Na rys. 10 pokazany jest wpływ domieszkowania iterbem na dyfuzyjność cieplną monokryształu YAG w różnych temperaturach [52]. Interesujący jest fakt, że w bardzo wysokich temperaturach dyfuzyjność cieplna staje się praktycznie niezależna od domieszki.

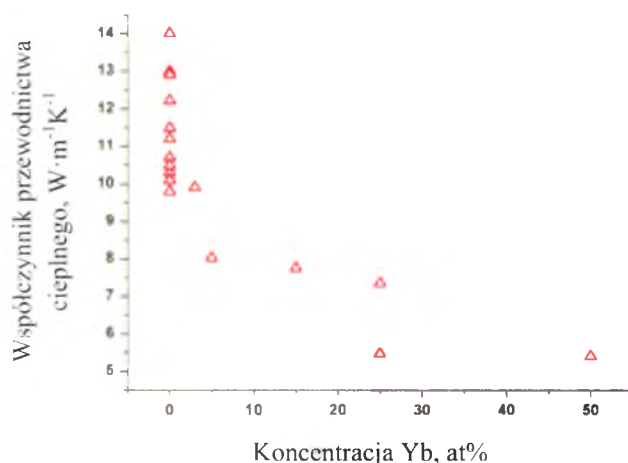


Rys. 10. Zależność dyfuzyjności cieplnej kryształu Yb:YAG od koncentracji jonów Yb dla różnych temperatur [52].

Z przeprowadzonego przeglądu literatury dotyczącej właściwości cieplnych czystego i domieszkowanych kryształów YAG wynika, że istnieje kilka prac, w których rozpatrywany jest wpływ domieszki i temperatury na wielkości takie jak dyfuzyjność cieplna, czy współczynnik przewodnictwa cieplnego, które to ze względu na zastosowanie tych materiałów w technice laserowej mają duże znaczenie. W większości prac te parametry są jednak wyznaczone tylko w temperaturze pokojowej. Na rys. 11 i rys. 12 zostały zgromadzone dyfuzyjności cieplne i współczynniki przewodnictwa cieplnego czystego kryształu YAG i domieszkowanego jonami Yb dla temperatury pokojowej, otrzymane w różnych pracach.



Rys. 11. Dyfuzyjność cieplna monokryształu YAG w zależności od koncentracji Yb.



Rys. 12. Współczynnik przewodnictwa cieplnego monokryształu YAG w zależności od koncentracji Yb.

Widać, że istnieje znaczna rozbieżność w danych literaturowych dotyczących tych wartości dla czystego monokryształu YAG. Można znaleźć wartości dyfuzyjności cieplnej z przedziału od $3,66 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ do $4,73 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, natomiast wartości współczynnika przewodnictwa cieplnego rozciągają się od $9,8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ do $14 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Z zebranych danych wynika, że wraz z rosnącą koncentracją domieszki iterbu obydwie wielkości maleją,

ale otrzymane wartości dla poszczególnych próbek znacznie odbiegają od siebie. Oprócz kryształów domieszkowanych iterbem, badano również YAG domieszkowany jonami wanadu, dla którego brak jest wystarczających danych literaturowych. Znaleziono wartości dyfuzyjności cieplnej dla 0,8 at% i 2,1 at% V:YAG to $4,44 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ i $4,43 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ odpowiednio, a współczynnika przewodnictwa cieplnego: $12,19 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ i $12,16 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ [40].

Wszystkie wartości dyfuzyjności cieplnej i współczynnika przewodnictwa cieplnego zamieszczone na rys. 11 i rys. 12 zostały zebrane w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości dyfuzyjności cieplnej i współczynnika przewodnictwa cieplnego czystego i domieszkowanego jonami Yb kryształu YAG w temperaturze pokojowej.


Yb, at%	Dyfuzyjność cieplna, $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Yb, at%	Współczynnik przewodnictwa cieplnego, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$
0	3,66 [54]	0	9,8 [59]
0	4,13 [53]	0	10,1 [60]
0	4,25 [52]	0	10,3 [61]
0	4,3 [53]	0	10,5 [62]
0	4,45 [40]	0	10,7 [63]
0	4,5 [55]	0	11,2 [64]
0	4,73 [56]	0	11,49 [53]
2,5	2,45 [57]	0	12,22 [40]
3	3,61 [40]	0	12,9 [65]
5	2,92 [58]	0	13 [66]
15	2,77 [58]	0	14 [41]
20	2,0 [58]	3	9,91 [40]
20	1,93 [57]	5	8,03 [58]
25	1,93 [58]	15	7,76 [58]
25	2,68 [40]	25	5,48 [58]
50	1,87 [58]	25	7,36 [40]
-	-	50	5,42 [58]

1.2. Ortowanadian itru

Właściwości strukturalne

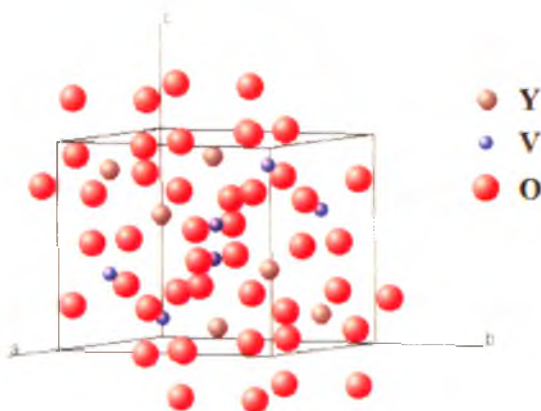
Ortowanadian itru YVO_4 krystalizuje w układzie tetragonalnym centrowanym przestrzennie w strukturze cyrkonu. Podstawowe informacje dotyczące tego monokryształu znajdują się w tabeli 4. Komórkę elementarną przedstawia rys. 13.

Tabela 4. Podstawowe informacje dotyczące struktury kryształu YVO_4 [67].

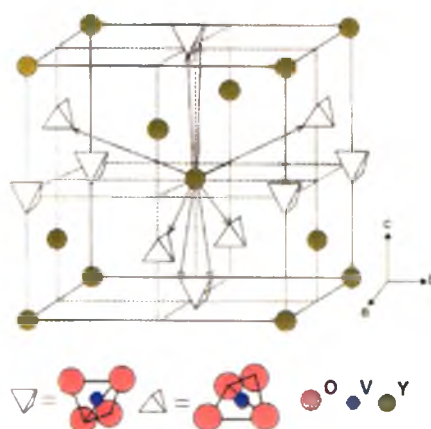
YVO ₄	
Układ krystalograficzny	Tetragonalny centrowany przestrzennie 
Grupa przestrzenna	$I4_1/amd$
Klasa symetrii	$\frac{4}{m}mm$
Stałe sieci	$a = b = 7,12 \text{ \AA}$ $c = 6,29 \text{ \AA}$
Liczba cząsteczek w komórce elementarnej	4
Liczba atomów w komórce elementarnej	24

Komórka elementarna monokryształu YVO_4 zawiera cztery cząsteczki, przy czym traktując $(VO_4)^{2-}$ jako jeden jon, cztery warstwy jonów wzdłuż osi c [001] oraz dwie warstwy wzdłuż osi a [100]. Biorąc pod uwagę fakt, że stała sieci c jest mniejsza niż stała a , większe upakowanie jonów występuje w kierunku [001]. Wynika stąd, że jony $(VO_4)^{2-}$ są bardziej odległe od siebie wzdłuż płaszczyzny (001) niż wzdłuż kierunku c [31].

Jony wanadu ulokowane są w strukturze krystalicznej YVO_4 w położeniach o koordynacji czworościanu, w którym wierzchołki zajmują aniony tlenu (rys. 14). Jony itru Y^{3+} znajdują się pomiędzy wielościanami utworzonymi przez wiązania V – O.



Rys. 13. Komórka elementarna kryształu YVO_4 [34].



Rys. 14. Rozmieszczenie atomów w YVO_4 [31].

Strukturę kryształu YVO_4 charakteryzuje jedna czterokrotna oś symetrii o kierunku osi c oraz cztery płaszczyzny przechodzące przez nią wraz z płaszczyzną symetrii prostopadłą do głównej osi.

Specyficzne uporządkowanie atomów w kryształach ortowanadianu itru powoduje, że wiązania występujące pomiędzy jonami $Y - O$ oraz $V - Y$ są znacznie dłuższe niż wiązania $V - O$. Pozwala to na efektywne wprowadzanie domieszki w miejsca zajmowane przez jony itru, bez większego zniekształcenia sieci krystalicznej [67]. Skutkiem tego, monokryształ YVO_4 jest atrakcyjną matrycą pod ośrodek czynny optycznie.

Właściwości fizyczne czystego i domieszkowanego monokryształu YVO₄

Monokryształy ortowanadianu itru domieszkowane jonami ziem rzadkich, podobnie jak kryształy granatu itrowo – glinowego, są przedmiotem badań od lat 60-tych ubiegłego wieku i stanowią dla nich konkurencję w technice laserowej.

Ortowanadian itru jest kryształem silnie dwójłomnym. Cechuje go wysoka wytrzymałość cieplna, szerokie pasmo przezroczystości, duża stabilność chemiczna oraz relatywnie duże przewodnictwo cieplne [9]. Podstawowe właściwości fizyczne czystego monokryształu YVO₄ zaprezentowane są w tabeli 5.

Do pełnego opisu transportu ciepła w kryształach o strukturze tetragonalnej, należy podać dwie składowe tensora współczynnika przewodnictwa cieplnego κ_{11} ($\perp c$) i κ_{33} ($\parallel c$) [40]

$$\kappa_{ij} = \begin{bmatrix} \kappa_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{33} \end{bmatrix}. \quad (1.2)$$

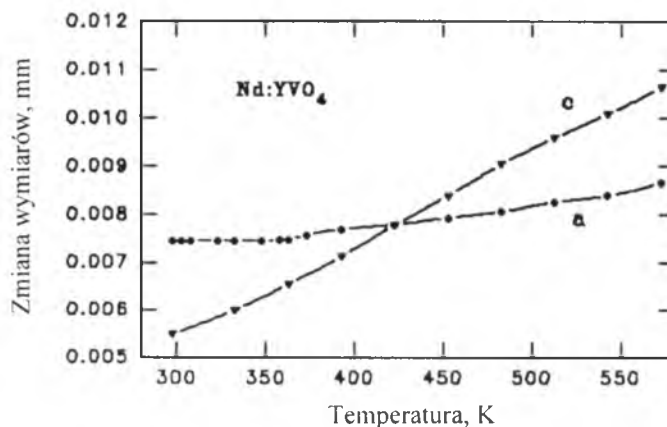
Jako, że osie a [100] i b [010] w układzie tetragonalnym są sobie równe i leżą w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku c (001), przewodnictwo cieplne w tej płaszczyźnie charakteryzuje jedna wspólna składowa κ_{11} .

Tabela 5. Właściwości fizyczne monokryształu YVO₄ [41].

YVO ₄	
Gęstość	4220 kg·m ⁻³
Twardość (w skali Mohsa)	5
Przedział transmisji	400 nm – 5000 nm
Współczynnik załamania światła	$n_0 = 1,9929, n_e = 2,2154$ (630 nm) $n_0 = 1,9500, n_e = 2,1554$ (1300 nm)
Ciepło właściwe (300 K)	590 J·kg ⁻¹ K ⁻¹
Współczynnik przewodnictwa cieplnego (300 K)	$\parallel c: 5,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ $\perp c: 5,10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (300 K)	$\parallel c: 11,37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ $\perp c: 4,43 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Temperatura topnienia	1810 °C

Jednym z najbardziej popularnych ośrodków laserujących jest monokryształ YVO_4 domieszkowany jonami neodymu. Pomimo, że Nd:YVO_4 jest bardzo dobrze scharakteryzowany pod kątem właściwości strukturalnych [16, 31, 68], optycznych i laserowych [2, 69, 70], istnieje niewiele publikacji na temat przewodnictwa cieplnego tego materiału. Trudno znaleźć informacje odnośnie temperaturowej zależności dyfuzyjności cieplnej lub współczynnika przewodnictwa cieplnego kryształu dla kryształów YVO_4 domieszkowanych różną koncentracją jonów neodymu. Przedmiotem badań były także kryształy YVO_4 domieszkowane zarazem jonami tulu i wapnia. W literaturze brak jest danych o charakterze zależności właściwościach cieplnych od temperatury dla tak domieszkowanych kryształów. Poniżej zostały przedstawione dostępne wyniki badań właściwości cieplnych tych materiałów.

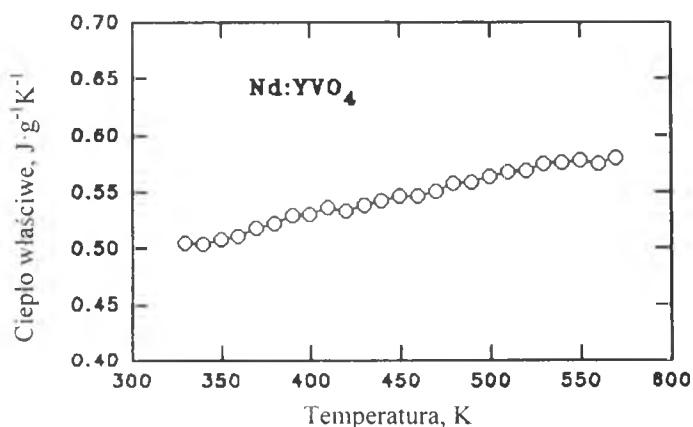
Spośród wielkości fizycznych opisujących właściwości cieplne kryształu Nd:YVO_4 , współczynnik rozszerzalności cieplnej odgrywa ważną rolę, ponieważ determinuje sposób wzrostu oraz pracę ośrodka laserującego w wysokich temperaturach. Z powodu struktury tetragonalnej, w której krystalizuje, jego współczynnik rozszerzalności cieplnej jest prawie trzy razy większy wzdłuż kierunku c niż w płaszczyźnie prostopadłej do niego. Jeżeli w takim kryształach pojawią się zbyt duże naprężenia indukowane cieplnie, to może łatwo pęknąć wzdłuż płaszczyzny (001). Na rys. 15 został przedstawiony wykres zmiany wymiarów kryształu 2 at% Nd:YVO_4 wzdłuż kierunków c [001] i a [100] w funkcji temperatury opublikowany w pracy [71].



Rys. 15. Zmiana wymiarów kryształu 2 at% Nd:YVO_4 wzdłuż kierunków c i a w funkcji temperatury [71].

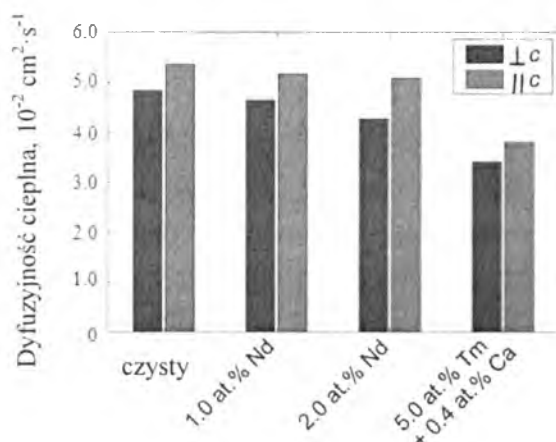
Współczynnik rozszerzalności cieplnej zmienia się w sposób liniowy wraz z rosnącą temperaturą. Jego wartości średnie w zmierzonym zakresie od 298 K do 572,5 K wynoszą odpowiednio $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dla kierunku [100] i $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dla kierunku [001].

Kryształ Nd:YVO_4 posiada wysokie ciepło właściwe, które gwarantuje dużą wytrzymałość na obciążenia cieplne, często występujące podczas pompowania optycznego. Na rys. 16 pokazano zależność ciepła właściwego od temperatury dla kryształu 2 at% Nd:YVO_4 [71]. Z przedstawionego tam wykresu wynika, że wraz ze wzrostem temperatury od 330 K do 572,5 K ciepło właściwe Nd:YVO_4 także rośnie, jednak zmiany są niewielkie. Dla 330 K ciepło właściwe wynosi $505 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.



Rys. 16. Ciepło właściwe krysztalu 2 at% Nd:YVO₄ w funkcji temperatury [71].

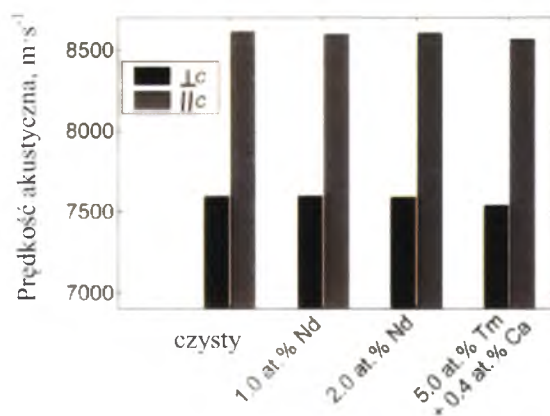
W pracy [40] badano wpływ domieszek na dyfuzyjność cieplną czystego i domieszkowanego w różnym stopniu jonami neodymu, tulu oraz wapnia monokryształu YVO₄ w temperaturze pokojowej. Otrzymana dyfuzyjność cieplna dla wszystkich krysztalów (rys. 17) jest większa wzdłuż kierunku równoległego do *c* niż w kierunku do niego prostopadłym, co potwierdza anizotropowość cieplną wynikającą ze struktury tetragonalnej.



Rys. 17. Dyfuzyjność cieplna dla czystego oraz różnie domieszkowanego krysztalu YVO₄ zmierzona w kierunku równoległym i prostopadłym do *c* [40].

Dyfuzyjność cieplna maleje wraz z rosnącą koncentracją domieszek. Dla najsilniej domieszkowanej próbki 5,0 at% Tm + 0,4 at% Ca:YVO₄, dyfuzyjność cieplna spada prawie o 30% przyjmując wartości $3,81 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ i $3,42 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($\parallel c$ i $\perp c$) w stosunku do czystego krysztalu $5,36 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ i $4,85 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

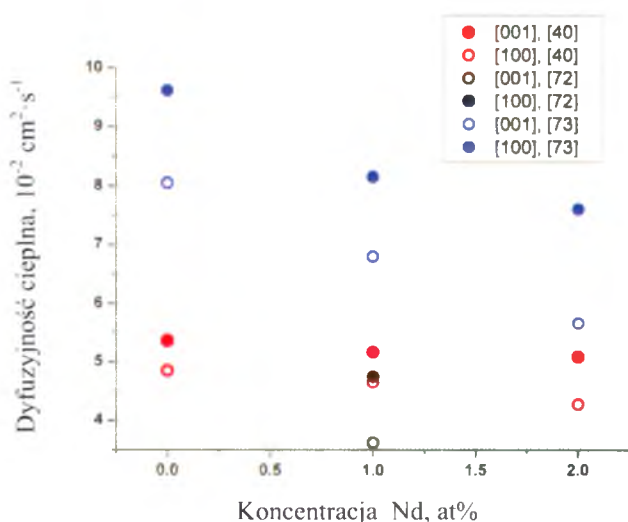
W tej samej pracy zmierzono także wpływ domieszkowania na prędkość ultradźwięków w YVO₄. Prędkość propagacji fal akustycznych (rys. 18), tak jak w przypadku dyfuzyjności cieplnej, jest większa wzdłuż kierunku *c* niż w płaszczyźnie (001).



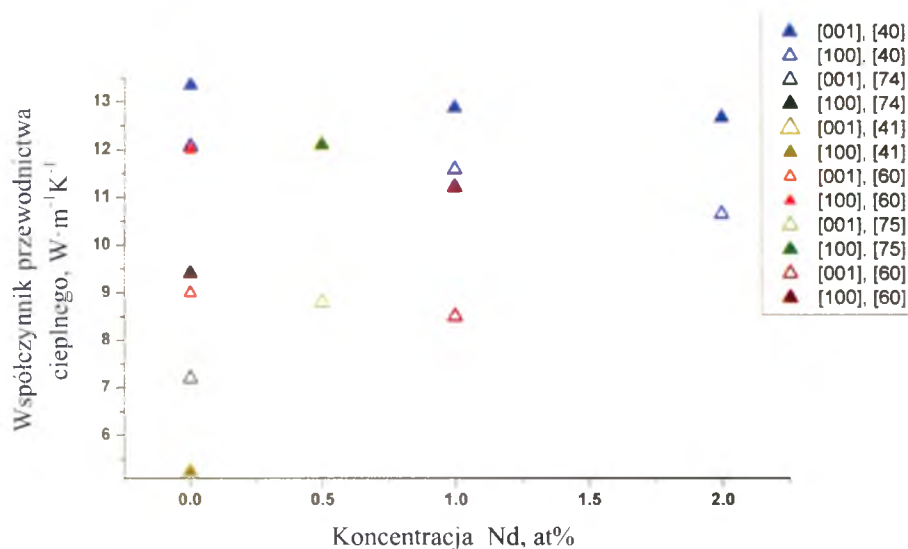
Rys. 18. Prędkości fal akustycznych zmierzone dla czystego i różnie domieszkowanego kryształu YVO_4 w kierunku równoległym i prostopadłym do c [40].

Wyniki otrzymane przez autorów pracy [40] potwierdzają, że defekty, które tworzą domieszki w sieci krystalicznej YVO_4 nie wpływają znacząco na zmniejszenie prędkości fononów podłużnych. Przykładowo, spadek w prędkości fal akustycznych wzdłuż kierunku c pomiędzy tymi samymi próbkami wynosi zaledwie 0,5% (z $8610 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ do $8565 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), a wzdłuż kierunku prostopadłego do c – 0,8% (z $7596 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ do $7539 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

Z przeprowadzonego przeglądu literaturowego wynika, że czysty i domieszkowany monokryształ ortowanadianu itru jest znacznie gorzej zbadany pod kątem właściwości cieplnych niż granat itrowo – glinowy. Nie znaleziono żadnych wyników eksperymentalnych dotyczących temperaturowych zależności dyfuzyjności cieplnej lub współczynnika przewodnictwa cieplnego dla czystego lub domieszkowanego jonami neodymu czy tulu YVO_4 . Na wykresach znajdujących się na rys. 19 i rys. 20 zebrane zostały literaturowe wartości dyfuzyjności cieplnej i współczynnika przewodnictwa cieplnego dla czystego YVO_4 i domieszkowanego z różną koncentracją Nd^{3+} , które zmierzono w temperaturze pokojowej.



Rys. 19. Dyfuzyjność cieplna monokryształu YVO_4 w zależności od koncentracji Nd.



Rys. 20. Współczynnik przewodnictwa cieplnego monokryształu YVO_4 w zależności od koncentracji Nd.

Wyniki poszczególnych prac zgodnie dowodzą, że wartości dyfuzyjności cieplnej oraz współczynnika przewodnictwa cieplnego otrzymywane w kierunku [001] są znacznie większe niż w kierunku [100]. Jednocześnie potwierdzają, że wraz z rosnącą koncentracją domieszki wielkości te maleją. Jednakże pomiędzy wartościami prezentowanymi w publikacjach występują bardzo duże rozbieżności. Przykładowo dla czystego YVO_4 , można znaleźć dyfuzyjność cieplną wynoszącą od $5,36 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ do $9,61 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla kierunku [001], a współczynnik przewodnictwa cieplnego od $5,23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ do $13,35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ dla tego samego kierunku. W tabeli 6, zostały zgromadzone wyniki badań poszczególnych prac.

Tabela 6. Wartości dyfuzyjności cieplnej i współczynnika przewodnictwa cieplnego czystego i domieszkowanego jonami Nd kryształu YVO_4 w temperaturze pokojowej.


Nd, at%	Dyfuzyjność cieplna, $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		Nd, at%	Współczynnik przewodnictwa cieplnego, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
	[100]	[001]		[100]	[001]
0	4,85 [40]	5,36 [40]	0	5,1 [41]	5,23 [41]
0	8,05 [73]	9,61 [73]	0	7,2 [74]	9,4 [74]
1	3,62 [72]	4,75 [72]	0	9 [60]	12 [60]
1	4,65 [40]	5,17 [40]	0	12,07 [40]	13,35 [40]
1	6,80 [73]	8,15 [73]	0,5	8,8 [75]	12,1 [75]
2	4,28 [40]	5,09 [40]	1	8,5 [60]	11,2 [60]
2	5,66 [73]	7,60 [73]	1	11,58 [40]	12,87 [40]
-	-	-	2	10,65 [40]	12,67 [40]

1.3. Oksyboran gadolinowo wapniowy

Właściwości strukturalne

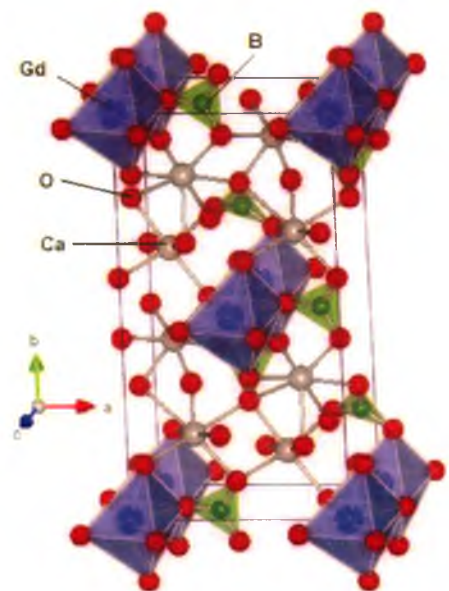
Oksyboran gadolinowo wapniowy $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ należy do układu jednoskośnego centrowanego na podstawach. Informacje o strukturze tego monokryształu zostały przedstawione w tabeli 7. Komórkę elementarną oraz rozmieszczenie w niej atomów prezentuje rys. 21.

Tabela 7. Podstawowe informacje dotyczące struktury kryształu GdCOB [76].

GdCOB – $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$	
Układ krystalograficzny	Jednoskośny centrowany na podstawach 
Grupa przestrzenna	Cm
Klasa symetrii	m
Parametry sieci	$a = 8,099 \text{ \AA}$ $b = 16,031 \text{ \AA}$ $c = 3,556 \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 101,242^\circ$
Liczba cząsteczek w komórce elementarnej	2
Liczba atomów w komórce elementarnej	36

W komórce elementarnej kryształu GdCOB jon gadolinu Gd^{3+} zajmuje położenie o symetrii C_s tworząc ośmiościan, którego wierzchołki dzieli z sześcioma anionami tlenu O^{2-} . Występują także dwa typy jonów wapnia Ca^{2+} o symetrii C_1 tworzące ośmiościany, przy czym jeden jest skoordynowany sześciokrotnie, a drugi ośmiokrotnie jonami tlenu. Wszystkie ośmiościany dzielą wierzchołki z kompleksami $(\text{BO}_3)^{3-}$ budując trójwymiarową sieć krystaliczną [19, 77].

Jony domieszki mogą zarówno wbudowywać się miejsca zajmowane przez kationy gadolinu oraz w obydwa typy połączeń okupowanych przez kationy wapnia [19]. Najczęściej wprowadzanymi domieszkami są aktywne optycznie jony Nd^{3+} i Yb^{3+} [18].



Rys. 21. Komórka elementarna kryształu GdCOB [19].

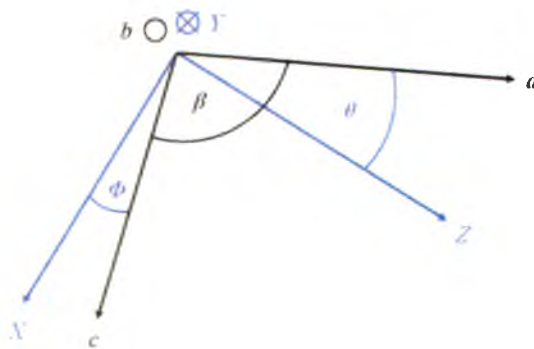
Właściwości fizyczne czystego i domieszkowanego monokryształu GdCOB

Pierwsze prace dotyczące oksyboranu gadolinowo wapniowego pojawiły się pod koniec lat 90-tych, dlatego też ciągle jest to materiał intensywnie badany pod kątem różnych właściwości fizycznych.

GdCOB należy do rodziny oksyboranów wapniowych – kryształów nieliniowych optycznie, dzięki ich niskiej symetrii i braku środka symetrii. Jest kryształem dwuosiowym. Cechuje go szeroka przerwa energetyczna zapewniająca przezroczystość w zakresie światła widzialnego oraz w bliskim nadfiolecie. Kryształ GdCOB jest dosyć twardym materiałem, można go łatwo polerować i nie jest higroskopijny. Jest stabilny chemicznie i mechanicznie. Posiada niską dwójłomność. Niestety, w porównaniu do kryształu YAG i YVO_4 cechuje go najniższy współczynnik przewodnictwa cieplnego [78, 79]. Domieszkowany kryształ GdCOB łączy w sobie funkcje ośrodka laserującego oraz generującego drugą lub wyższe harmoniczne [80].

Jako że, kryształ GdCOB jest materiałem dwuosiowym należącym do układu jednoskośnego, może być orientowany według trzech systemów: krystalograficznego (a [100], b [010] i c [001]), optycznego - wzdłuż osi indyktrisy optycznej (X , Y i Z) oraz związanego z bokami komórki elementarnej układu fizycznego (x , y i z) [18].

Dla orientacji optycznej osie X , Y i Z kryształu dobrane są tak, aby spełniały relację między współczynnikami załamania, w której $n_X < n_Y < n_Z$. W układzie takim oś Y jest antyrównoległa do kierunku b , oś X tworzy kąt Φ z osią c równy $16,24^\circ$, a oś Z znajduje się pod kątem θ równym $27,24^\circ$ do osi a [81]. Wzajemna zależność pomiędzy kierunkami krystalograficznymi, a osiami indyktrisy optycznej dla kryształu GdCOB została przedstawiona na rys. 22.



Rys. 22. Orientacja optyczna kryształu GdCOB.

Dla kryształów o niskiej symetrii, tensor współczynnika przewodnictwa cieplnego przyjmuje postać [40]

$$\kappa_{ij} = \begin{bmatrix} \kappa_{11} & 0 & \kappa_{13} \\ 0 & \kappa_{22} & 0 \\ \kappa_{31} & 0 & \kappa_{33} \end{bmatrix}. \quad (1.3)$$

Jest to tensor symetryczny, w którym $\kappa_{13} = \kappa_{31}$. Do pełnej charakteryzacji transportu ciepła w kryształach potrzebne są cztery niezależne składowe tego tensora. Jednakże, wybierając orientację monokryształu wzdłuż osi indykatrysy optycznej, można sprowadzić taki tensor do postaci diagonalnej, redukując tym samym liczbę składowych do trzech

$$\kappa_{ij} = \begin{bmatrix} \kappa_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{33} \end{bmatrix}. \quad (1.4)$$

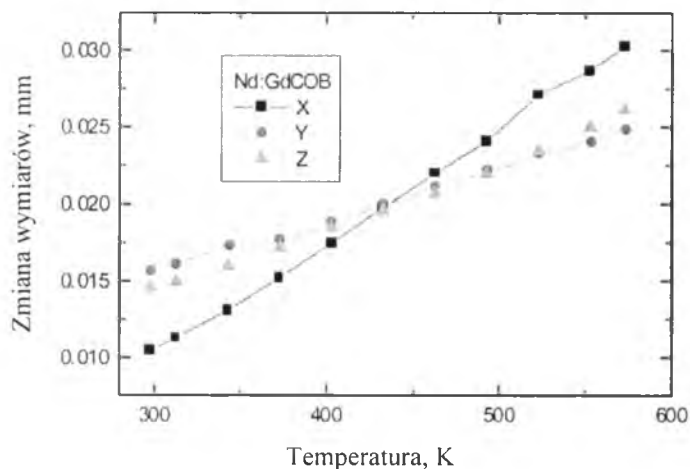
Podstawowe właściwości fizyczne wyznaczone wzdłuż osi X , Y i Z dla czystego oksyboranu gadolinowo wapniowego znajdują się w tabeli 8.

Tabela 8. Właściwości fizyczne monokryształu GdCOB [76].

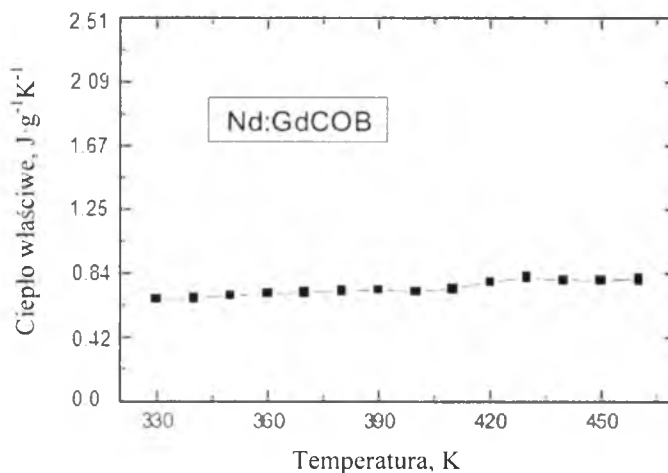
GdCOB	
Gęstość	3700 kg·m ⁻³
Twardość (w skali Mohsa)	6,5
Przedział transmisji	320 nm – 2700 nm [78]
Współczynnik załamania światła (630 nm)	X : 1,693 Y : 1,719 Z : 1,726
Ciepło właściwe (301 K)	601 J·kg ⁻¹ K ⁻¹
Współczynnik przewodnictwa cieplnego (297 K)	X : 1,76 W·m ⁻¹ K ⁻¹ [40] Y : 3,43 W·m ⁻¹ K ⁻¹ [40] Z : 2,87 W·m ⁻¹ K ⁻¹ [40]
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (300 K)	X : 10,5·10 ⁻⁶ K ⁻¹ Y : 8,3·10 ⁻⁶ K ⁻¹ Z : 14,7·10 ⁻⁶ K ⁻¹
Temperatura topnienia	1480 °C

Stosunkowo nowy materiał, jakim jest monokryształ oksyboranu gadolinowo wapniowego, dzięki domieszkowaniu neodymem bądź iterbem zyskał duże zainteresowanie i popularność, ponieważ akcja laserowa i podwojenie częstotliwości zachodzi w jednym ośrodku, co upraszcza budowę przyrządów optycznych i zmniejsza rozmiary układu. Jako że, znalazł zastosowanie głównie w technice laserowej i optoelektronice, stąd znaczna liczba publikacji dotyczy jego własności optycznych i laserowych [29, 79, 80, 82-84]. W literaturze znajduje się jeszcze bardzo niewiele informacji odnośnie jego właściwości cieplnych, które dodatkowo uwzględniałyby wpływ domieszkowania lub temperatury. Wiadomo, że jest to materiał o niskim współczynniku przewodnictwa cieplnego, co implikuje pewne trudności w systemach laserowych ze względu na efektywne odprowadzanie ciepła z takiego ośrodka. Poniżej zostały przedstawione znalezione w literaturze badania właściwości cieplnych czystego i domieszkowanego jonami Nd i Yb kryształu GdCOB.

Na rys. 23 i rys. 24 znajdują się wykresy dotyczące współczynnika rozszerzalności cieplnej i ciepła właściwego kryształu 5,2 at% Nd:GdCOB w funkcji temperatury wzdłuż osi indykatory optycznej X, Y, Z [82].



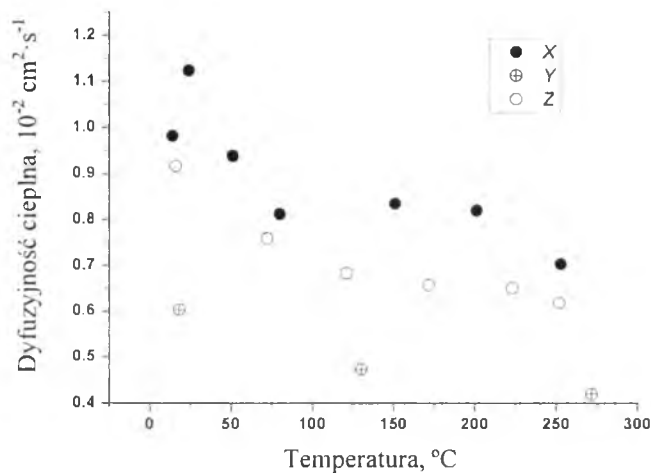
Rys. 23. Zmiana wymiarów kryształu 5,2 at% Nd:GdCOB wzdłuż osi X, Y i Z pod wpływem temperatury [82].



Rys. 24. Ciepło właściwe kryształu 5,2 at% Nd:GdCOB w funkcji temperatury [82].

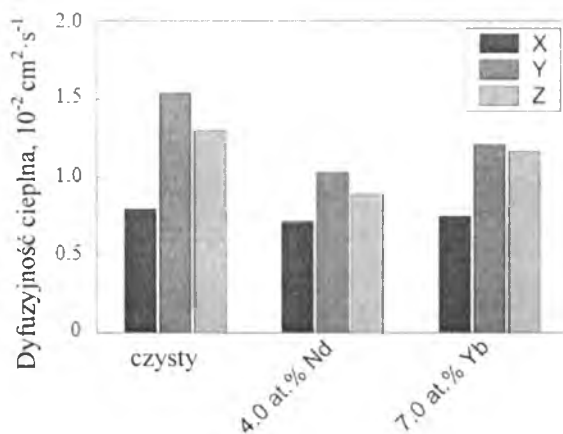
Ogrzewany kryształ w przedziale temperatur 298 K – 572,5 K zmienia swoje wymiary w sposób liniowy, a średnia wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej wzdłuż osi X , Y i Z wynosi odpowiednio $11,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ i $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Okazuje się także, że w badanym zakresie temperatur ciepło właściwe praktycznie nie zmienia się i wynosi $670 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

W pracy [76] zmierzono dyfuzyjność cieplną czystego monokryształu GdCOB w funkcji temperatury wzdłuż kierunków X , Y i Z (rys. 25). Pomimo, że dla kierunku X zależność temperaturowa jest słaba, to dla pozostałych kierunków Y i Z wyraźnie widać, że wzrost temperatury przyczynia się spadku dyfuzyjności cieplnej. Wyniki także ujawniają występującą w kryształach należących do układu jednoskośnego silną anizotropię właściwości cieplnych. Największe wartości dyfuzyjności cieplnej otrzymano dla kierunku X , a najmniejsze dla kierunku Y .

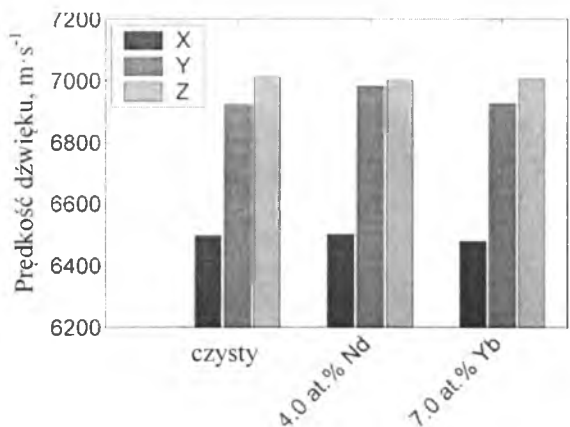


Rys. 15. Temperaturowa zależność dyfuzyjności cieplnej dla czystego kryształu GdCOB zmierzona wzdłuż kierunków X , Y i Z [76].

Z kolei, w pracy [40] przeprowadzono badania dotyczące wpływu domieszkowania na dyfuzyjność cieplną (rys. 26) i prędkości ultradźwięków (rys. 27) w monokryształach GdCOB w temperaturze pokojowej. Próbkę domieszkowaną były na poziomie 4 at% Nd i 7 at% Yb.



Rys. 26. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami Nd i Yb kryształu GdCOB wyznaczona dla kierunków X , Y i Z [40].

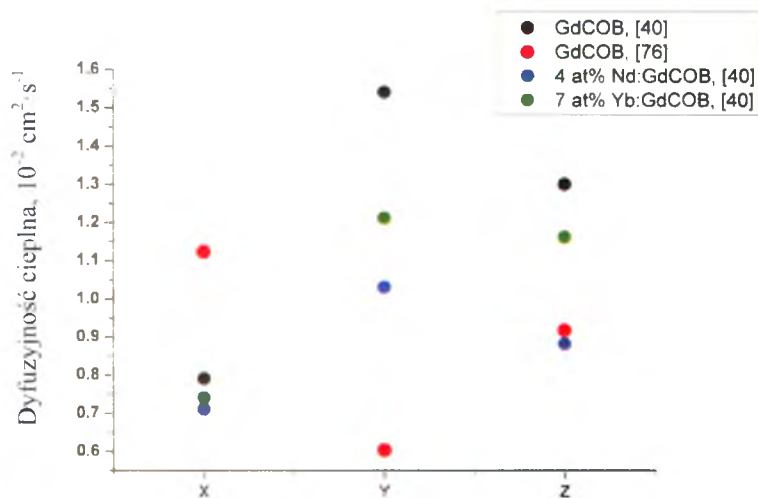


Rys. 27. Prędkości dźwięku w czystym i domieszkowanym jonami Nd i Yb kryształach GdCOB zmierzone wzdłuż kierunków X , Y i Z [40].

Wyniki potwierdziły, że w kryształach tych występuje wyraźna anizotropia właściwości cieplnych i sprężystych. W czystym kryształe dyfuzyjność cieplna wzdłuż kierunku X wynosi $0,79 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ i jest o 50% mniejsza niż w kierunku Y : $1,54 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Prędkości fal akustycznych ze względu na kierunek propagacji różnią się generalnie mniej między sobą. Przykładowo, dla niedomieszkowanego kryształu różnica wynosi około 7% pomiędzy kierunkami Z : $7013 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ i X : $6495 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

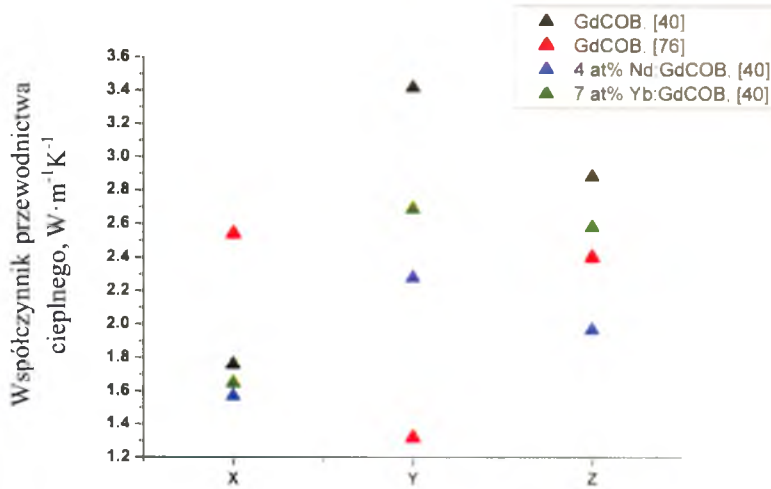
Tak jak w przypadku wcześniej omawianych kryształów YAG i YVO₄, domieszkowanie kryształu GdCOB wpływa na znaczne zmniejszenie jego dyfuzyjności cieplnej. Natomiast prędkości fononów podłużnych pozostają niezmiennione w granicach niepewności pomiarowych. Domieszka w postaci 7 at% Yb powoduje obniżenie dyfuzyjności cieplnej o około 21,5%, podczas gdy 4 at% Nd prowadzi do spadku równego 43% wzdłuż kierunków Y w odniesieniu do czystej próbki GdCOB.

Poza wyżej wymienionymi dwoma pracami [76] i [40] brak jest bardziej szczegółowych informacji na temat właściwości związanych z przewodnictwem cieplnym w czystych i domieszkowanych kryształach GdCOB. Dodatkowo, podawane w tych pracach wartości dyfuzyjności cieplnej (rys. 28) i współczynnika przewodnictwa cieplnego (rys. 29) dla czystego GdCOB w temperaturze pokojowej są rozbieżne dla każdego z kierunków indyktrysy optycznej X , Y i Z .



Rys. 28. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami Nd i Yb monokryształu GdCOB wzdłuż kierunków indyktrysy optycznej X , Y i Z .

W szczególności zastanawiające jest to, że w pracy [40] największe wartości dyfuzyjności cieplnej i współczynnika przewodnictwa cieplnego otrzymano dla kierunku Y , podczas gdy w pracy [76] występuje wzdłuż tego samego kierunku najgorsze przewodnictwo cieplne. W tabeli 9 umieszczono wyniki prac [40] i [76]. W pozostałych publikacjach podaje się współczynnik przewodnictwa cieplnego czystego kryształu GdCOB w temperaturze pokojowej bez odniesienia do jakiegokolwiek kierunku, który wynosi $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [85] i $2,1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [86].



Rys. 29. Współczynnik przewodnictwa cieplnego czystego i domieszkowanego jonami Nd i Yb monokryształu GdCOB wzdłuż kierunków indykatrysy optycznej X , Y i Z .

Tabela 9. Wartości dyfuzyjności cieplnej i współczynnika przewodnictwa cieplnego czystego i domieszkowanego jonami Nd i Yb kryształu GdCOB w temperaturze pokojowej.

Koncentracja	Dyfuzyjność cieplna, $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$			Koncentracja	Współczynnik przewodnictwa cieplnego, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$		
	X	Y	Z		X	Y	Z
0 [40]	0,79	1,54	1,30	0 [40]	1,76	3,42	2,88
0 [76]	1,123	0,603	0,917	0 [76]	2,539	1,32	2,401
4 at% Nd [40]	0,71	1,03	0,88	4 at% Nd [40]	1,57	2,28	1,97
7 at% Yb [40]	0,74	1,21	1,16	7 at% Yb [40]	1,65	2,69	2,58

Podsumowując, z przeprowadzonych badań literaturowych wynika, że domieszkowane monokryształy YAG, YVO₄ i GdCOB są bardzo dobrze opisane pod kątem optymalnej technologii ich otrzymywania i zastosowań w technice laserowej. Znaczną uwagę zwraca się także na szkodliwy wpływ kumulowania się ciepła w ośrodku laserującym, które prowadzi do różnych zjawisk termooptycznych i w efekcie pogarsza pracę lasera. Dlatego też, dobierając kryształ pod ośrodek laserujący, powinno zwracać się szczególną uwagę na jego właściwości cieplne takie jak współczynnik przewodnictwa cieplnego lub dyfuzyjność cieplną. W literaturze można znaleźć wartości tych wielkości fizycznych w temperaturze pokojowej, lecz dane często są rozbieżne. Z publikacji wynika także, że domieszki wprowadzane do czystych monokryształów pogarszają przewodnictwo cieplne. Uwzględniając fakt, że współczynnik przewodnictwa cieplnego oraz dyfuzyjność cieplna zmienia się także wraz z temperaturą ośrodka, staje się istotnym wyznaczenie takich zależności dla materiałów laserujących. W literaturze brak jest systematycznych badań wpływu domieszkowania na zależności temperaturowe dyfuzyjności cieplnej monokryształów YAG, YVO₄ i GdCOB.

Niniejsza praca doktorska stanowi uzupełnienie i weryfikację informacji dotyczących właściwości cieplnych czystych i domieszkowanych monokryształów YAG, YVO₄ i GdCOB. Analiza wpływu domieszkowania na temperaturowe charakterystyki dyfuzyjności cieplnej kryształów laserowych z uwzględnieniem występującej w nich anizotropii pozwoli na poszerzenie wiedzy na temat transportu ciepła w badanych kryształach.

2. Charakterystyka materiału badawczego

Materiał badawczy stanowią trzy grupy czystych i domieszkowanych monokryształów należących do różnych układów krystalograficznych:

- granat itrowo – glinowy $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) krystalizujący w układzie regularnym,
- ortowanadian itru YVO_4 posiadający strukturę tetragonalną,
- oksyboran gadolinowo wapniowy $Ca_4GdO(BO_3)_3$ (GdCOB) o strukturze jednoskośnej.

Kryształy zostały wyhodowane metodą Czochralskiego w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Szczegółowe informacje dotyczące wzrostu i technologii wytwarzania tych kryształów znajdują się w pracy [40], a także w pracy doktorskiej [87], w której były przedmiotem badań. Otrzymane monokryształy są dobrej jakości optycznej, bez widocznych defektów lub pęcherzyków. Kryształy posiadają kształt prostopadłościanów i są dobrze zorientowane, co potwierdzają wcześniejsze badania strukturalne [40]. Monokryształy były domieszkowane jonami iterbu, neodymu, wanadu, tulu i wapnia.

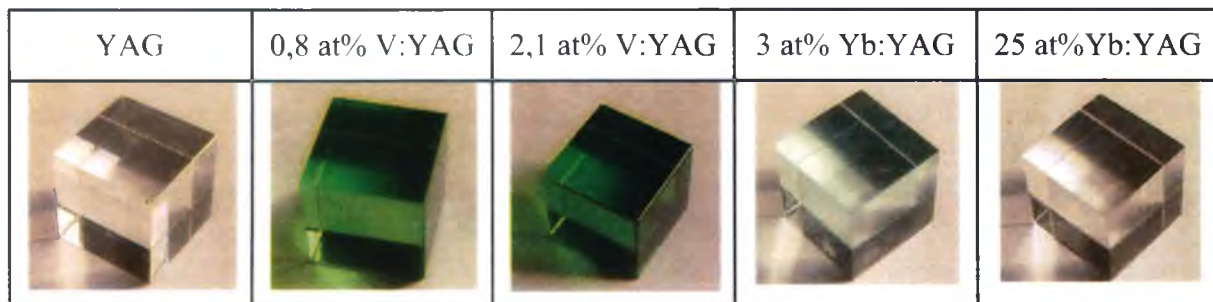
2.1. Granat itrowo – glinowy

Zbadano pięć próbek granatu itrowo – glinowego o krawędziach wyciętych równolegle do kierunków $[111]$, $[1\bar{1}0]$ i $[224]$. Szczegółowe informacje dotyczące próbek kryształu YAG znajdują się w tabeli 10, a zdjęcia zostały zamieszczone w tabeli 11.

Tabela 10. Podstawowe informacje dotyczące próbek kryształu YAG.

Lp.	Materiał	Domieszka	Wymiary, mm		
			$[111]$	$[1\bar{1}0]$	$[224]$
1	$Y_3Al_5O_{12}$	-	10,64	10,62	10,63
2	$Y_3Al_5O_{12}$	0,8 at% V	10,15	10,13	10,02
3	$Y_3Al_5O_{12}$	2,1 at% V	10,15	10,14	10,13
4	$Y_3Al_5O_{12}$	3,0 at% Yb	10,59	10,63	10,68
5	$Y_3Al_5O_{12}$	25 at% Yb	10,63	10,47	10,64

Tabela 11. Zdjęcia próbek YAG



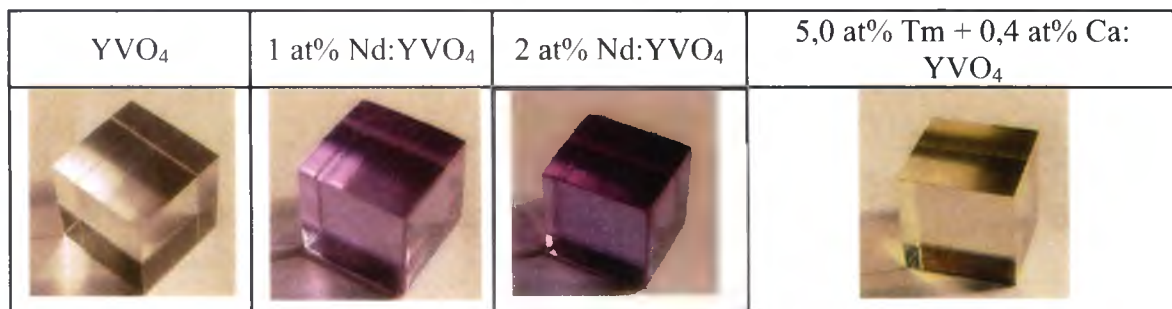
2.2. Ortowanadian itru

Zbadano cztery próbki ortowanadianu itru o krawędziach wyciętych wzdłuż głównych kierunków krystalograficznych [100], [010] i [001]. Podstawowe informacje dotyczące próbek kryształu YVO_4 znajdują się w tabeli 12, a zdjęcia zostały zamieszczone w tabeli 13.

Tabela 12. Podstawowe informacje dotyczące próbek kryształu YVO_4 .

Lp.	Materiał	Domieszka	Wymiary, mm		
			[100]	[010]	[001]
1	YVO_4	-	10,09	10,18	10,31
2	YVO_4	1,0 at% Nd	10,09	9,88	10,16
3	YVO_4	2,0 at% Nd	10,12	9,90	9,10
4	YVO_4	5,0 at% Tm + 0,4 at% Ca	10,02	9,81	10,21

Tabela 13. Zdjęcia próbek YVO_4 .



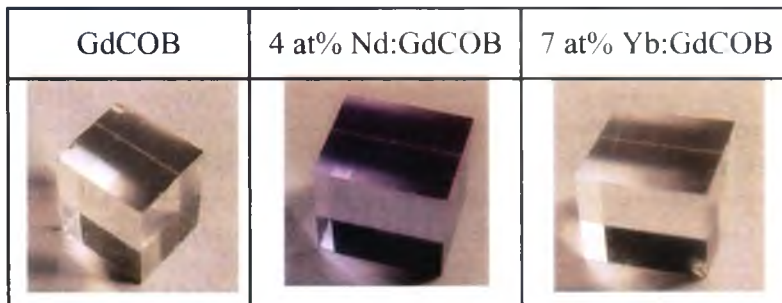
2.3. Oksyboran gadolinowo wapniowy

Zbadano trzy próbki oksyboranu gadolinowo wapniowego o krawędziach wyciętych wzdłuż osi indykatrysy optycznej X , Y i Z . Szczegółowe informacje dotyczące próbek kryształu GdCOB znajdują się w tabeli 14, a zdjęcia zostały zamieszczone w tabeli 15.

Tabela 14. Podstawowe informacje dotyczące próbek kryształu GdCOB.

Lp.	Materiał	Domieszka	Wymiary, mm		
			X	Y	Z
1	$\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$	-	9,21	8,15	9,98
2	$\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$	4 at% Nd	9,21	8,31	10,00
3	$\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$	7 at% Yb	9,20	8,36	9,95

Tabela 15. Zdjęcia próbek GdCOB.



3. Metoda pomiarowa

Dyfuzyjność cieplna została wyznaczona w oparciu o metodę termofalową z detekcją wykorzystującą zjawisko mirażu. W rozdziale tym na podstawie analizy pola temperatury w ośrodku półnieskończonym został wyjaśniony jednowymiarowy model fali termicznej. Następnie została opisana propagacja zaburzenia pola temperatury występująca w badanych próbkach podczas eksperymentu. W dalszej części przedstawiono metodę pomiarową wraz ze stanowiskiem do badań.

3.1. Jednowymiarowy model fali termicznej

Wiele metod pomiarowych dyfuzyjności cieplnej materiałów litych polega na analizie rozchodzenia się w próbce zaburzenia pola temperatury [88, 89]. Jeżeli źródło zaburzenia jest okresowo zmienne w czasie, to także pole temperatury w badanym ośrodku zmienia się w sposób okresowy. Wygenerowane, nierównowagowe pole temperatury jest opisywane przez tak zwane fale termiczne. Pojęcie to zostało wprowadzone w podręcznikach H. S. Carslawa i J. C. Jaegera [90] oraz A. V. Łykowa [91], dotyczących przewodnictwa cieplnego. Obecnie jest to termin powszechnie używany.

Do opisu zmiennego pola temperatury stosuje się równanie Fouriera – Kirchhoffa

$$\rho c_w \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla}(\kappa \vec{\nabla} T) + q. \quad (3.1)$$

Przy założeniu, że ośrodek jest izotropowy i jednorodny, opis zmiennego pola temperatury upraszcza się do postaci

$$\rho c_w \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \vec{\nabla}^2 T + q. \quad (3.2)$$

Jeżeli w ośrodku nie występują wewnętrzne źródła ciepła q , to otrzymane równanie różniczkowe Fouriera wygląda następująco

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \vec{\nabla}^2 T, \quad (3.3)$$

gdzie

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho c_w}. \quad (3.4)$$

W celu otrzymania równania opisującego właściwości fal termicznych, można skorzystać z uproszczonego, jednowymiarowego modelu, w którym zaburzenie temperatury rozchodzi się w ośrodku półnieskończonym ograniczonym powierzchnią $x = 0$, której temperatura zmienia się według warunku

$$T(0, t) = T_0 + \theta_0 \cos(\omega t), \quad (3.5)$$

gdzie T_0 jest temperaturą średnią, na którą nałożone jest okresowe zaburzenie o amplitudzie zmian $\theta_0 < T_0$ i częstotści ω . Należy zaznaczyć, że ośrodek zajmuje półprzestrzeń $x > 0$ i posiada dyfuzyjność cieplną równą α . Rozwiązanie równania (3.3) przy tak określonym, harmonicznym warunku brzegowym, przyjmuje postać

$$T(x, t) = T_0 + \theta_0 e^{\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}x\right)} \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}x + \phi_0\right), \quad (3.6)$$

gdzie ϕ_0 jest stałą. Otrzymana zależność (3.6) opisuje temperaturę rozpatrywanego ośrodka, jako funkcję czasu i położenia, a jej składowa zmienna

$$\theta(x, t) = \theta_0 e^{\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}x\right)} \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}x + \phi_0\right) \quad (3.7)$$

jest równaniem fali płaskiej tłumionej. Należy zauważyć, że „falowość” rozwiązania wynika z przyjętego okresowego warunku brzegowego (3.5). Jako, że fala ta jest związana z rozchodzeniem się zaburzenia pola temperatury, jest nazwana falą termiczną.

Z równania (3.7) wynikają charakterystyczne cechy fal termicznych. Jedną z nich jest równość liczby falowej i współczynnika tłumienia fali

$$k = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}. \quad (3.8)$$

W efekcie fala termiczna całkowicie zanika po przebyciu drogi porównywalnej z jej długością. Głębokość wnikania fali termicznej jest określana przez termiczną drogę dyfuzji

$$\mu = \frac{1}{k} = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}, \quad (3.9)$$

po przebyciu której amplituda fali maleje e -krotnie.

Z właściwości fal termicznych opisanych równaniami (3.8) i (3.9) można wyciągnąć wniosek o ścisłym związku pomiędzy sposobem rozchodzenia się fali termicznej w danym ośrodku, a dyfuzyjnością cieplną α . Im większa dyfuzyjność cieplna materiału, tym głębiej wnika w niego fala termiczna o danej częstotści. Z drugiej strony, głębokość wnikania fali termicznej maleje wraz ze wzrostem jej częstotści $\mu \sim \omega^{-1/2}$.

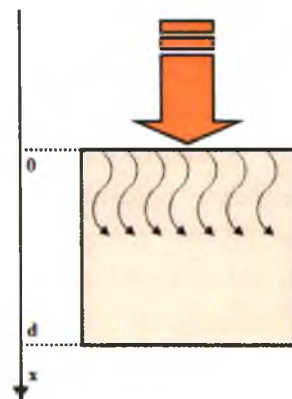
3.2. Wyznaczanie dyfuzyjności cieplnej metodą termofalową

W niniejszej pracy zastosowano wyżej omówiony jednowymiarowy model fali termicznej propagującej się w próbce w kierunku osi x (rys. 30). W chwili początkowej temperatura całej próbki była stała i wynosiła

$$T(x, 0) = T_0. \quad (3.10)$$

Następnie zadawano modulację temperatury wokół temperatury początkowej na powierzchni $x = 0$ z częstotliwością f oraz amplitudą θ_0

$$T(0, t) = T_0 + \theta_0 \cos(2\pi f \cdot t). \quad (3.11)$$



Rys. 30. Schemat propagacji zaburzenia pola temperatury w próbce.

Na powierzchni $x = d$, gdzie d jest grubością próbki, była utrzymywana stała temperatura o wartości równej początkowej

$$T(d, t) = T_0. \quad (3.12)$$

Dla tak przyjętych warunków eksperymentu, rozwiązanie równania Fouriera (3.3) przyjmuje postać

$$\theta(x, t) = \theta_0 \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} d \left(1 - \frac{x}{d}\right)\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} d\right)} \cdot e^{i\omega t}. \quad (3.13)$$

W eksperymencie częstotliwość modulacji zaburzenia temperatury została tak dobrana, aby termiczna droga dyfuzji była znacznie mniejsza, niż grubość próbki $\mu \ll d$. Dzięki temu, rozwiązanie (3.13) zostało uproszczone do postaci równania fali termicznej rozchodzącej się w ośrodku półnieskończonym w dodatnim kierunku osi x (3.7), dla którego $x \ll d$.

Amplituda i przesunięcie fazowe fali termicznej w próbce zmienia się wtedy następująco

$$A = \theta_0 e^{\left(-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} x\right)}, \quad (3.14)$$

$$\Delta\phi = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} x + \phi_0. \quad (3.15)$$

Z zależności (3.14) i (3.15) wynika, że w metodzie termofalowej, dyfuzyjność cieplna może być wyznaczana na dwa różne sposoby. Pierwszy z nich to pomiar zaniku amplitudy fali termicznej w funkcji odległości od źródła x lub pierwiastka częstotliwości modulacji $f^{1/2}$ fali. Drugi sposób polega na pomiarze zmiany fazy fali w funkcji tych samych wielkości x lub $f^{1/2}$.

Praktycznie, w celu wyznaczenia dyfuzyjności cieplnej korzysta się z pomiarów zależności przesunięcia fazowego od odległości od źródła fali. Taki wariant metody termofalowej uważany jest za najbardziej optymalny i został zastosowany w wielu pracach [40, 92-95]. W odróżnieniu od sygnału amplitudowego, sygnał fazowy jest stabilny i niezależny od fluktuacji mocy elementu grzejjego, który jest odpowiedzialny za generację okresowego zaburzenia temperatury w ośrodku. Z kolei pomiary przesunięcia fazowego od pierwiastka z częstotliwości modulacji fali termicznej implikują znacznie dłuższy czas oczekiwania na ustabilizowanie warunków pomiaru. Wynika to z konieczności stosowania niskich częstotliwości (rzędu 100 mHz), aby fala nie została pochłonięta na zbyt krótkiej odległości, a zarazem, żeby badana próbka mogła być uznana za ośrodek półnieskończony. Po każdej zmianie częstotliwości fali należy odczekać przynajmniej kilka okresów, aby móc rozpocząć pomiar.

Z wyżej wymienionych powodów, w niniejszej pracy, były prowadzone pomiary przesunięcia fazowego fali termicznej w funkcji odległości od jej źródła. W modelu ośrodka półnieskończonego, wyrażenie opisujące zmianę fazy $\Delta\phi$ (3.15) jest liniową funkcją odległości x . Otrzymane zależności $\Delta\phi$ od x stanowią zatem kryterium stosowalności tego modelu do niniejszego eksperymentu.

Wyznaczając współczynnik kierunkowy a dopasowanej do wyników eksperymentalnych prostej, dyfuzyjność cieplną próbki przy danej częstotliwości modulacji można obliczyć ze wzoru

$$\alpha = \frac{\pi f}{a^2}. \quad (3.16)$$

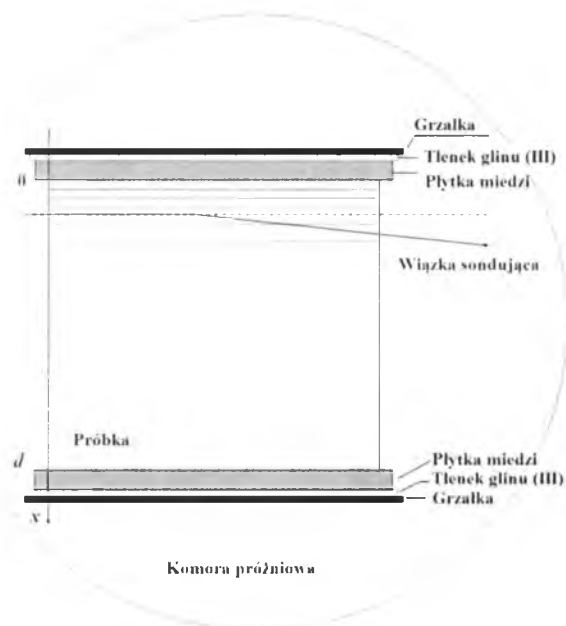
3.3. Stanowisko pomiarowe

Dyfuzyjność cieplna badanych materiałów została wyznaczona w oparciu o pomiary przeprowadzone na stanowisku termofalowym z detekcją wykorzystującą zjawisko mirażu. Budowa stanowiska umożliwiała pomiar dyfuzyjności cieplnej próbek w zakresie temperatur od 30 °C do 300 °C.

Próbka była umieszczana pomiędzy dwiema rezystancyjnymi grzałkami. Elementy grzejne zasilane stałym prądem z zasilacza liniowego (LPS 305) ogrzewały do zadanej temperatury cały kryształ. W ten sposób był realizowany w układzie pomiarowym warunek stałej temperatury początkowej (3.10). Następnie, po stabilizacji temperatury wewnątrz próbki, przez górną grzałkę znajdującą się na powierzchni $x = 0$ (rys. 31), przepływał zmienny prąd z zadaną częstotliwością i amplitudą. W efekcie, na górnej powierzchni próbki grzałka generowała zmienną okresowo temperaturę, która oscylowała wokół temperatury

początkowej, co powodowało, że w ośrodku propagowała się fala termiczna o częstotliwości równej modulacji prądu. Tak uzyskano w eksperymencie warunek brzegowy pierwszego rodzaju (3.11).

Do monitorowania temperatury górnej i dolnej powierzchni próbki, wykorzystano dwie termopary przytwierdzone do płytek miedzianych będących w kontakcie cieplnym z próbką. Kontakt cieplny stanowiła warstwa pasty silikonowej. Kontakt ten musiał być także zapewniony pomiędzy elementami grzejnymi, a płytkami. Cienkie płytki tzw. alundu (tlenku glinu (III)) zostały umieszczone pomiędzy warstwami grzejnymi grzałek a płytkami miedzianymi w celu zapewnienia izolacji elektrycznej.



Rys. 31. Geometria pomiaru.

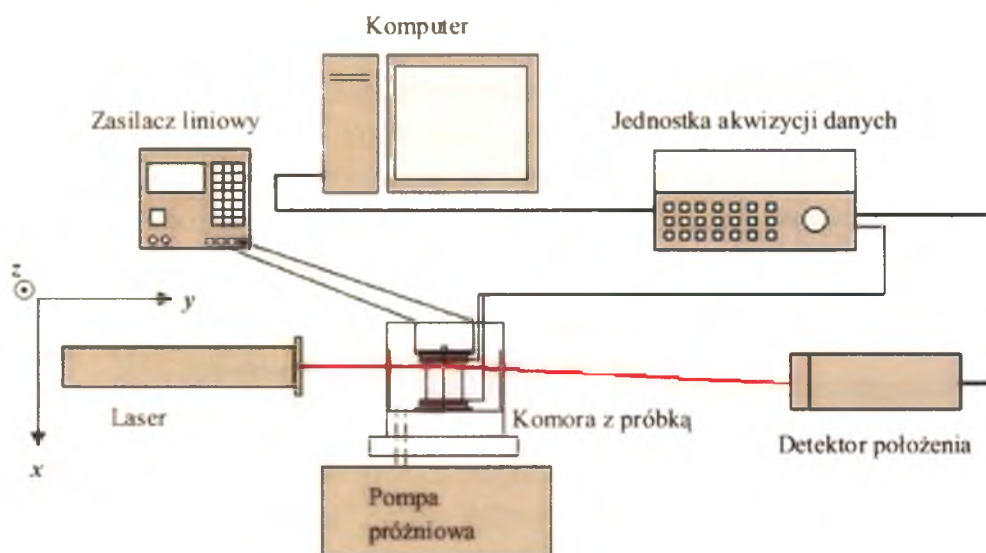
Cały układ znajdował się w specjalnej komorze, która była odpompowywana do ciśnienia rzędu 10^{-1} mbar (używano pompy Varian IDP 3) przed każdym pomiarem. Dzięki temu został zapewniony jednowymiarowy przepływ ciepła w badanych próbkach przez wyeliminowane odprowadzania ciepła do otoczenia przez boczne ścianki próbki. Dodatkowo, obniżenie ciśnienia w komorze umożliwiało szybszą stabilizację warunków początkowych dla próbki badanej w wyższych temperaturach.

Do detekcji zaburzenia temperatury w próbce wykorzystano zjawisko mirażu. Polega ona na rejestracji zmian kierunku propagacji wiązki sondującej po przejściu przez soczewkę cieplną. Soczewka cieplna powstaje w obszarze, w którym zachodzą zmiany współczynnika załamania światła spowodowane rozchodzącą się w ośrodku falą termiczną. Opis teoretyczny detekcji sygnału przedstawiono w pracach [96, 97].

W tym przypadku wiązka sondująca z lasera helowo neonowego (LASOS 7672) przebiegała przez wnętrze kryształu prostopadle do kierunku rozchodzącej się w nim fali termicznej. Tak zadana geometria detekcji warunkuje użycie tego stanowiska tylko dla próbek przezroczystych.

Odchylenie wiązki od pierwotnego kierunku było mierzone przez detektor położenia (DL400-7PCBA). Sygnał z detektora oraz sygnały z obydwu termopar przesyłane były do

jednostki akwizycji danych (Agilent 34970 A), a następnie kierowane do komputera za pomocą protokołu komunikacji RS 232. Schemat stanowiska pomiarowego znajduje się na rys. 32.



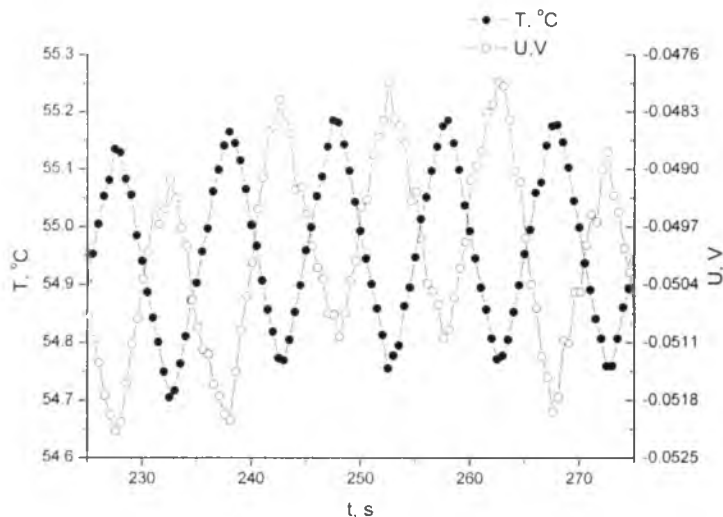
Rys. 32. Schemat stanowiska pomiarowego.

Oprogramowanie dołączone do urządzenia akwizycji danych umożliwiło monitorowanie na bieżąco temperatury obydwu powierzchni próbki oraz sygnału z detektora. Na podstawie opóźnień czasowych pomiędzy sygnałem przychodzącym z górnej termopary, czyli ze źródła generowanej fali termicznej, a sygnałami z detektora dla różnych położeń wiązki lasera w próbce, wyznaczono przesunięcia fazowe.

4. Badania eksperymentalne

Temperaturowe zależności dyfuzyjności cieplnej badanych monokryształów zostały wyznaczone w oparciu o metodę termofalową opisaną szczegółowo w rozdziale 3. Dla każdej próbki zmierzono dyfuzyjność cieplną dla siedmiu różnych temperatur z przedziału od 30 °C do 300 °C. Dla kryształów granatu itrowo – glinowego dyfuzyjność cieplną w funkcji temperatury badano dla jednego kierunku, jako że jest to materiał izotropowy cieplnie, co potwierdzają liczne prace wymienione w rozdziale 1. Natomiast w przypadku kryształów ortowanadianu itru, ze względu na jego strukturę tetragonalną, badania prowadzone były w kierunku równoległym do osi c [001] i w jednym z kierunków do niego prostopadłym. Temperaturowe charakterystyki dyfuzyjności cieplnej dla kryształów oksyboranu gadolinowo wapniowego zostały wyznaczone dla wszystkich trzech kierunków indykatrixy optycznej X , Y i Z .

Wyznaczenie dyfuzyjności cieplnej polegało na zmierzeniu opóźnienia czasowego pomiędzy składową harmoniczną temperatury rejestrowanej na górnej powierzchni próbki, gdzie generowano falę termiczną, a sygnałem przychodzącym z detektora dla różnych położen wiązki sondującej lasera w próbce. Opóźnienie czasowe dla poszczególnych pozycji wiązki było mierzone dla pięciu sąsiadujących maksimów, a potem uśredniane. Przykład zarejestrowanych przebiegów, na podstawie których wyznaczano opóźnienie czasowe pokazano na rys. 33. Zostały one otrzymane dla jednego z położen wiązki laserowej w kryształach YAG, przy modulacji temperatury wokół 55 °C.



Rys. 33. Opóźnienie czasowe sygnału mierzonego przez detektor (□) dla wybranej pozycji wiązki lasera w kryształach YAG względem sygnału z górnej termopary (•) oscylującego wokół 55 °C.

Przesunięcia fazowe zostały obliczone na podstawie wzoru

$$\Delta\phi = 2\pi f\Delta t, \quad (4.1)$$

gdzie Δt to opóźnienie czasowe, a f częstotliwość modulacji temperatury grzałki znajdującej się na górnej powierzchni próbki, która wynosiła 100 mHz. Częstotliwość modulacji została tak dobrana, aby próbka spełniała warunek grubej cieplnie, a jednocześnie, żeby fala termiczna nie została pochłonięta na zbyt krótkiej odległości, uniemożliwiającej wykonanie pomiarów.

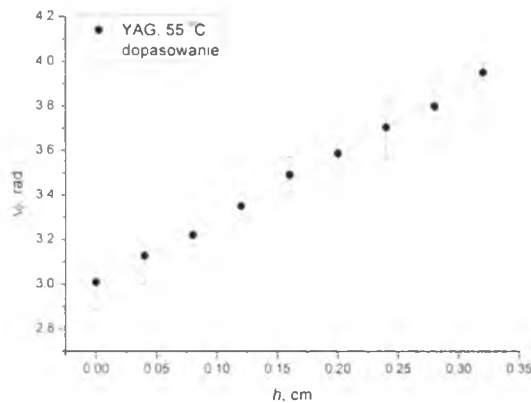
Zależność przesunięcia fazowego fali termicznej $\Delta\phi$ od odległości x od źródła jest opisana równaniem (3.15), które w celu przypomnienia przedstawiono także poniżej

$$\Delta\phi = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} x + \phi_0.$$

Jako, że bezwzględny pomiar odległości x jest trudny, to pomiary prowadzono w funkcji odległości h od położenia początkowego x_0 wiązki sondującej. Wielkości te wiążą prostą zależność

$$x = x_0 + h, \tag{4.2}$$

gdzie x_0 jest pewną stałą. Znajomość x_0 nie jest wymagana, ponieważ dyfuzyjność cieplna każdego kryształu dla poszczególnych temperatur jest wyznaczana na podstawie współczynnika kierunkowego prostej (wzór 3.16) otrzymanych przesunięć fazowych w funkcji h . Przykładowy wykres przesunięć fazowych fali termicznej w funkcji położenia wiązki lasera otrzymany dla kryształu YAG w temperaturze 55 °C znajduje się na rys. 34.



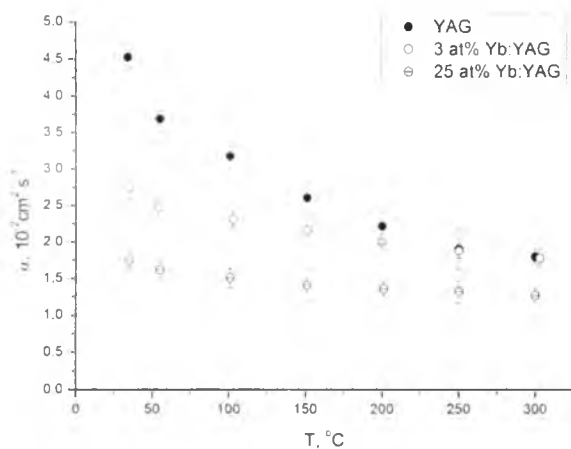
Rys. 34. Wykres przesunięć fazowych fali termicznej w funkcji położenia wiązki lasera dla kryształu YAG dla temperatury 55 °C.

W dodatku zamieszczonym na końcu pracy zostały przedstawione wyniki pomiarów wykonanych dla wszystkich badanych monokryształów. Na rysunkach 52-56, 57-64 oraz 65-73 pokazano zależności przesunięcia fazowego od położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach. odpowiednio dla kryształów YAG, YVO₄ i GdCOB.

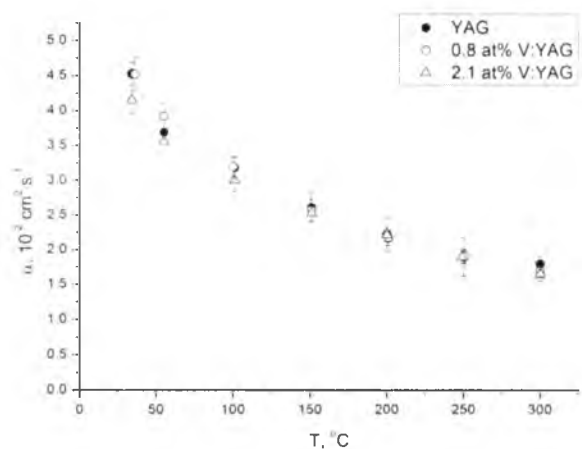
4.1. Wyniki dla kryształów YAG

Jak wspomniano we wstępie do rozdziału, dyfuzyjność cieplna badanych kryształów w funkcji temperatury została wyznaczona w oparciu o zależność przesunięcia fazowego od położenia sondującej wiązki w próbce. Wszystkie wykresy znajdujące się na rysunkach 52-73 przedstawiają liniową zależność $\Delta\phi(h)$. Niepewności dotyczące przesunięć fazowych oraz dyfuzyjności cieplnych zostały oszacowane według Przewodnika Głównego Urzędu Miar pt. „Wyrażanie niepewności pomiaru” [98].

Temperaturowe zależności dyfuzyjności cieplnej dla kryształów Yb:YAG i V:YAG zostały pokazane na rys. 35 i 36, a wyniki zebrano w tabeli 16. Dyfuzyjność cieplna została wyrażona w $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ze względu na powszechność stosowania tej jednostki w literaturze.



Rys. 35. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami Yb kryształu YAG w funkcji temperatury.



Rys. 36. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami V kryształu YAG w funkcji temperatury.

Otrzymane wyniki pokazują, że dyfuzyjność cieplna wszystkich kryształów YAG w badanym zakresie temperatur od 34 °C do 303 °C maleje wraz z rosnącą temperaturą. Największe spadki dyfuzyjności cieplnej w badanym przedziale temperatur zaobserwowano dla czystego monokryształu YAG i dla próbek słabo domieszkowanych wanadem. Wartość dyfuzyjności cieplnej czystego kryształu YAG zmierzona w temperaturze 34 °C wynosi $4,53 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a domieszkowanego 0,8 at% V i 2,1 at% V: $4,52 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ i $4,16 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. W temperaturze 300 °C dyfuzyjność cieplna tych kryształów maleje do wartości odpowiednio $1,80 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $1,70 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ i $1,66 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Natomiast dyfuzyjność cieplna kryształów domieszkowanych 3 at% Yb i 25 at% Yb wynosi $2,75 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ oraz $1,74 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ w temperaturze 35 °C i spada odpowiednio do wartości $1,78 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ i $1,27 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ w temperaturze 300 °C.

Dodatkowo dyfuzyjność cieplna maleje także wraz z rosnącą koncentracją domieszki. Dyfuzyjność cieplną czystego monokryształu YAG w funkcji temperatury pokazano zarówno na rys. 35 jak i na rys. 36, aby móc zilustrować wpływ domieszkowania jonami iterbu i wanadu na tę wielkość fizyczną. Chociaż domieszka 0,8 at% V zmniejsza dyfuzyjność w niewielkim stopniu, porównywalnym z samą niepewnością pomiarową, to 2,1 at% V

powoduje już spadek do wartości $4,16 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ w odniesieniu do wartości $4,53 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla niedomieszkowanego kryształu YAG w temperaturze 34-36 °C. Natomiast wprowadzenie domieszki iterbu na poziomie 3 at% powoduje spadek dyfuzyjności cieplnej do wartości $2,75 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a domieszka 25 at% Yb obniża tą wartość do $1,74 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ w temperaturze 34-36 °C.

Wyniki pokazują także, że dyfuzyjności cieplne słabo domieszkowanych próbek, wraz z rosnącą temperaturą zaczynają dążyć do tej samej wartości dyfuzyjności cieplnej, którą posiada czysty kryształ YAG.

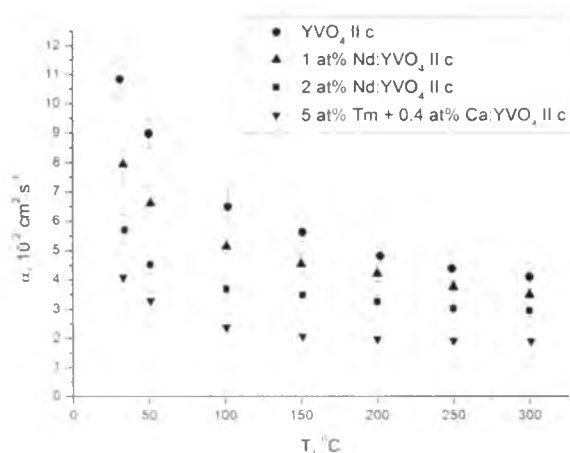
Tabela 16. Wartości dyfuzyjności cieplnej wraz z niepewnościami pomiarowymi wyznaczone dla monokryształów YAG w różnych temperaturach.

YAG		3 at% Yb:YAG		25 at% Yb:YAG	
T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
34	4,53(16)	35	2,75(16)	35	1,74(10)
55	3,69(10)	54	2,48(10)	55	1,62(10)
101	3,18(16)	103	2,31(10)	101	1,51(13)
151	2,61(22)	151	2,16(18)	151	1,41(21)
200	2,22(24)	200	2,00(10)	201	1,36(10)
250	1,90(28)	250	1,88(10)	250	1,32(15)
300	1,80(10)	303	1,78(12)	300	1,27(10)
0,8 at% V:YAG		2,1 at% V:YAG			
T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		
36	4,52(24)	34	4,16(21)		
55	3,92(19)	55	3,57(11)		
100	3,19(14)	101	3,00(17)		
151	2,57(15)	151	2,53(11)		
201	2,17(11)	200	2,22(10)		
251	1,91(10)	249	1,90(10)		
300	1,70(10)	300	1,66(10)		

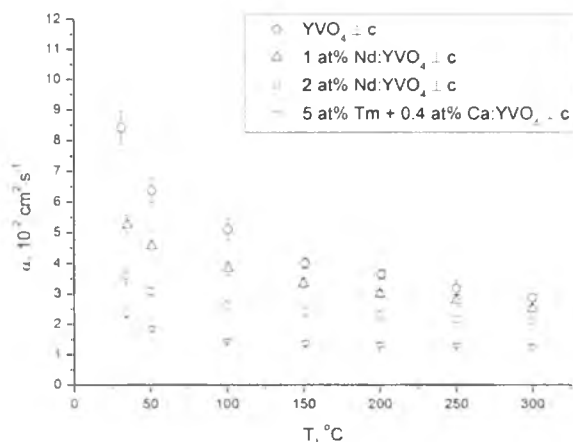
4.2. Wyniki dla kryształów YVO_4

Na rys. 37 i rys. 38 zostały przedstawione zależności dyfuzyjności cieplnej od temperatury dla kryształów YVO_4 wyznaczone odpowiednio dla kierunku równoległego do c i prostopadłego do c .

W tabeli 17 znajdują się otrzymane wartości dyfuzyjności cieplnych zbadanych próbek wraz z niepewnościami pomiarowymi.



Rys. 37. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami Nd, Tm i Ca kryształu YVO_4 wyznaczona dla kierunku $\parallel c$ w funkcji temperatury.



Rys. 38. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami Nd, Tm i Ca kryształu YVO_4 wyznaczona dla kierunku $\perp c$ w funkcji temperatury.

W przypadku kryształów YVO_4 ujawniła się anizotropia właściwości cieplnych. Wszystkie zbadane próbki tego kryształu posiadają największe wartości dyfuzyjności ciepłej w kierunku równoległym do osi c . Otrzymane wyniki pokazują, że dyfuzyjność cieplna badanych kryształów maleje wraz z rosnącą temperaturą w przedziale $31\text{ }^{\circ}\text{C} - 301\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wielkość spadku dyfuzyjności cieplnej w danym zakresie temperatury zależy od wprowadzonej koncentracji domieszki. Najsilniej maleje dyfuzyjność cieplna czystego monokryształu YVO_4 , zarówno dla kierunku $\parallel c$, z wartości $10,84 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla $31\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $4,09 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, jak i dla kierunku $\perp c$, z wartości $8,43 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla $31\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $2,88 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wyniki otrzymane dla kryształów YVO_4 także potwierdzają, że wraz ze wzrostem koncentracji domieszki dyfuzyjność cieplna maleje zarówno dla kierunku $\parallel c$, jak i dla kierunku $\perp c$. Zachowanie takie można obserwować na wykresach znajdujących się na rys. 37 i rys. 38. Wprowadzenie domieszki 1 at% Nd do czystego kryształu YVO_4 powoduje, że w temperaturach $31\text{--}34\text{ }^{\circ}\text{C}$ dyfuzyjność cieplna maleje dla kierunku c z wartości $10,84 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ do $7,94 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a dla kierunku $\perp c$ z wartości $8,43 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ do $5,27 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Największy spadek dyfuzyjności cieplnej w obszarze niższych temperatur występuje dla najsilniej domieszkowanej próbki 5 at% Tm + 0,4 at% Ca: YVO_4 : $4,09 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla kierunku $\parallel c$ oraz $2,361 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla kierunku $\perp c$ przy $33\text{--}34\text{ }^{\circ}\text{C}$.

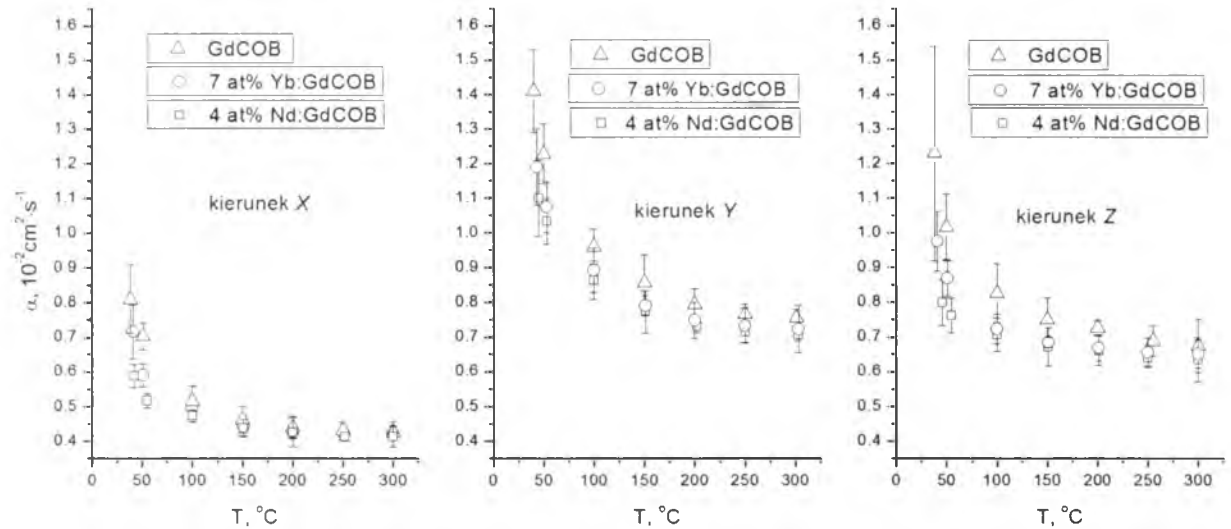
Tabela 17. Wartości dyfuzyjności cieplnej wraz z niepewnościami pomiarowymi wyznaczone dla monokryształów YVO_4 w różnych temperaturach.

YVO_4				1 at% Nd:YVO_4			
$\parallel c$		$\perp c$		$\parallel c$		$\perp c$	
T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2},$ cm²·s⁻¹	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2},$ cm²·s⁻¹	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2},$ cm²·s⁻¹	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2},$ cm²·s⁻¹
31	10,84(67)	31	8,43(54)	33	7,94(57)	35	5,27(31)
50	8,98(52)	51	6,38(40)	51	6,61(59)	51	4,57(20)
102	6,49(64)	101	5,11(36)	101	5,14(21)	101	3,84(23)
151	5,62(34)	151	4,01(16)	150	4,54(36)	150	3,35(15)
202	4,81(26)	201	3,64(16)	200	4,21(27)	200	3,00(11)
249	4,38(48)	250	3,19(23)	250	3,75(17)	250	2,79(19)
300	4,09(21)	300	2,88(12)	300	3,49(19)	300	2,52(10)
2 at% Nd:YVO_4				5 at% Tm + 0,4 at% Ca:YVO_4			
$\parallel c$		$\perp c$		$\parallel c$		$\perp c$	
T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2},$ cm²·s⁻¹	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2},$ cm²·s⁻¹	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2},$ cm²·s⁻¹	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2},$ cm²·s⁻¹
34	5,70(53)	34	3,59(26)	33	4,09(13)	34	2,361(95)
51	4,52(32)	50	3,08(13)	51	3,29(35)	51	1,861(59)
101	3,68(18)	100	2,60(20)	101	2,38(13)	100	1,455(51)
151	3,48(10)	151	2,41(19)	151	2,07(16)	151	1,379(72)
200	3,26(23)	200	2,31(17)	200	1,973(69)	200	1,315(50)
250	3,02(17)	250	2,16(10)	250	1,914(73)	250	1,295(52)
300	2,95(22)	300	2,11(10)	301	1,903(39)	300	1,253(48)

4.3. Wyniki dla kryształów GdCOB

Temperaturowe zależności dyfuzyjności cieplnej dla kryształów GdCOB wzdłuż kierunków indykatrysy optycznej X , Y i Z zostały pokazane na rys. 39.

W tabeli 18 znajdują się otrzymane wartości dyfuzyjności cieplnych zbadanych próbek wraz z niepewnościami pomiarowymi.



Rys. 39. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami Nd i Yb kryształu GdCOB wyznaczona wzdłuż kierunków indykatrysy optycznej X , Y i Z .

Wyniki otrzymane dla czystego i domieszkowanych neodymem oraz iterbem monokryształów GdCOB potwierdzają silną anizotropię właściwości cieplnych ze względu układ jednoskośny, w którym krystalizują. Wszystkie zbadane próbki wykazują największe wartości dyfuzyjności cieplnej dla kierunku Y , a najmniejsze dla kierunku X . Tak samo jak w przypadku kryształów YAG i YVO_4 , dyfuzyjność cieplna kryształów GdCOB jest malejącą funkcją temperatury. Największy spadek dyfuzyjności cieplnej w przedziale temperatury od $38\text{ }^\circ\text{C}$ do $300\text{ }^\circ\text{C}$ występuje dla niedomieszkowanego kryształu GdCOB. Dla kierunku X dyfuzyjność cieplna maleje do wartości $0,425 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ z $0,81 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, dla kierunku Y do wartości $0,755 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ z $1,41 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a dla kierunku Z do wartości $0,674 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ z $1,23 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Względne zmiany dyfuzyjności cieplnej w badanym obszarze temperatur są mniejsze dla kryształów domieszkowanych iterbem i neodymem.

Jednocześnie wprowadzenie jonów domieszki powoduje obniżenie w obszarze niższych temperatur wartości dyfuzyjności cieplnej kryształów GdCOB wzdłuż wszystkich kierunków optycznych w porównaniu do czystej próbki. Największy spadek dyfuzyjności cieplnej otrzymano dla próbki GdCOB domieszkowanej 4 at% Nd: $0,588 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ z $0,81 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla kierunku X , $1,10 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ z $1,41 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla kierunku Y oraz $0,798 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ z $1,23 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dla kierunku Z , odnosząc do wartości dyfuzyjności cieplnej dla czystego kryształu w temperaturach $38\text{--}46\text{ }^\circ\text{C}$.

Zaobserwowano także, że wraz z rosnącą temperaturą wpływ domieszki na wielkość dyfuzyjności cieplnej słabnie, a w temperaturze bliskiej $300\text{ }^\circ\text{C}$ staje się zaniedbywalny.

Tabela 18. Wartości dyfuzyjności cieplnej wraz z niepewnościami pomiarowymi wyznaczone dla monokryształów GdCOB w różnych temperaturach.

GdCOB					
<i>X</i>		<i>Y</i>		<i>Z</i>	
T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
38	0,81(10)	40	1,41(12)	38	1,23(31)
51	0,703(39)	50	1,227(81)	50	1,017(94)
100	0,516(42)	100	0,960(51)	100	0,826(85)
150	0,462(38)	150	0,857(81)	150	0,750(62)
200	0,439(32)	200	0,795(44)	200	0,726(21)
250	0,430(25)	250	0,767(28)	255	0,688(45)
300	0,425(18)	301	0,755(25)	300	0,674(76)
4 at% Nd:GdCOB					
<i>X</i>		<i>Y</i>		<i>Z</i>	
T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
42	0,588(33)	45	1,10(11)	46	0,798(65)
55	0,517(21)	53	1,033(65)	55	0,762(50)
100	0,473(18)	100	0,864(55)	100	0,707(48)
151	0,438(24)	151	0,773(61)	151	0,671(55)
200	0,425(42)	202	0,731(20)	201	0,660(43)
252	0,413(13)	250	0,715(30)	250	0,639(26)
300	0,412(30)	303	0,707(18)	300	0,635(65)

Tabela 18. Wartości dyfuzyjności cieplnej wraz z niepewnościami pomiarowymi wyznaczone dla monokryształów GdCOB w różnych temperaturach.

7 at% Yb:GdCOB					
X		Y		Z	
T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	T, °C	$\alpha \cdot 10^{-2}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
41	0,716(77)	43	1,19(11)	41	0,975(86)
51	0,590(33)	53	1,074(74)	51	0,869(51)
100	0,493(14)	100	0,892(64)	100	0,723(43)
151	0,443(31)	151	0,791(28)	151	0,684(14)
200	0,427(18)	200	0,749(52)	201	0,668(38)
251	0,422(19)	250	0,733(51)	250	0,656(41)
300	0,420(37)	303	0,723(68)	300	0,651(40)

5. Analiza wyników eksperymentalnych

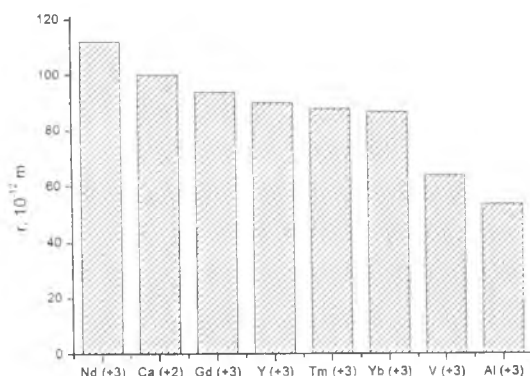
Niniejszy rozdział obejmuje analizę wpływu domieszkowania na otrzymane temperaturowe zależności dyfuzyjności cieplnej badanych monokryształów. W analizie wyników została uwzględniona anizotropia właściwości cieplnych. Zmiany dyfuzyjności cieplnej kryształów pojawiające się wraz z wprowadzeniem domieszki oraz rosnącą temperaturą zostały wyjaśnione w oparciu o mechanizmy rozpraszania fononów, występujące podczas transportu ciepła w kryształach dielektrycznych.

Uproszczony model fononowego przewodnictwa cieplnego pozwala, zgodnie ze wzorem (3), który dla przypomnienia przedstawiono także poniżej

$$\alpha = \frac{1}{3} u \Lambda,$$

powiązać dyfuzyjność cieplną ze średnią prędkością fononów u oraz ich średnią drogą swobodną Λ . Badania literaturowe przeprowadzone w rozdziale pierwszym wykazały, że prędkość średnia fononów praktycznie nie ulega zmianie w szerokim zakresie temperatur. Również rosnąca koncentracja domieszki w niewielkim stopniu wpływa na prędkość fononów, co zostało zbadane w pracach [87, 99]. Zatem spadek dyfuzyjności cieplnej wraz z rosnącą koncentracją domieszek jest spowodowany skróceniem średniej drogi swobodnej fononów.

W analizie przeprowadzonej w dalszej części rozdziału uwzględniono dwa mechanizmy wpływające na skrócenie średniej drogi swobodnej fononów. Są nimi rozpraszanie fononów na innych fononach związane z rosnącą temperaturą badanych monokryształów oraz rozpraszanie fononów na defektach struktury krystalicznej, jakimi są wprowadzane domieszki. Badając wpływ domieszkowania na otrzymane temperaturowe zależności dyfuzyjności cieplnej monokryształów zwrócono uwagę na różnicę promieni jonowych domieszek, co może wpływać na sposób lokowania się domieszki w sieci krystalicznej i decydować o ilości generowanych defektów w kryształach. Różnice promieni jonowych domieszek oraz atomów, które mogą być przez nie zastępowane ilustruje rys. 40.



Rys. 40. Promienie jonowe wybranych pierwiastków dla liczby koordynacyjnej 6 [37].

Pierwsza część rozdziału obejmuje analizę względnych zmian dyfuzyjności cieplnej badanych monokryształów spowodowanych wyżej wspomnianymi czynnikami. W drugiej części rozdziału, podjęto próbę dopasowania odpowiedniego modelu teoretycznego do wyników pomiarów. Pokazano, że interpretacja uzyskanych wyników jest możliwa w oparciu o teorię Debye'a przewodnictwa cieplnego kryształów dielektrycznych. Trzecią, a zarazem ostatnią część rozdziału stanowią wnioski.

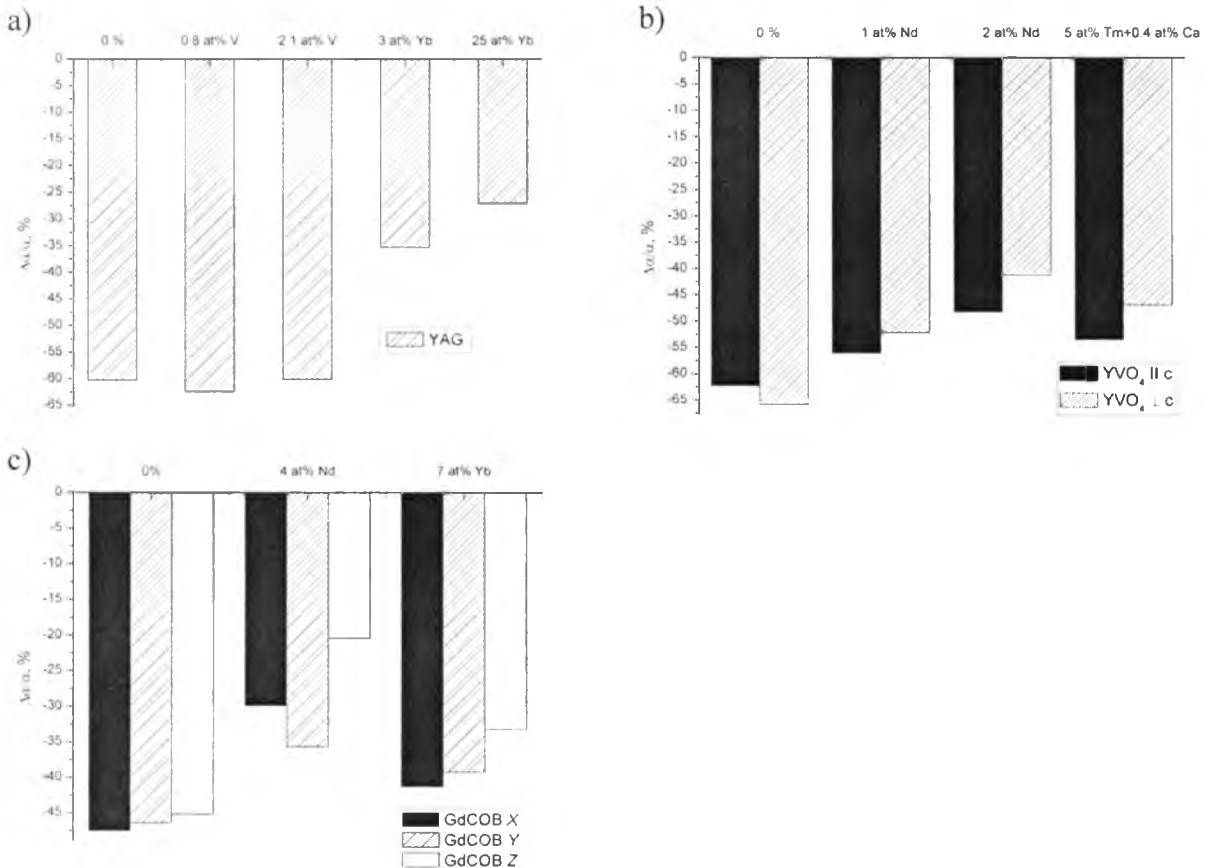
5.1. Analiza względnych zmian dyfuzyjności cieplnej monokryształów YAG, YVO₄ i GdCOB

5.1.1. Wpływ temperatury na dyfuzyjność cieplną monokryształów

Względne zmiany dyfuzyjności cieplnej monokryształów spowodowane rosnącą temperaturą zostały obliczone za pomocą poniższego wzoru oraz przedstawione na rys. 41.

$$\Delta\alpha = \frac{\alpha_{300\text{ }^{\circ}\text{C}} - \alpha_{30\text{ }^{\circ}\text{C}}}{\alpha_{30\text{ }^{\circ}\text{C}}} \cdot 100\% \quad (5.1)$$

We wzorze (5.1) $\alpha_{300\text{ }^{\circ}\text{C}}$ jest dyfuzyjnością cieplną monokryształu wyznaczoną w temperaturze 300 °C, a $\alpha_{30\text{ }^{\circ}\text{C}}$ dyfuzyjnością cieplną dla najniższej temperatury.



Rys. 41. Względne zmiany dyfuzyjności cieplnej przy wzroście temperatury z zakresu od 30 °C do 300 °C dla czystych i domieszkowanych monokryształów: a) YAG, b) YVO₄ i c) GdCOB.

Otrzymane wyniki pokazują, że dyfuzyjność cieplna wszystkich próbek maleje wraz z rosnącą temperaturą. Takie zachowanie może być wyjaśnione skróceniem średniej drogi swobodnej fononów na skutek wzrostu częstotliwości rozproszeń typu fonon-fonon wraz ze wzrostem temperatury. Efekt jest silniejszy dla czystych i słabo domieszkowanych próbek monokryształów, w których średnia droga swobodna nie jest dodatkowo ograniczana w niższych temperaturach przez rozpraszanie na defektach.

W kryształach YAG największe spadki dyfuzyjności cieplnej, o około 60%, odnotowano dla czystej próbki i próbek słabo domieszkowanych wanadem (rys. 41 a).

W przypadku monokryształów YVO₄ największe zmiany w dyfuzyjności cieplnej zaobserwowano dla niedomieszkowanej próbki – 62% dla kierunku równoległego do osi *c* oraz prawie 66% dla kierunku do niego prostopadłego (rys. 41 b).

Spośród trzech zbadanych próbek monokryształów GdCOB, najsilniejszy spadek dyfuzyjności cieplnej spowodowany temperaturą występuje w próbce niedomieszkowanej i osiąga 45% dla kierunku osi optycznej *X*, 46% dla kierunku *Y* oraz 47% dla kierunku *Z* (rys. 41 c).

5.1.2. Wpływ domieszkowania w zależności od temperatury na dyfuzyjność cieplną monokryształów

Względne zmiany dyfuzyjności cieplnej monokryształów domieszkowanych w odniesieniu do czystej próbki dla każdej z mierzonych temperatur zostały obliczone w oparciu o wzór

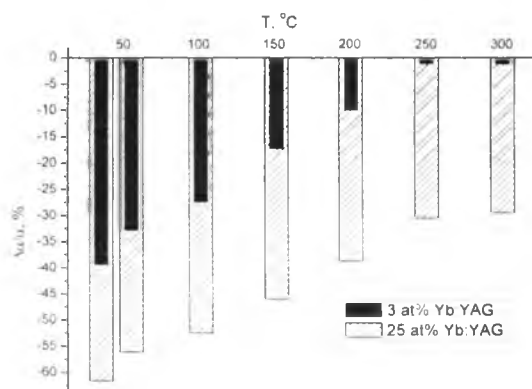
$$\Delta\alpha = \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0} \cdot 100\% \quad (5.2)$$

gdzie α jest dyfuzyjnością cieplną domieszkowanego monokryształu, a α_0 dyfuzyjnością cieplną niedomieszkowanego monokryształu. Wyniki dla kryształów YAG przedstawione są na rys. 42, dla kryształów YVO₄ na rys. 43, a dla GdCOB na rys. 44.

Wpływ domieszkowania w temperaturach bliskich pokojowej na dyfuzyjność cieplną monokryształów

Oprócz zmniejszenia dyfuzyjności cieplnej wszystkich próbek powodowanej rosnącą temperaturą, w domieszkowanych kryształach następuje jednocześnie obniżenie wartości tej wielkości w temperaturze bliskiej pokojowej w stosunku do kryształów niedomieszkowanych. Wynika to z pojawienia się kolejnego mechanizmu odpowiedzialnego za skrócenie średniej drogi swobodnej fononów. Jest nim rozpraszanie fononów na defektach struktury krystalicznej, jakimi są wprowadzone domieszki. Częstotliwość rozproszeń fononów rośnie wraz z rosnącą koncentracją defektów, co potwierdzają otrzymane wyniki.

W przypadku kryształów YAG, dyfuzyjność cieplna w temperaturze 34 °C/35 °C spada o 39% dla próbki domieszkowanej 3 at% Yb, a domieszkowanej z koncentracją 25 at% Yb aż o 61% w porównaniu do niedomieszkowanego YAG (rys. 42). Jony iterbu zastępują w sieci krystalicznej jony itru. Ponieważ różnica między ich promieniami jonowymi jest niewielka (rys. 40), monokryształ YAG może być domieszkowany iterbem w szerokim zakresie koncentracji.

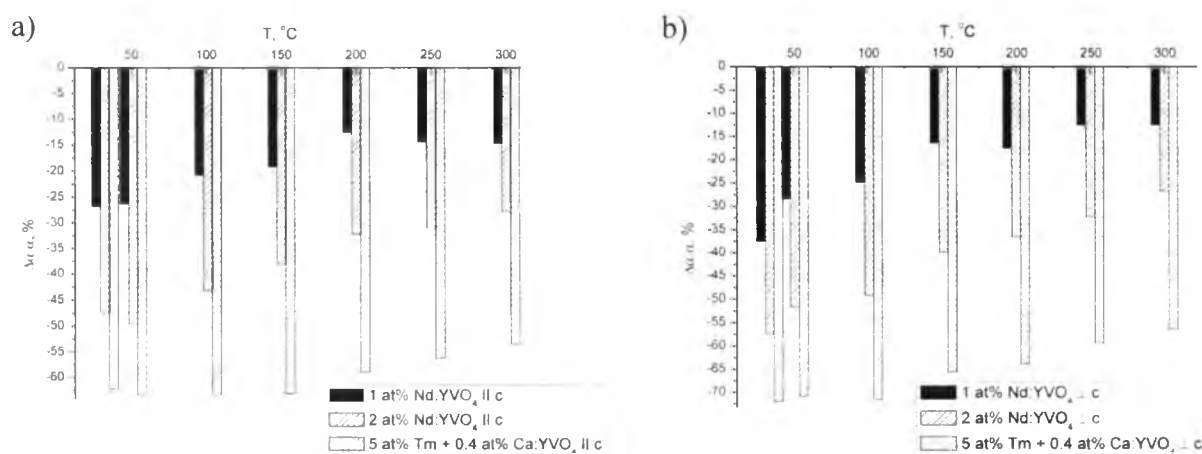


Rys. 42. Względne zmiany dyfuzyjności cieplnej dla monokryształów YAG domieszkowanych iterbem w odniesieniu do czystego monokryształu.

Jak pokazano w rozdziale czwartym, dla próbek YAG domieszkowanych jonami wanadu dyfuzyjność cieplna maleje w temperaturze 34 °C zaledwie o 0,2% dla 0,8 at% V, lecz przy koncentracji 2,1 at% V już o 8%. Zmiany dyfuzyjności cieplnej tych próbek dla kolejnych temperatur nie zostały pokazane na wykresie, ponieważ są na tyle niewielkie, że mieszczą się w granicach niepewności pomiarowych. Mała zmiana dyfuzyjności cieplnej dla kryształów YAG domieszkowanych wanadem jest prawdopodobnie związana z niską koncentracją domieszki.

Otrzymane wyniki dla monokryształów YAG pokazują, że im większa koncentracja domieszki, tym większy spadek dyfuzyjności cieplnej.

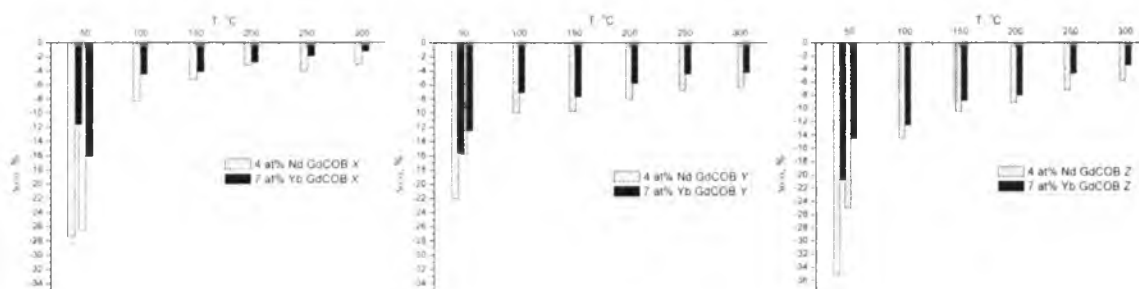
Taki sam efekt zaobserwowano dla monokryształów YVO₄ wzdłuż kierunku *c* (rys. 43 a) oraz wzdłuż kierunku do niego prostopadłego (rys. 43 b).



Rys. 43. Względne zmiany dyfuzyjności cieplnej dla monokryształów YVO₄ domieszkowanych neodymem, tutelem oraz wapniem w odniesieniu do czystego monokryształu: a) wzdłuż kierunku $\parallel c$, b) wzdłuż kierunku $\perp c$.

Obniżenie dyfuzyjności cieplnej w temperaturze bliskiej pokojowej próbek YVO_4 domieszkowanych 1 at% Nd, 2 at% Nd oraz 5 at% Tm + 0,4 at% Ca w stosunku do czystej wynosi kolejno: 27%, 47% i 62% dla kierunku $\parallel c$. Natomiast dla kierunku $\perp c$ zmiany te są większe i sięgają odpowiednio 37%, 51% oraz 72%.

Wyniki otrzymane dla próbek GdCOB potwierdzają, że domieszkowanie kryształu powoduje zmniejszenie dyfuzyjności cieplnej (rys. 44).



Rys. 44. Względne zmiany dyfuzyjności cieplnej w kierunku X , Y i Z dla monokryształów GdCOB domieszkowanych neodymem i iterbem w odniesieniu do czystego monokryształu.

Jednak interesujący jest fakt, że domieszka 4 at% Nd powoduje większy spadek dyfuzyjności cieplnej dla wszystkich rozważanych kierunków niż domieszka 7 at% Yb. W temperaturze 41 °C – 45 °C domieszka neodymu obniża dyfuzyjność cieplną wzdłuż X o 27%, wzdłuż Y o 22% i Z o 35%. Natomiast wprowadzona domieszka iterbu zmienia ją o 12% dla X , 16% dla Y i 21% dla Z .

Taki efekt może być spowodowany różnym lokowaniem się domieszek Yb i Nd w strukturze krystalicznej GdCOB. W pracy [87] zbadano wpływ domieszek iterbu i neodymu na stałe sieciowe tych monokryształów. Okazało się, że jony Yb o znacznie mniejszym niż jony Nd promieniu jonowym powodują zwiększenie stałych sieciowych komórki elementarnej kryształu GdCOB. Wyciągnięto wniosek, że jony iterbu mogą lokować się w przestrzeniach międzywęzłowych $(BO_3)^{3-}$.

Na podstawie wyników otrzymanych w niniejszej pracy, można przypuszczać, że jony neodymu zastępują atomy w węzłach sieci krystalicznej i stanowią tym samym większy defekt.

Wpływ domieszkowania w wyższych temperaturach na dyfuzyjność cieplną monokryształów

Chociaż domieszkowanie powoduje wyraźny spadek dyfuzyjności cieplnej badanych monokryształów w niższych temperaturach w porównaniu do czystych próbek, to wraz z rosnącą temperaturą wpływ domieszki maleje, co można zaobserwować na rys. 42-44. Dzieje się tak dlatego, że wkład w obniżenie dyfuzyjności cieplnej jaki wnosi rozpraszanie fononów na domieszkach pozostaje stały, a wraz z rosnącą temperaturą zaczyna dominować rozpraszanie fononów na fononach. W rezultacie, gdy drugi z mechanizmów jest wystarczająco silny w wysokich temperaturach, wpływ domieszki na dyfuzyjność cieplną kryształu może być zaniedbywalny.

Fakt ten jest widoczny w kryształach 3 at% Yb:YAG, gdzie dyfuzyjność cieplna w temperaturze 34/35 °C jest niższa od niedomieszkowanego YAG o 39%, ale w temperaturze 300 °C różnica ta wynosi już zaledwie 1% (rys. 42). Podobny efekt występuje dla próbek słabo domieszkowanych wanadem.

Jedynie dyfuzyjność cieplna próbki YAG domieszkowanej 25 at% Yb jest nadal niższa o 29% w temperaturze 300 °C. Kryształ ten może być traktowany, jako roztwór stały kryształów YAG i YbAG z wysoką koncentracją centrów rozproszeniowych, co powoduje, że w wysokich temperaturach rozpraszanie fononów na defektach jest stale najważniejszym mechanizmem.

W przypadku monokryształów YVO₄ wraz z rosnącą temperaturą wpływ domieszki słabnie. Jednak, otrzymane wyniki pokazują, że w temperaturze 300 °C dyfuzyjności cieplne domieszkowanych próbek ciągle różnią się od czystej próbki. Różnica ta wynosi 15%, 28% i 53% dla domieszki 1 at% Nd, 2 at% Nd i 5 at% Tm + 0,4 at% Ca wzdłuż kierunku *c* (rys. 43 a), a w kierunku prostopadłym do *c* odpowiednio 12%, 27% oraz 56% (rys. 43 b).

Zmiany dyfuzyjności cieplnych monokryształów GdCOB domieszkowanych 4 at% Nd i 7 at% Yb także maleją wraz z rosnącą temperaturą. W efekcie, w okolicy 300 °C osiągają porównywalne wartości dyfuzyjności cieplnej z niedomieszkowaną próbką GdCOB w granicach niepewności pomiarowych. Zmiany dyfuzyjności cieplnych wzdłuż wszystkich kierunków w temperaturze 300 °C dla próbki 4 at% Nd: GdCOB nie przekraczają 6%, a dla próbki 7 at% Yb:GdCOB – 4% (rys. 44).

5.1.3. Wpływ domieszkowania i temperatury na anizotropię cieplną monokryształów

Otrzymane zależności dyfuzyjności cieplnej od temperatury dla monokryształów YVO₄ i GdCOB ujawniły występującą w nich anizotropię właściwości cieplnych.

Jak pokazano w poprzednim rozdziale, kryształy YVO₄ posiadają większą dyfuzyjność cieplną wzdłuż kierunku *c*, niż w płaszczyźnie do niego prostopadłej.

Z kolei monokryształy GdCOB charakteryzuje najwyższy stopień anizotropii, przy której dyfuzyjność cieplna różni się ze względu na wszystkie kierunki optyczne *X*, *Y* i *Z*. Największe wartości dyfuzyjności cieplnej we wszystkich próbkach GdCOB otrzymano w kierunku *Y*, a najmniejsze w kierunku *X*.

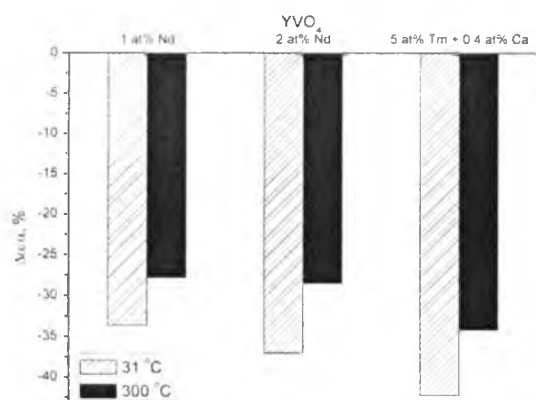
Anizotropia wpływa także na charakter względnych zmian dyfuzyjności ciepłej pokazanej na rys. 43 i 44. Dla kryształów YVO₄ zaobserwowano większe zmiany dyfuzyjności cieplnej w kierunku prostopadłym do *c* niż w kierunku do niego równoległym. Natomiast dla monokryształów GdCOB największe spadki dyfuzyjności cieplnej w niższych temperaturach występują wzdłuż kierunku *Z*, a najmniejsze wzdłuż *X*.

Obliczono względne różnice w dyfuzyjności cieplnej między kierunkami próbek YVO₄ dla najniższej i najwyższej temperatury z mierzzonego zakresu według wzoru

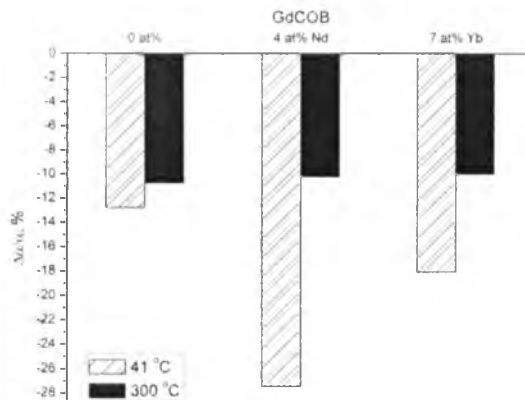
$$\Delta\alpha = \frac{\alpha_{\perp c} - \alpha_{\parallel c}}{\alpha_{\parallel c}} \cdot 100\% \quad (5.3)$$

Analogicznie zostały obliczone różnice w dyfuzyjności cieplnej między kierunkami X , Y i Z dla monokryształów GdCOB.

Zauważono, że anizotropia dyfuzyjności dla obydwu rodzajów monokryształów maleje w wyższych temperaturach (rys. 45 i 46).



Rys. 45. Różnice w dyfuzyjności cieplnej domieszkowanych kryształów YVO_4 pomiędzy kierunkami $\perp c$ i $\parallel c$ dla 31 °C i 300 °C.



Rys. 46. Różnice w dyfuzyjności cieplnej domieszkowanych kryształów GdCOB pomiędzy kierunkami Z i Y dla 41 °C i 300 °C.

W domieszkowanych kryształach YVO_4 różnica w dyfuzyjności cieplnej pomiędzy kierunkami $\parallel c$, a $\perp c$ maleje maksymalnie do 10% przy wzroście temperatury z 31 °C do 300 °C. Uwagę zwraca także wynik, który pokazuje, że z kolei rosnąca koncentracja domieszki zwiększyła różnicę w dyfuzyjności cieplnej pomiędzy kierunkami w próbkach YVO_4 .

Wybierając porównanie anizotropii dla kierunków Y i Z w kryształach GdCOB, okazuje się, że zarówno dla czystej próbki, jak i domieszkowanych rosnąca temperatura zmniejsza różnicę w dyfuzyjności cieplnej pomiędzy tymi kierunkami. Najsilniejsze zredukowanie anizotropii dyfuzyjności cieplnej pod wpływem temperatury występuje w przypadku próbki 4 at% Nd:GdCOB i osiąga 17%. Domieszkowanie monokryształu GdCOB powoduje zwiększenie anizotropii dyfuzyjności cieplnej pomiędzy badanymi kierunkami optycznymi Y i Z w temperaturze 41 °C. Natomiast w temperaturze 300 °C stopień anizotropii cieplnej pozostaje taki sam (na poziomie 10%), bez względu na koncentrację wprowadzonej domieszki. Badania wpływu rosnącej temperatury i koncentracji domieszki na stopień anizotropii cieplnej pomiędzy pozostałymi kierunkami optycznymi X i Y oraz X i Z wykazały podobne rezultaty, co w przypadku wyżej przedstawionego porównania kierunków Y i Z .

5.2. Model Debye'a przewodnictwa cieplnego

Transport ciepła w kryształach dielektrycznych tylko w dużym uproszczeniu może być opisywany za pomocą wzoru (1) wprowadzonym w rozdziale pierwszym.

Ścisła teoria przewodnictwa cieplnego ciał stałych została opracowana przez Debye'a i prowadzi do wyrażenia postaci [100, 101]

$$\kappa = \frac{k_B^4}{2\pi^2 \hbar^3 u} T^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{\tau(x) x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (5.4)$$

We wzorze (5.4) występują:

k_B – stała Boltzmana,

\hbar – zredukowana stała Plancka,

θ_D – temperatura Debye'a wyrażona wzorem

$$\theta_D = \frac{(6\pi^2 n)^{1/3} \hbar u}{k_B}, \quad (5.5)$$

n – koncentracja atomów w kryształach,

u – średnia prędkość dźwięku,

x – zmienna całkowania o postaci

$$x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}, \quad (5.6)$$

ω – częstość fononów oraz

$\tau(x)$ – efektywny czas relaksacji, który w przypadku występowania N procesów rozpraszania fononów może być obliczony ze wzoru

$$\tau(x)^{-1} = \sum_{i=1}^N \tau(x)_i^{-1}, \quad (5.7)$$

gdzie indeks i odnosi się do i -tego z N procesów. W modelu Debye'a uwzględnia się tylko te procesy rozpraszania, w których nie jest zachowany pęd fononów, ponieważ tylko takie prowadzą do powrotu układu do stanu równowagi. Zalicza się do nich następujące procesy rozpraszania [102-105]:

- rozpraszanie fonon-fonon w procesach przerzutu typu *umklapp*,
- rozpraszanie fononów na granicach próbki,
- rozpraszanie fononów na defektach punktowych,
- rozpraszanie fononów na defektach rozciągniętych,
- rozpraszanie fononów na dyslokacjach.

W dalszej części rozdziału założono, że podstawowy wpływ na przewodnictwo cieplne badanych monokryształów ma rozpraszanie fonon-fonon scharakteryzowane przez czas relaksacji τ_u oraz rozpraszanie fononów na defektach punktowych z czasem relaksacji τ_p . Zatem całkowity czas relaksacji dany jest wzorem

$$\tau_c(x)^{-1} = \tau_u(x)^{-1} + \tau_p(x)^{-1}. \quad (5.8)$$

Odwrotność czasu τ_u^{-1} jest opisywana wyrażeniem postaci [105]

$$\tau_u^{-1} = B\omega^2 T e^{-\frac{\theta_D}{bT}}, \quad (5.9)$$

w którym B i b to stałe, przy czym stała B jest dana wzorem

$$B = \frac{\hbar\gamma^2}{Mu^2\theta_D}, \quad (5.10)$$

gdzie $\gamma = 2$ i jest stałą Grueneisena, a M średnią masą pojedynczego atomu w kryształ. Stała b jest parametrem dopasowywanym, przy czym $b \geq 1$ dla procesów *umklapp* [106], a w wielu pracach spotykane są jej różne wartości z zakresu $\langle 1, 14 \rangle$ [105, 107, 108].

Natomiast odwrotność czasu relaksacji τ_p^{-1} charakteryzowana jest przez równanie [104]

$$\tau_p^{-1} = A\omega^4, \quad (5.11)$$

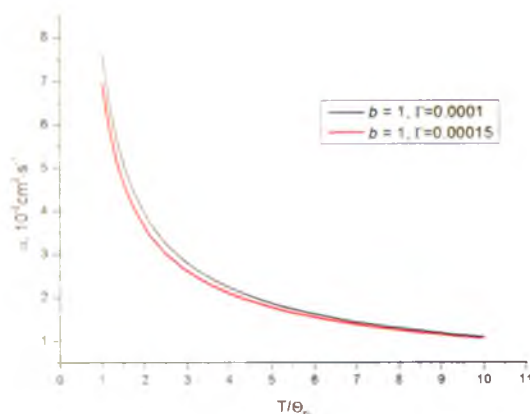
przy czym współczynnik A zależy od natury defektów w kryształ i ich koncentracji. Dla rozpraszania fononów na defektach punktowych związanych z zastępowaniem atomów w węzłach sieci współczynnik A przyjmuje postać

$$A = \frac{3V_0\Gamma}{\pi u^3}, \quad (5.12)$$

gdzie V_0 jest objętością komórki elementarnej danego kryształu, a Γ jest parametrem rozpraszania fononów na defektach punktowych.

Model Debye'a uwzględniający obydwa czasy relaksacji τ_u, τ_p został wykorzystany do teoretycznego opisu otrzymanych temperaturowych zależności dyfuzyjności cieplnych zarówno czystych jak i domieszkowanych monokryształów. Jedyne idealne kryształy nieposiadające żadnych defektów struktury mogą być opisywane za pomocą samego czynnika odpowiedzialnego za rozpraszanie typu *umklapp*. Model opierający się tylko na rozpraszaniu fononów na fononach daje wartość dyfuzyjności cieplnej badanych monokryształów o dwa rzędy większą od rzeczywistej. Dlatego też przyjęto, że dla wszystkich badanych próbek należy uwzględnić oba wspomniane mechanizmy rozpraszania fononów. Na rys. 47 zostały

pokazane przykładowe zależności dyfuzyjności cieplnej od T/θ_D z uwzględnieniem obydwu mechanizmów rozpraszania fononów dla wybranych parametrów b i Γ . Dyfuzyjność cieplna została obliczona na podstawie równania (5.4) przy założeniu, że ciepło właściwe i gęstość kryształów nie zmienia się w danym zakresie temperatury.



Rys. 47. Przykładowe zależności dyfuzyjności cieplnej w funkcji T/θ_D , uwzględniające mechanizmy rozpraszania fononów typu *umklapp* oraz na defektach punktowych dla wybranych parametrów b i Γ .

Na wykresie przedstawionym na rys. 47 widoczny jest wpływ parametru rozpraszania fononów na defektach punktowych Γ na unormowane zależności dyfuzyjności cieplnych. Nawet niewielkie zwiększenie parametru Γ , wiążące się ze wzrostem koncentracji centrów rozproszonych, które może być spowodowane wprowadzaniem domieszek, powoduje spadek dyfuzyjności cieplnej w niższych temperaturach. Tak przyjęty model pokazuje także słabnący wpływ defektów wraz z rosnącą temperaturą, który w przypadku temperatur $T \gg \theta_D$ może być zaniedbywalny.

W dalszej części tego rozdziału, wyznaczone eksperymentalnie temperaturowe zależności dyfuzyjności cieplnej monokryształów YAG, YVO₄ i GdCOB zostały przedstawione w funkcji T/θ_D oraz dopasowane modelem Debye'a biorąc pod uwagę, że niedomieszkowane próbki także posiadają defekty.

5.2.1. Dopasowania modelu Debye'a do wyników eksperymentalnych otrzymanych dla monokryształów YAG

W celu dopasowania funkcji $\alpha(T/\theta_D)$ do otrzymanych wyników, zostały obliczone temperatury Debye'a niedomieszkowanych monokryształów za pomocą wzoru (5.5). Aby obliczyć poprawnie temperaturę Debye'a domieszkowanych kryształów należy uwzględnić jej zmianę spowodowaną różnicą mas wprowadzanych jonów obcych. W pracy [109] dany jest związek pozwalający wtedy oszacować wartość temperatury Debye'a

$$\theta_D = \delta(MV_0)^{-1/2}. \quad (5.13)$$

We wzorze (5.13) δ jest pewną stałą, której znajomość nie jest potrzebna, ponieważ interesuje nas zmiana w temperaturze Debye'a, jaką spowoduje zmiana średniej masy pojedynczego atomu M na skutek wprowadzonej pewnej koncentracji domieszki. Zmiany w objętości komórki elementarnej po wprowadzeniu badanych koncentracji jonów iterbu i wanadu mogą być zaniedbane, co potwierdzają wyniki pracy [87].

Wielkości fizyczne wykorzystane do wyznaczenia temperatur Debye'a monokryształów YAG znajdują się w tabeli 19. Średnia prędkość fononów została obliczona za pomocą wyrażenia odpowiedniego dla kryształów należących do układu regularnego [110]

$$u = \frac{2}{3} \left(\frac{c_{44}}{\rho} \right)^{1/2} + \frac{1}{3} \left(\frac{c_{11}}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (5.14)$$

w którym stałe sprężyste c_{44} i c_{11} dla kryształu YAG zostały zaczerpnięte z literatury, a gęstość materiału ρ znajduje się w tabeli 2.

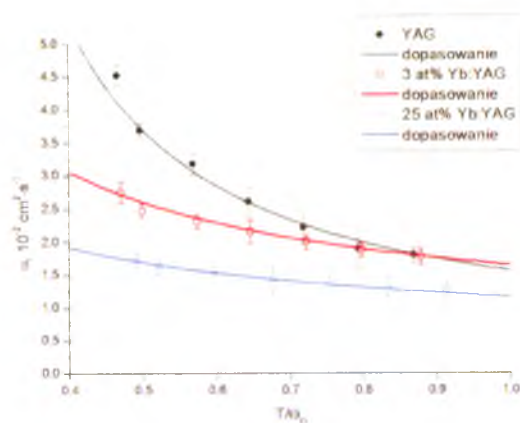
Tabela 19. Wielkości fizyczne wykorzystane do wyznaczenia temperatur Debye'a monokryształów YAG.

	YAG	3 at% Yb: YAG	25 at% Yb: YAG	0,8 at% V: YAG	2,1 at% V: YAG
M , kg	$4,93 \cdot 10^{-26}$	$4,99 \cdot 10^{-26}$	$5,45 \cdot 10^{-26}$	$4,94 \cdot 10^{-26}$	$4,95 \cdot 10^{-26}$
n , m^{-3}	$4,63 \cdot 10^{28}$				
V_0 , m^3	$1,73 \cdot 10^{-27}$				
c_{11} (293 K), N/m^2	$3,281 \cdot 10^{11}$ [110]				
c_{44} (293 K), N/m^2	$1,137 \cdot 10^{11}$ [110]				
u , m/s	6163				

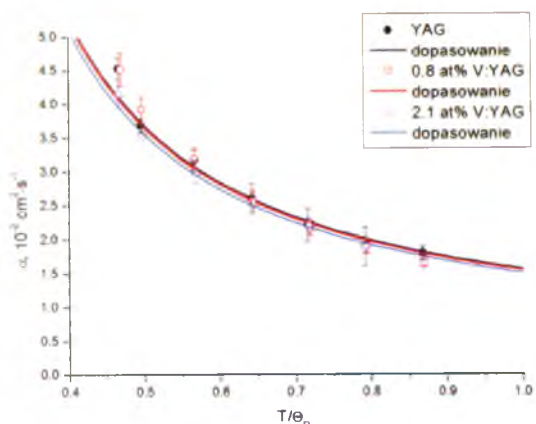
Otrzymane wartości temperatur Debye'a dla monokryształów YAG wraz z dopasowanymi parametrami modelu zostały zgromadzone w tabeli 20, a na rys. 48 i 49 pokazano dopasowane krzywe teoretyczne do punktów eksperymentalnych.

Tabela 20. Temperatury Debye'a monokryształów YAG wraz z dopasowanymi parametrami modelu.

	YAG	3 at% Yb: YAG	25 at% Yb: YAG	0,8 at% V: YAG	2,1 at% V: YAG
θ_D , K	660	656	627,5	659	659
b	1	5	20	1	1
Γ	0,00275	0,00105	0,00160	0,00280	0,00295



Rys. 48. Dopasowania modelem Debye'a do eksperymentalnie wyznaczonych dyfuzyjności cieplnych monokryształu YAG bez domieszek oraz z domieszkami jonów Yb w funkcji (T/θ_D) .



Rys. 49. Dopasowania modelem Debye'a do eksperymentalnie wyznaczonych dyfuzyjności cieplnych monokryształu YAG bez domieszek oraz z domieszkami jonów V w funkcji (T/θ_D) .

Powyższe wykresy pokazują, że zakres temperaturowy $34 \text{ }^\circ\text{C} - 300 \text{ }^\circ\text{C}$, w którym była wyznaczana dyfuzyjność cieplna próbek YAG znajduje się lekko poniżej temperatury Debye'a. Jest to przedział, w którym rozpraszanie fononów na defektach punktowych, będących domieszkami jonów obcych bądź innymi zanieczyszczeniami struktury, jest nadal głównym mechanizmem rozpraszania. Dopiero wraz z temperaturą zbliżającą się do wartości Debye'a częstotliwość rozproseń fononów na fononach zaczyna przeważać rozpraszanie na defektach, by w wysokich temperaturach $T \gg \theta_D$ stać się mechanizmem dominującym. W rezultacie, w bardzo wysokich temperaturach dyfuzyjność cieplna wszystkich kryształów nie powinna zależeć od domieszkowania i osiągnąć tą samą wartość.

Uzyskano dobrą zgodność wyników eksperymentalnych z modelem Debye'a dla wszystkich próbek YAG. Niewielkie odstępstwo pierwszych punktów niedomieszkowanej próbki YAG oraz domieszkowanych wanadem może wynikać z obarczenia tych wartości większą niepewnością pomiarową. Pomiary dyfuzyjności cieplnej dla temperatur bliskich pokojowej wiązały się z mniejszą dokładnością ze względu na gorszą stabilizację warunków początkowych. Zgodnie z założeniami modelu Debye'a dla procesów typu *umklapp*, parametr b dla wszystkich próbek został przyjęty ≥ 1 . Uwzględniono fakt, że niedomieszkowana próbka YAG także posiada pewną koncentrację defektów punktowych, przyjmując odpowiednią wartość parametru Γ . Na przykładzie niedomieszkowanego kryształu YAG oraz domieszkowanego wanadem z koncentracją 0,8 at% i 2,1 at% widać, że zwiększanie parametru Γ odpowiedzialnego za rozpraszanie fononów na defektach punktowych prowadzi do obniżenia unormowanych charakterystyk dyfuzyjności cieplnej. Parametr Γ także jest znacznie większy dla próbki 25 at% Yb:YAG niż dla 3 at% Yb:YAG. Jest to zgodne z faktem zmniejszenia dyfuzyjności cieplnej na skutek rosnącej koncentracji domieszek.

5.2.2. Dopasowania modelu Debye'a do wyników eksperymentalnych otrzymanych dla monokryształów YVO₄

Wyznaczając temperaturę Debye'a kryształu YVO₄, należy uwzględnić fakt, że materiał ten należy do układu tetragonalnego. Obliczono prędkości średnie fononów propagujących się w kierunku c i w płaszczyźnie prostopadłej do c , korzystając ze wzorów [111]

$$u_{\parallel c} = \frac{1}{3} \left(\frac{c_{33}}{\rho} \right)^{1/2} + \frac{2}{3} \left(\frac{c_{44}}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (5.15)$$

$$u_{\perp c} = \frac{1}{3} \left(\frac{c_{11}}{\rho} \right)^{1/2} + \frac{1}{3} \left(\frac{c_{44}}{\rho} \right)^{1/2} + \frac{1}{3} \left(\frac{c_{66}}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (5.16)$$

Temperatury Debye'a w kierunku $\parallel c$ i $\perp c$ dla niedomieszkowanego monokryształu YVO₄ wyznaczono w oparciu o wzór (5.5), a dla domieszkowanych kryształów uwzględniając zależność (5.13). Wszystkie potrzebne do tego wielkości fizyczne umieszczono w tabeli 21, a gęstość materiału ρ w tabeli 5.

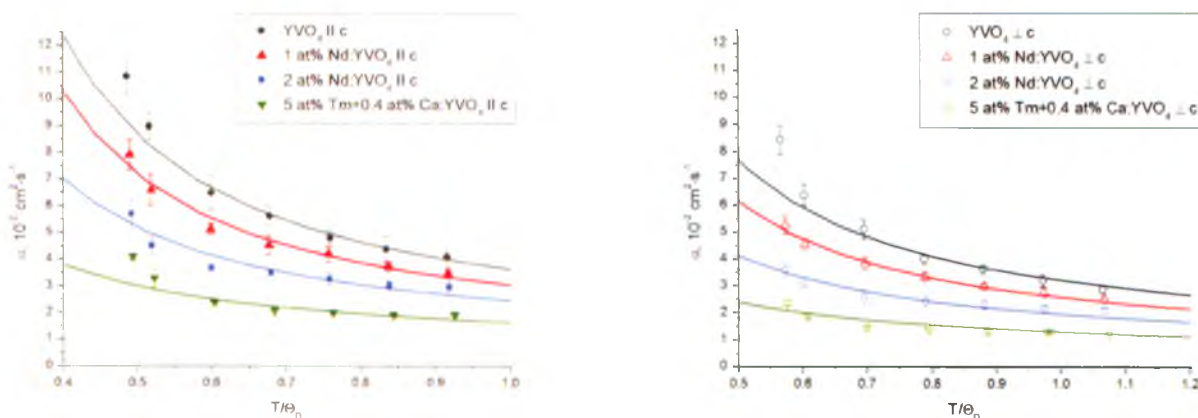
Tabela 21. Wielkości fizyczne wykorzystane do wyznaczenia temperatur Debye'a monokryształów YVO₄.

	YVO ₄	1at% Nd: YVO ₄	2 at% Nd: YVO ₄	5 at% Tm + 0,4 at% Ca: YVO ₄
M , kg	$5,64 \cdot 10^{-26}$	$5,66 \cdot 10^{-26}$	$5,67 \cdot 10^{-26}$	$5,75 \cdot 10^{-26}$
n , m ⁻³	$7,52 \cdot 10^{28}$			
V_0 , m ³	$3,18 \cdot 10^{-28}$			
c_{11} (293 K), N/m ²	$2,193 \cdot 10^{11}$ [67]			
c_{33} (293 K), N/m ²	$2,897 \cdot 10^{11}$ [67]			
c_{44} (293 K), N/m ²	$0,466 \cdot 10^{11}$ [67]			
c_{66} (293 K), N/m ²	$0,222 \cdot 10^{11}$ [67]			
$u_{\parallel c}$, m/s	4979	$u_{\perp c}$, m/s		4277

Otrzymane wartości temperatur Debye'a dla monokryształów YVO₄ wraz z dopasowanymi parametrami modelu umieszczono w tabeli 22, a na rys. 50 pokazano dopasowane krzywe teoretyczne do punktów eksperymentalnych.

Tabela 22. Temperatury Debye'a monokryształów YVO_4 wraz z dopasowanymi parametrami modelu.

$\parallel c$	YVO_4	1 at% Nd: YVO_4	2 at% Nd: YVO_4	5 at% Tm + 0,4 at% Ca: YVO_4
θ_D, K	626	625	624	620
h	1	1	1,3	2
Γ	0,002	0,0029	0,0035	0,006
$\perp c$	YVO_4	1 at% Nd: YVO_4	2 at% Yb: YVO_4	5 at% Tm + 0,4 at% Ca: YVO_4
θ_D, K	538	537	536,5	533
h	1	1	1,3	2
Γ	0,0016	0,0025	0,0035	0,006



Rys. 50. Dopasowania modelem Debye'a do eksperymentalnie wyznaczonych dyfuzyjności cieplnych monokryształu YVO_4 bez domieszek oraz z domieszkami jonów Nd, Tm i Ca dla kierunku $\parallel c$ i $\perp c$ w funkcji (T/θ_D) .

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że pomiary dyfuzyjności cieplnej monokryształów YVO_4 odbywały się w temperaturach niższych od Debye'a wzdłuż osi c , a w przypadku kierunku $\perp c$ niewiele przekroczono tą wartość. Wyniki eksperymentalne otrzymane dla monokryształów YVO_4 zostały dopasowane z dobrą zgodnością za pomocą modelu Debye'a. Jedynie dyfuzyjności cieplne niedomieszkowanej i domieszkowanej jonami tulu z wapniem próbki wyznaczone dla najniższej z temperatur odbiegają od dopasowanej krzywej. Tak samo jak w przypadku kryształu YAG, niedomieszkowana próbka YVO_4 posiada pewną koncentrację defektów charakteryzowaną przez parametr Γ . Wraz z rosnącą koncentracją domieszek, rozpraszanie fononów na defektach, jakie stanowią wprowadzone jony obce, także rośnie, co potwierdza systematyczny wzrost parametru Γ . Należy zwrócić uwagę, że dobrany parametr h , charakteryzujący rozpraszanie fonon-fonon jest taki sam dla

danej próbki zarówno w kierunku $\parallel c$ jak i w kierunku $\perp c$. W przypadku próbek 2 at% Nd:YVO₄ i 5 at% Tm + 0,4 at% Ca:YVO₄, poziom rozpraszania fononów na defektach, w tym na domieszkach, jest taki sam dla obydwu kierunków. Natomiast w niedomieszkowanym kryształ i domieszkowanym 1 at% Nd występują niewielkie różnice w wielkości Γ ze względu na kierunek. Trudno jest jednak znaleźć prostą interpretację fizyczną tego faktu.

5.2.3. Dopasowania modelu Debye'a do wyników eksperymentalnych otrzymanych dla monokryształów GdCOB

Monokryształy GdCOB krystalizują w strukturze jednoskośnej, co powoduje, że charakteryzuje je silna anizotropia właściwości fizycznych. W celu wyznaczenia temperatury Debye'a dla każdego z kierunków indykatrysy optycznej kryształu należałoby wyznaczyć średnie prędkości fononów wzdłuż X , Y i Z . Jednakże, nie znaleziono w literaturze wartości stałych sprężystych dla tego materiału, ani prędkości średnich fononów, lub też zbadanej wartości temperatury Debye'a. Dlatego też, temperatura Debye'a dla każdego z kierunków kryształów GdCOB została dobrana przez dopasowywanie krzywych teoretycznych do otrzymanych wyników. Pozostałe wielkości fizyczne potrzebne do dopasowania modelem Debye'a znajdują się w tabeli 23, natomiast gęstość i ciepło właściwe w tabeli 8.

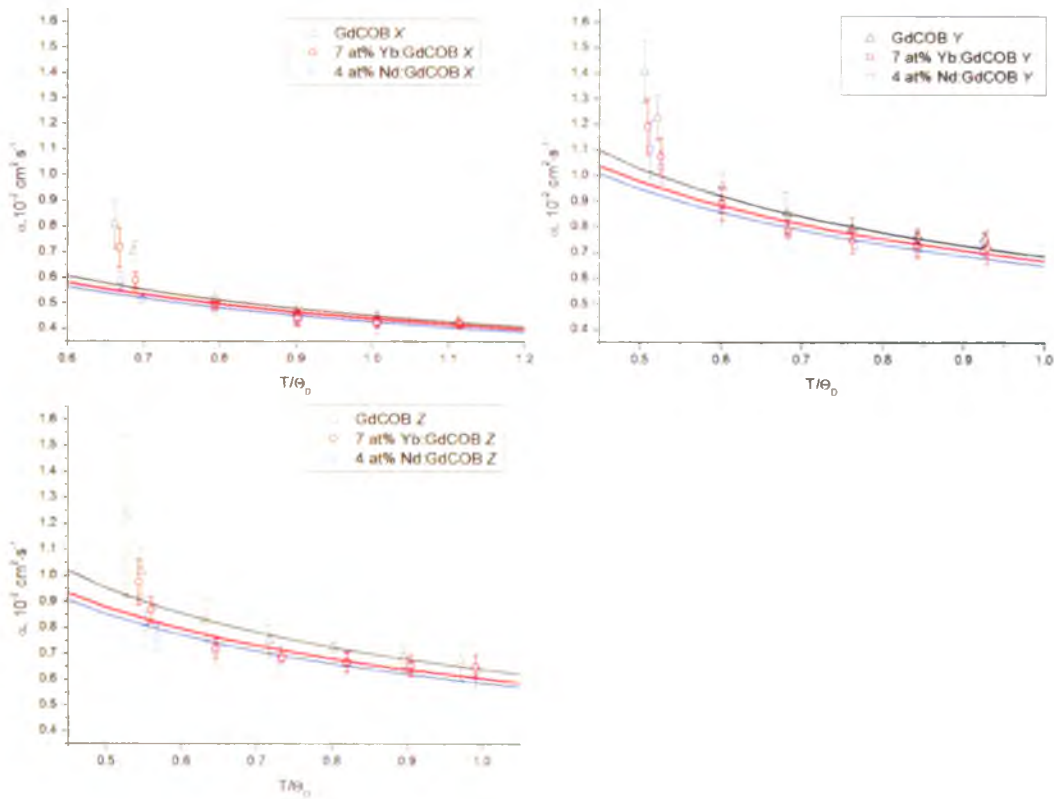
Tabela 23. Wielkości fizyczne wykorzystane do modelu Debye'a dyfuzyjności cieplnej monokryształów GdCOB.

	GdCOB	4at% Nd: GdCOB	7 at% Yb: GdCOB
M , kg	$4,70 \cdot 10^{-26}$	$4,69 \cdot 10^{-26}$	$4,71 \cdot 10^{-26}$
n , m ⁻³	$7,94 \cdot 10^{28}$		
V_0 , m ³	$4,53 \cdot 10^{-28}$		

Dopasowane wartości temperatur Debye'a dla monokryształów GdCOB wraz z innymi parametrami modelu umieszczono w tabeli 24, a na rys. 51 pokazano dopasowane krzywe teoretyczne do punktów eksperymentalnych.

Tabela 24. Temperatury Debye'a monokryształów GdCOB wraz z dopasowanymi parametrami modelu.

<i>X</i>	GdCOB	4 at% Nd: GdCOB	7 at% Yb: GdCOB
θ_D , K	470	470	470
<i>b</i>	10	20	20
Γ	0,016	0,017	0,016
<i>Y</i>	GdCOB	4 at% Nd: GdCOB	7 at% Yb: GdCOB
θ_D , K	620	620	620
<i>b</i>	10	20	20
Γ	0,016	0,017	0,016
<i>Z</i>	GdCOB	4 at% Nd: GdCOB	7 at% Yb: GdCOB
θ_D , K	590	578	578
<i>b</i>	10	20	20
Γ	0,016	0,017	0,016



Rys. 51. Dopasowania modelem Debye'a do eksperymentalnie wyznaczonych dyfuzyjnoŝci cieplnych monokryŝtału GdCOB bez domieszek oraz z domieszkami jonów Nd i Yb dla kierunków X, Y i Z w funkcji (T/θ_D).

Dopasowując funkcję $\alpha(T/\theta_D)$ obliczoną za pomocą modelu Debye'a do danych eksperymentalnych, otrzymano największą wartość temperatury Debye'a w kierunku Y równą 620 K, a najmniejszą w kierunku X wynoszącą 470 K dla wszystkich próbek. Dla kierunku Z niedomieszkowanego kryŝtału GdCOB przyjęto temperaturę Debye'a 590 K, lecz wartość ta okazała się dla domieszkowanych neodymem i iterbem próbek za wysoka. Dobrą zgodność dopasowanych krzywych uzyskano dopiero przy temperaturze Debye'a równej 578 K dla obydwu domieszkowanych kryŝtałów. Można przypuszczać, że różnica w temperaturze Debye'a wzdłuż kierunku Z pomiędzy niedomieszkowaną, a domieszkowanymi próbkami jest związana z różnicą w prędkościach fononów spowodowanej silniejszym wpływem domieszki w tym kierunku.

Jedynie dla kierunku X badając dyfuzyjność cieplną kryŝtałów GdCOB przekroczone niewiele temperaturę Debye'a. Podobnie jak w przypadku monokryŝtałów YAG i YVO₄, dyfuzyjność cieplna kryŝtałów GdCOB wyznaczana była w przedziale temperatury, w którym rozpraszanie fononów na domieszkach oraz innych defektach punktowych struktury kryŝtalicznej jest istotnym mechanizmem wpływającym na jej wartość. Dopiero w pobliżu temperatury Debye'a i wyższych zaczyna przeważać kolejny mechanizm skracający średnią drogę swobodną fononów, jakim jest rozpraszanie fononów na fononach.

Dopasowanie modelem Debye'a wyznaczonych eksperymentalnie dyfuzyjnoŝci cieplnych w funkcji T/θ_D nie jest zadawalające dla niższych temperatur. Generalnie dyfuzyjnoŝci cieplne wszystkich próbek GdCOB otrzymane dla temperatur około 40 °C i 55 °C silnie odŝstają od dopasowanych krzywych. Są to punkty obciążone największymi

niepewnościami pomiarowymi. Na mniejszą zgodność modelu z wartościami eksperymentalnymi może wpływać większa koncentracja defektów w badanych próbkach GdCOB w odróżnieniu od próbek YAG lub YVO₄. Z takim przypuszczeniem może wiązać się fakt otrzymania znacznie większych wartości parametru Γ w modelu Debye'a. W końcu, rozbieżność modelu z danymi eksperymentalnymi w niższych temperaturach, może wynikać z braku uwzględnienia jakiegoś dodatkowego mechanizmu rozpraszania fononów, który w tym przypadku może odgrywać znaczącą rolę.

Z drugiej strony udało się dopasować parametr b występujący w czasie relaksacji dotyczącym rozpraszania fononów typu *umklapp*, którego wartość jest taka sama dla każdego z kierunków optycznych X , Y i Z danej próbki. Zdefektowanie niedomieszkowanej próbki GdCOB zostało przyjęte na pewnym poziomie ustalonym przez parametr Γ . Silniejszy wpływ domieszki 4 at% Nd niż 7 at% Yb na dyfuzyjność cieplną monokryształu GdCOB został także uwidoczniiony przez otrzymanie większej wartości tego parametru. Natomiast otrzymanie takiej samej wartości parametru Γ dla każdego kierunku optycznego danej próbki wskazuje na równomierne rozłożenie domieszki oraz innych defektów struktury w badanych kryształach.

5.3. Wnioski końcowe

Otrzymane wyniki potwierdziły, że wpływ domieszkowania na dyfuzyjność cieplną badanych monokryształów YAG, YVO₄ i GdCOB silnie zależy od temperatury. Rosnąca temperatura w przedziale 30 °C – 300 °C powoduje spadek dyfuzyjności cieplnej wszystkich kryształów, przy czym największe zmiany obserwuje się dla czystych próbek. Z kolei wprowadzenie domieszki obniża dodatkowo dyfuzyjność cieplną kryształów w obszarze niższych temperatur w porównaniu do czystych. Wpływ domieszkowania staje się coraz słabszy wraz z rosnącą temperaturą, a w przypadku słabo domieszkowanych kryształów powyżej pewnej temperatury zaniedbywalny.

Uzyskane temperaturowe zależności dyfuzyjności cieplnej badanych monokryształów wyjaśniono w oparciu o teorię fononowego przewodnictwa cieplnego i dopasowano modelem Debye'a. Średnia droga swobodna fononów jest główną wielkością determinującą dyfuzyjność cieplną (wzór 3). Zmniejszenie dyfuzyjności cieplnej jest spowodowane skróceniem tej drogi na skutek rozpraszania fononów na fononach typu *umklapp* oraz na defektach, jakimi są wprowadzone jony atomów obcych w sieć krystaliczną lub innych defektach struktury. W niższych temperaturach główną rolę odgrywa rozpraszanie fononów na defektach, ale wraz z rosnącą temperaturą rośnie częstotliwość rozpraszania fonon-fonon, która osłabia wpływ domieszki, by w wyższych temperaturach stać się mechanizmem dominującym. W efekcie powyżej pewnej temperatury wpływ domieszkowania jest zaniedbywalny.

Zaproponowany model Debye'a uwzględniający powyższe mechanizmy rozpraszania fononów został dopasowany z dobrą zgodnością do wyników eksperymentalnych. Jednak warunkiem otrzymania zgodności modelu z dyfuzyjnością cieplną wyznaczoną doświadczalnie było przyjęcie także dla niedomieszkowanych kryształów pewnej koncentracji defektów.

Badanie dyfuzyjności cieplnej pod kątem wpływu domieszki pokazało, że wielkość koncentracji defektów zależy od wielkości promieni jonowych wprowadzonych atomów obcych oraz od sposobu lokowania się ich w sieci krystalicznej.

Badania dyfuzyjności cieplnej ujawniły także anizotropię tej wielkości w przypadku próbek YVO₄ i GdCOB, która malała wraz z rosnącą temperaturą.

6. Podsumowanie

Znajomość właściwości cieplnych materiałów jest ważna, w szczególności, jeżeli ich zastosowanie wiąże się z pracą w wysokich temperaturach oraz koniecznością efektywnego odprowadzania ciepła z układu. Motywem podjęcia pracy doktorskiej na temat wpływu domieszkowania na temperaturowe zależności dyfuzyjności cieplnej monokryształów YAG, YVO_4 i GdCOB była potrzeba uzupełnienia istotnych informacji dotyczących transportu ciepła w tych materiałach. Wiedza na temat wpływu defektów struktury krystalicznej, jakimi są wprowadzane domieszki, na właściwości cieplne z uwzględnieniem zmieniającej się temperatury jest niekompletna w przypadku tych materiałów, a wyniki często rozbieżne.

W niniejszej pracy doktorskiej skonstruowano oryginalne stanowisko pomiarowe do wyznaczania dyfuzyjności cieplnej monokryształów w funkcji temperatury działające w oparciu o metodę termofalową z detekcją wykorzystującą zjawisko mirażu. Zmierzono temperaturowe zależności dyfuzyjności cieplnej czystych i domieszkowanych monokryształów YAG, YVO_4 i GdCOB z uwzględnieniem ich anizotropii cieplnej. Zakres temperaturowy, w którym były prowadzone badania wynosił $30\text{ }^\circ\text{C} - 300\text{ }^\circ\text{C}$.

Wartości dyfuzyjności cieplnych monokryształów czystych i domieszkowanych wyznaczonych w temperaturach bliskich pokojowej zgadzają się w granicach niepewności pomiarowych z danymi literaturowymi, co potwierdza poprawność użytej metody pomiarowej. Otrzymano także podobną w granicach niepewności pomiarowych temperaturową zależność dyfuzyjności cieplnej dla niedomieszkowanego kryształu YAG i domieszkowanego iterbem. Dla pozostałych kryształów, a w szczególności dla YVO_4 i GdCOB zarówno domieszkowanych jak i czystych brakuje w literaturze danych dotyczących dyfuzyjności cieplnej w funkcji temperatury.

W pracy zanalizowano wpływ domieszki i temperatury na zmierzone wartości dyfuzyjności cieplnych badanych materiałów. Do interpretacji wyników wykorzystano model Debye'a przewodnictwa cieplnego kryształów dielektrycznych opisującego zmiany dyfuzyjności cieplnej w oparciu o mechanizmy rozpraszania fononów na fononach oraz na defektach punktowych. Otrzymano dobrą zgodność modelu fizycznego z danymi eksperymentalnymi.

Stwierdzono, że we wszystkich zbadanych materiałach wzrost temperatury powoduje spadek dyfuzyjności cieplnej, a domieszkowanie obniża dodatkowo tą wielkość w obszarze niższych temperatur w porównaniu do czystych kryształów. Uzyskane wyniki wyjaśniono w oparciu o skrócenie średniej drogi swobodnej fononów na skutek rozpraszania fononów na fononach, którego natężenie rośnie wraz z temperaturą oraz rozpraszania fononów na defektach, jakimi są wprowadzone domieszki. Zaobserwowano także, że wraz z rosnącą temperaturą wpływ domieszki staje się coraz mniejszy, co oznacza, że mechanizm rozpraszania fonon-fonon w wyższych temperaturach zaczyna odgrywać główną rolę. W efekcie dyfuzyjności cieplne domieszkowanych kryształów dążą do dyfuzyjności

cieplnych porównywalnych z czystymi. Dla słabo domieszkowanych kryształów powyżej pewnej temperatury wpływ domieszki okazuje się zaniedbywalny.

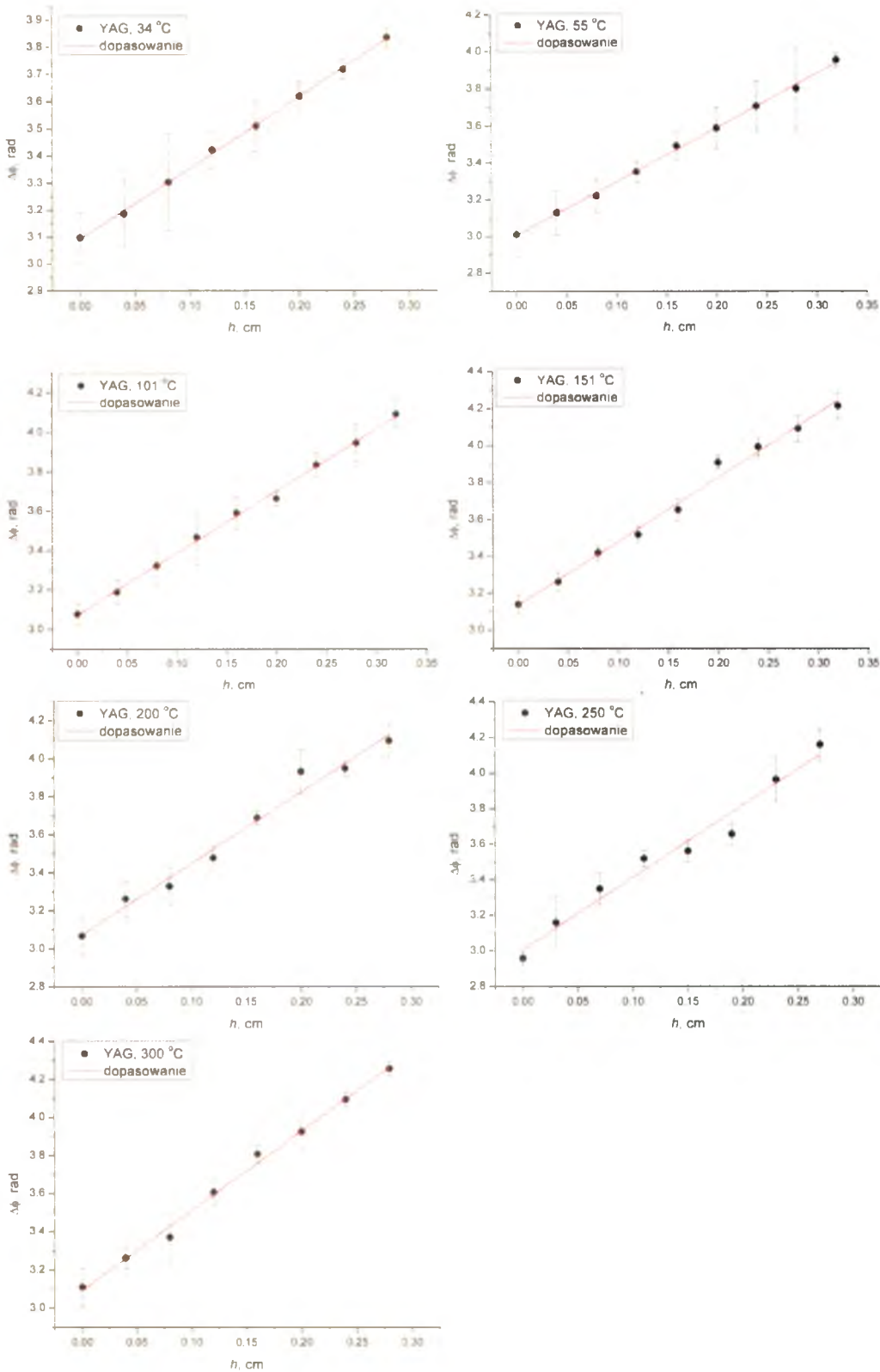
Niniejsza praca doktorska dowodzi, że wpływ domieszkowania na dyfuzyjność cieplną monokryształów silnie zależy od temperatury.

Wyniki badań zrealizowanych w ramach pracy doktorskiej zostały zaprezentowane na konferencjach krajowych i zagranicznych oraz opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym:

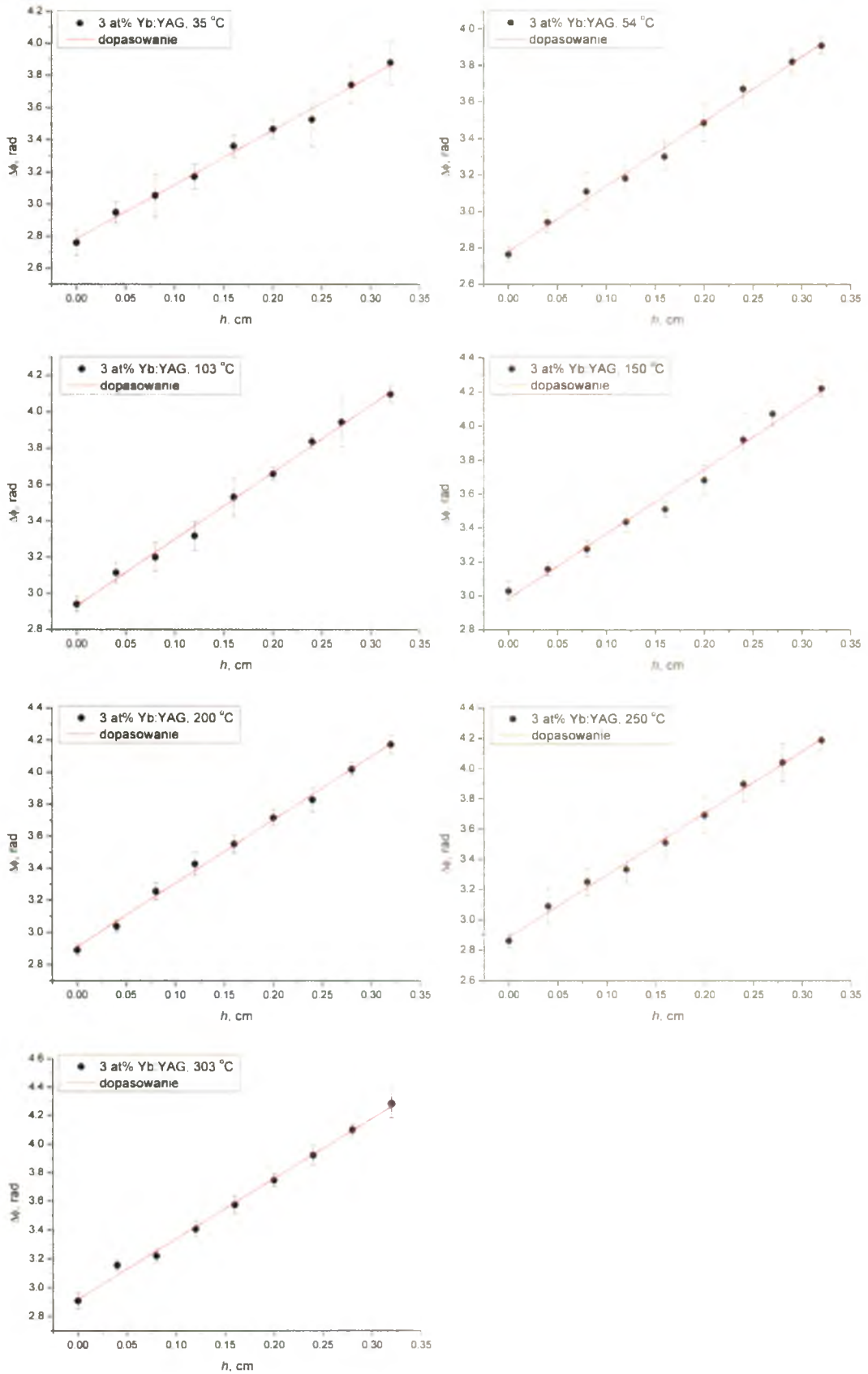
1. Kaźmierczak-Bałata, D. Trefon-Radziejewska, J. Bodzenta, “*Determination of thermal diffusivity of YAG single crystals as a function of temperature*”, 14th Winter Workshop on Photoacoustics and Thermal Wave Methods, Korbielów (2009).
2. D. Trefon-Radziejewska, A. Kaźmierczak-Bałata, J. Bodzenta, “*New experimental setup for determination of thermal diffusivity of single crystals as a function of temperature*”, 15th Winter Workshop on Photoacoustics and Thermal Wave Methods, Szczyrk (2010).
3. A. Kaźmierczak-Bałata, J. Bodzenta, D. Trefon-Radziejewska, “*Determination of Thermal Diffusivity Dependence on Temperature of Transparent Samples by Thermal Wave Method*”, Int. J. Thermophys. 31 (2010) 180-186.
4. D. Trefon-Radziejewska, J. Bodzenta, “*Investigation of thermal diffusivity of Yb³⁺ and V³⁺ doped YAG single crystals as a function of temperature*”, 16th Winter Workshop on Photoacoustics and Thermal Wave Methods, Szczyrk (2011).
5. D. Trefon-Radziejewska, J. Bodzenta, “*Thermal diffusivity dependence on temperature of single crystals applied in nonlinear optics*”, Saloniki (2011).
6. D. Trefon-Radziejewska, J. Bodzenta, “*Investigation of thermal diffusivity dependence on temperature of pure and doped YVO₄ single crystals by thermal wave method*”, Proc. THERMOPHYSICS 2011, Valtice (2011).
7. D. Trefon-Radziejewska, J. Bodzenta, A. Kaźmierczak-Bałata, T. Łukasiewicz, “*Determination of Thermal Diffusivity Dependence on Temperature of YAG Single Crystals with Different Concentrations of Yb³⁺ and V³⁺ Doping Ions*”, Int. J. Thermophys. 33 (2012) 707-715.
8. D. Trefon-Radziejewska, J. Bodzenta, “*Influence of doping on thermal diffusivity of YAG, YVO₄ and GdCOB single crystals in temperature range 30 °C – 300 °C*”, 17th Winter Workshop on Photoacoustics and Thermal Wave Methods, Szczyrk (2012).
9. D. Trefon-Radziejewska, J. Bodzenta, T. Łukasiewicz, “*Thermal Diffusivity Dependence on Temperature of Gadolinium Calcium Oxoborate Single Crystals*”, Int. J. Thermophys. DOI: 10.1007/s10765-012-1197-x, (2012).

Dodatek

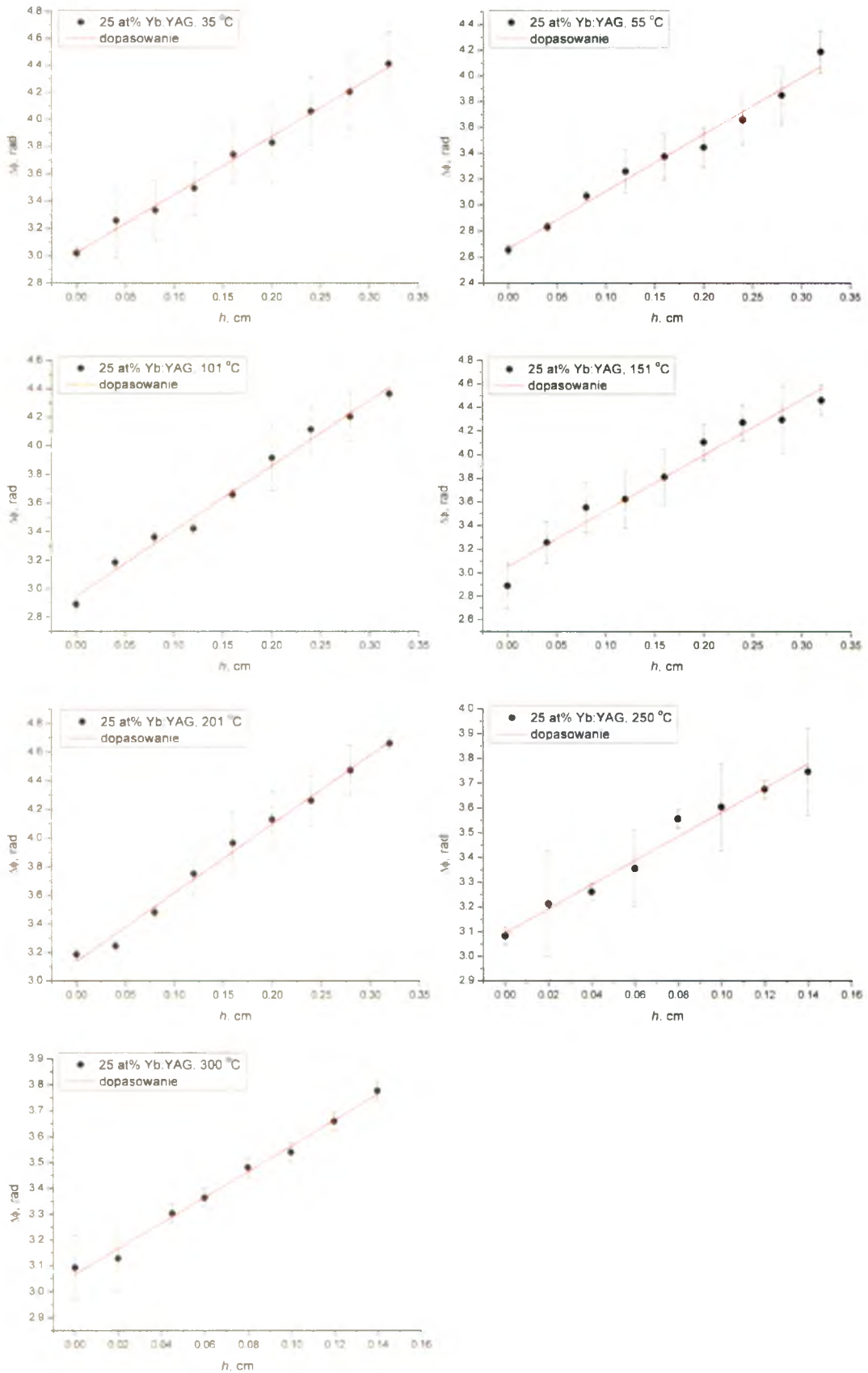
Pomiary dla kryształów YAG



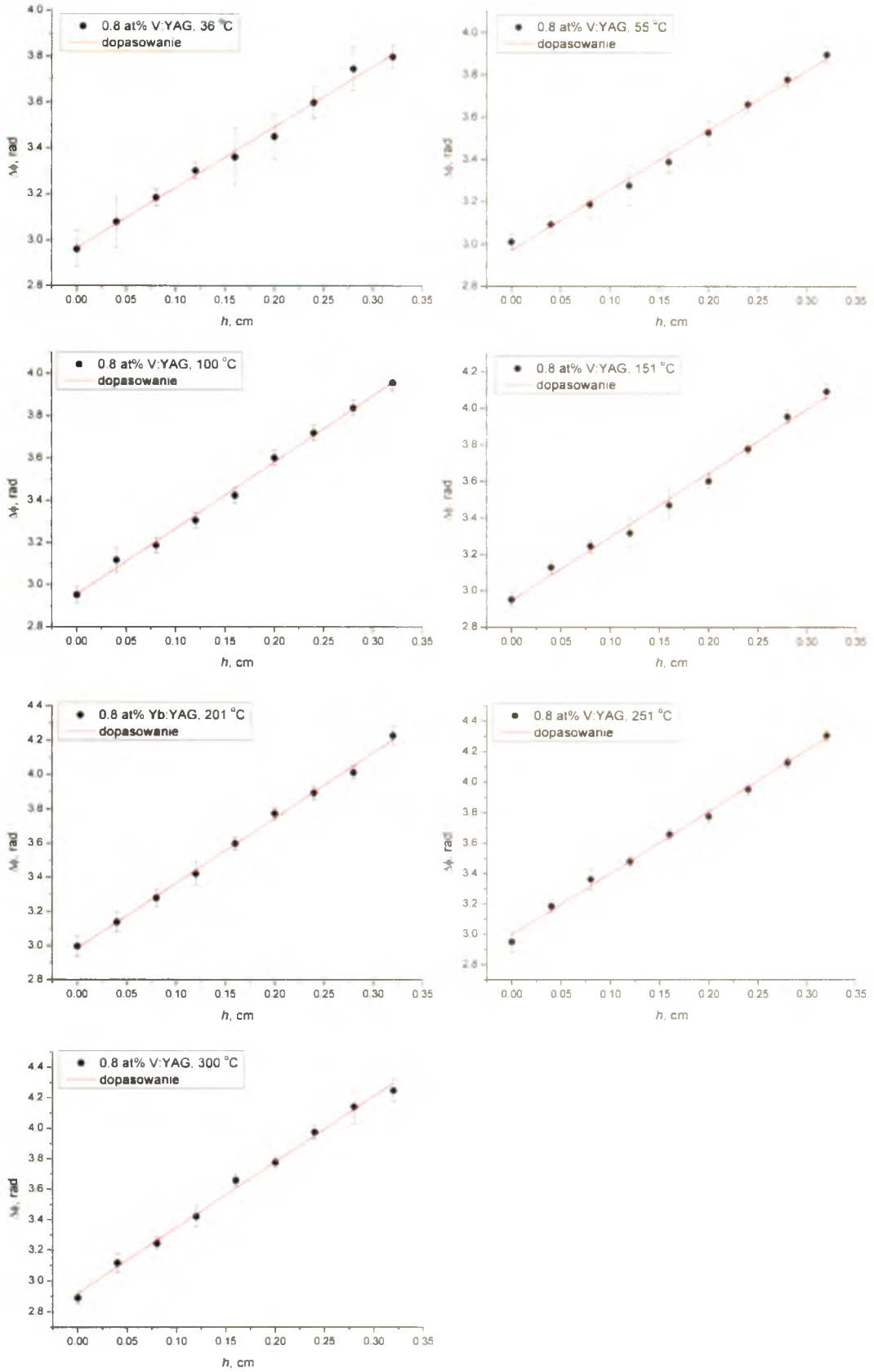
Rys. 52. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla niedomieszkowanego kryształu YAG.



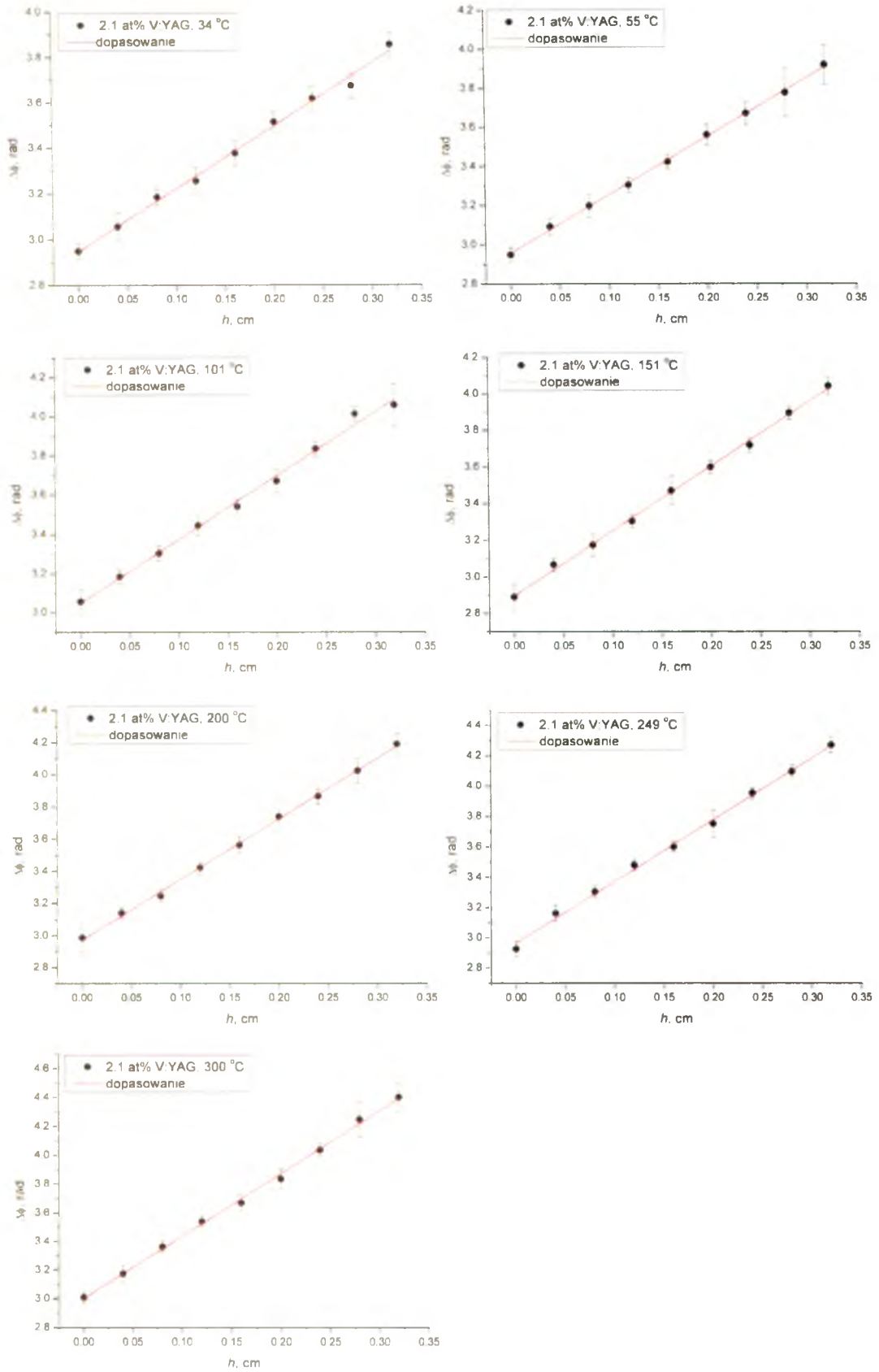
Rys. 53. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 3 at% Yb:YAG.



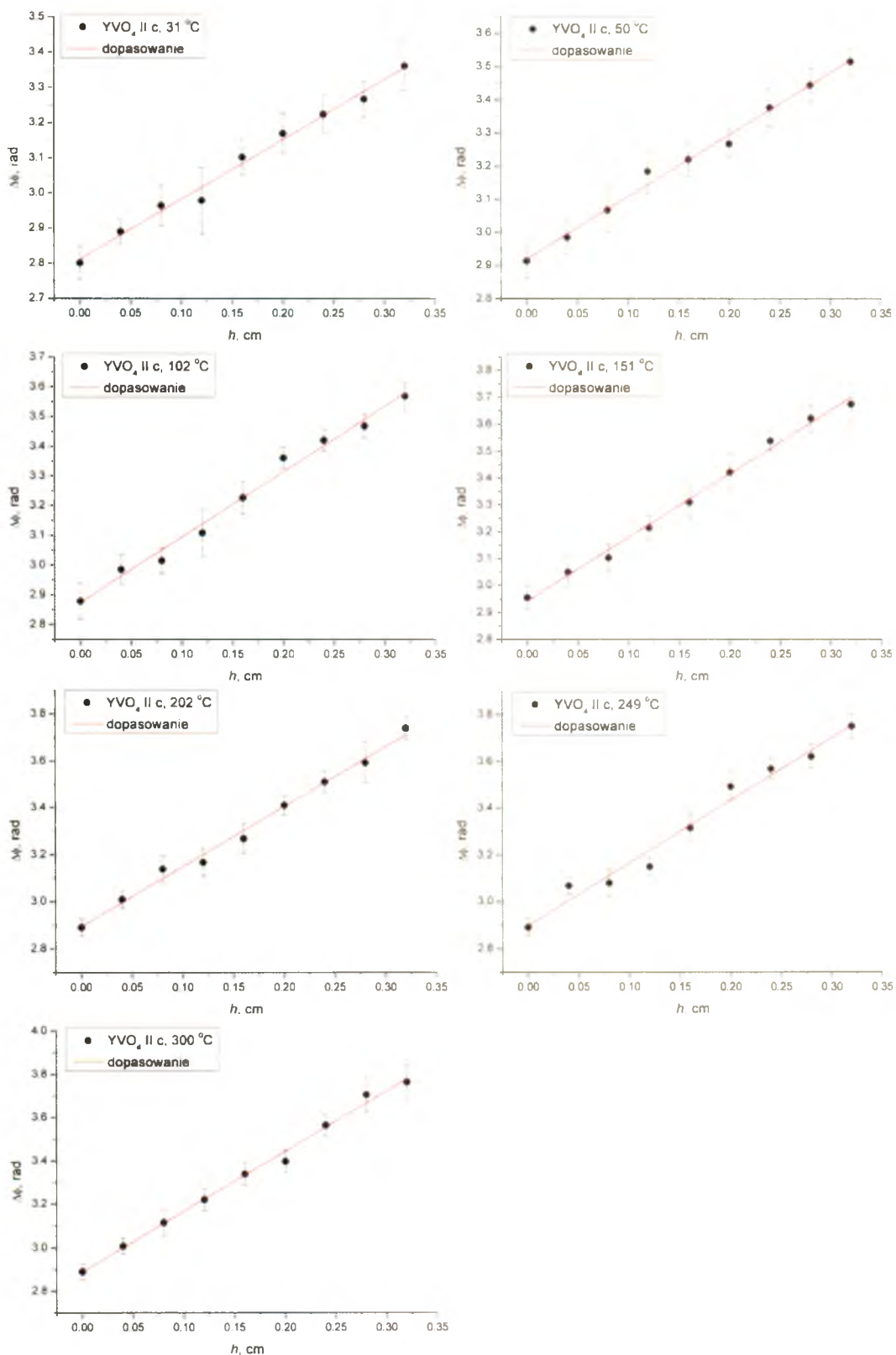
Rys. 54. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 25 at% Yb:YAG.



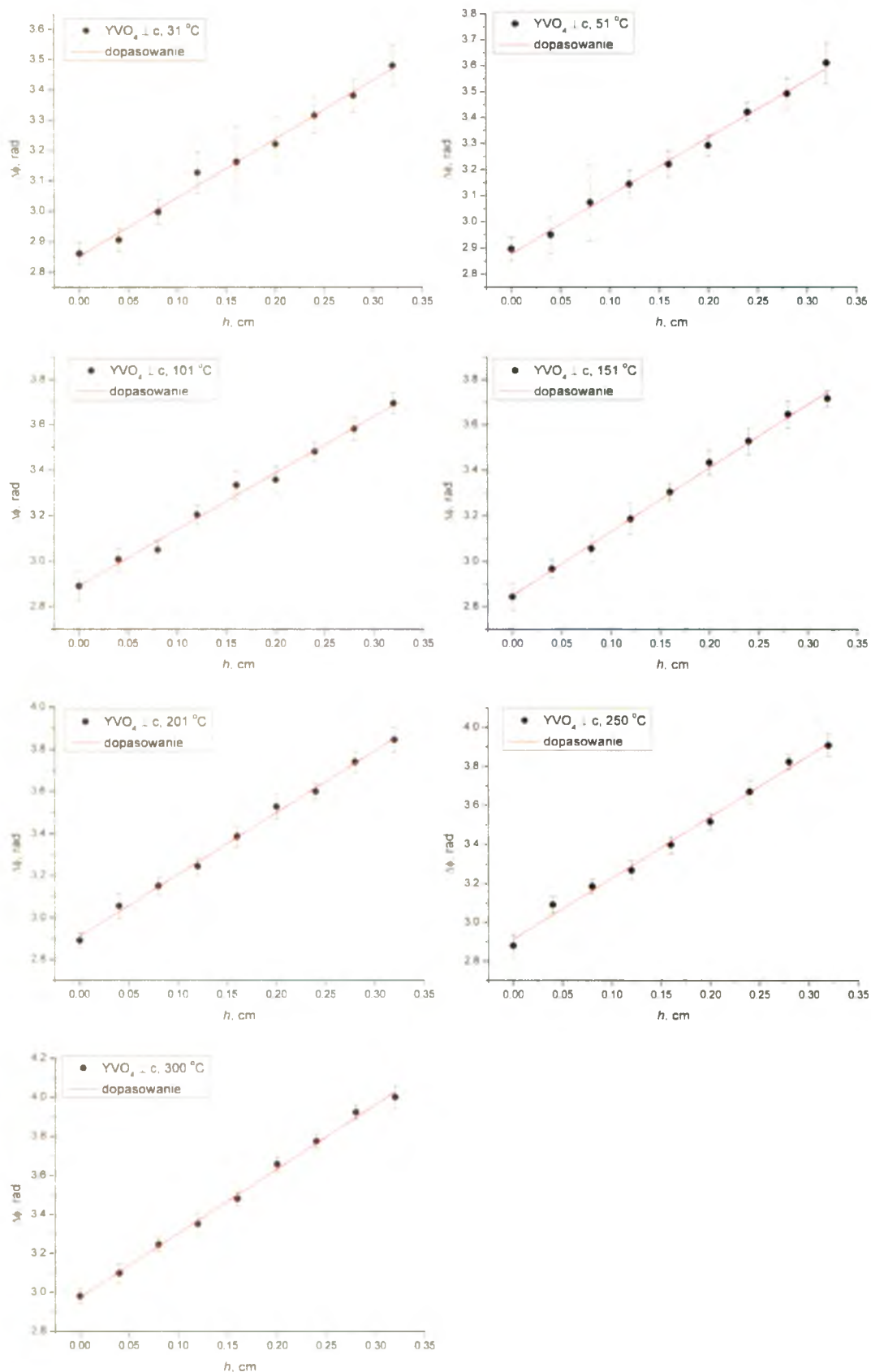
Rys. 55. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 0.8 at% V:YAG.



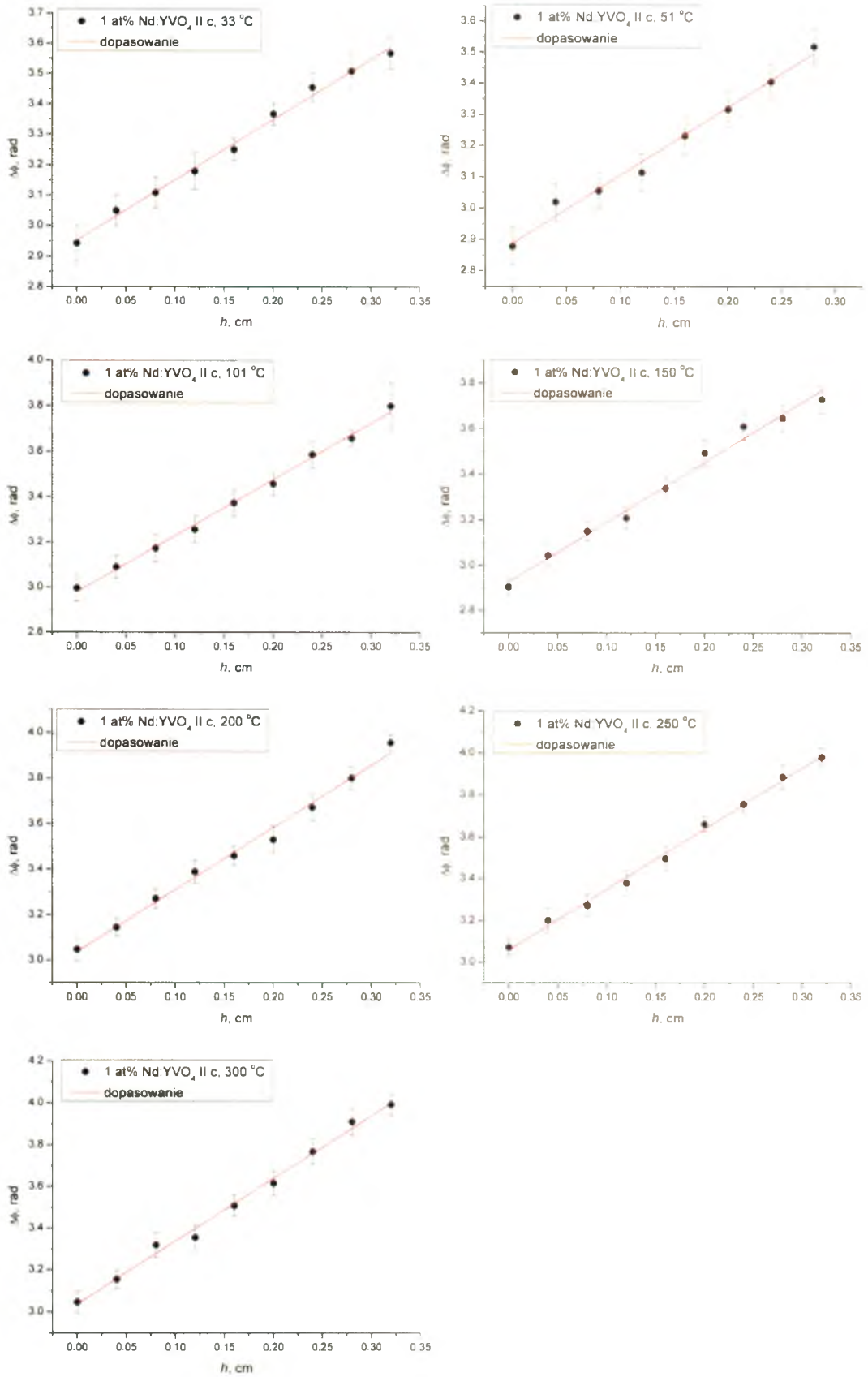
Rys. 56. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 2.1 at% V:YAG.

Pomiary dla kryształów YVO_4 

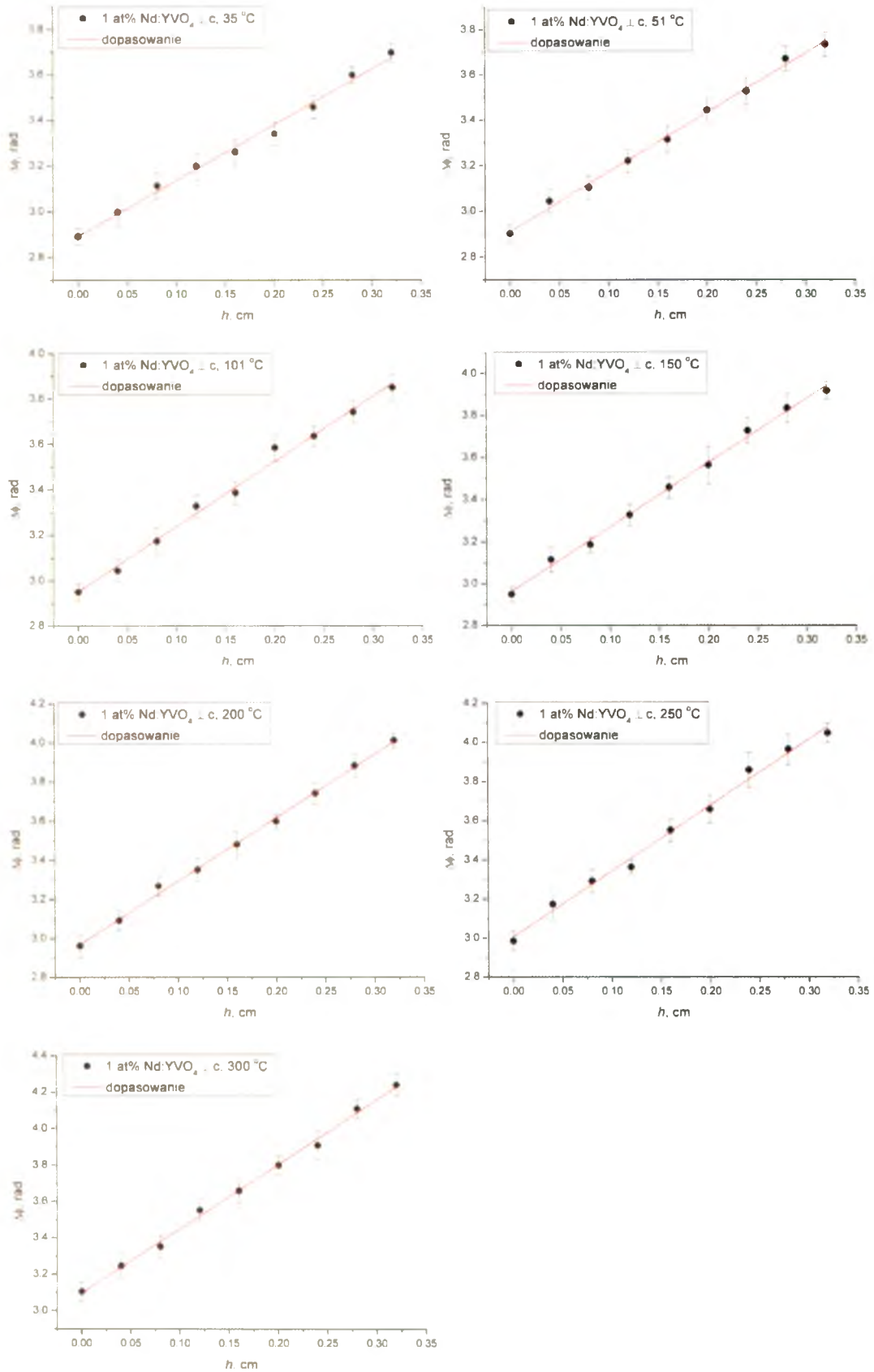
Rys. 57. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla niedomieszkowanego kryształu YVO_4 wzdłuż kierunku c [001].



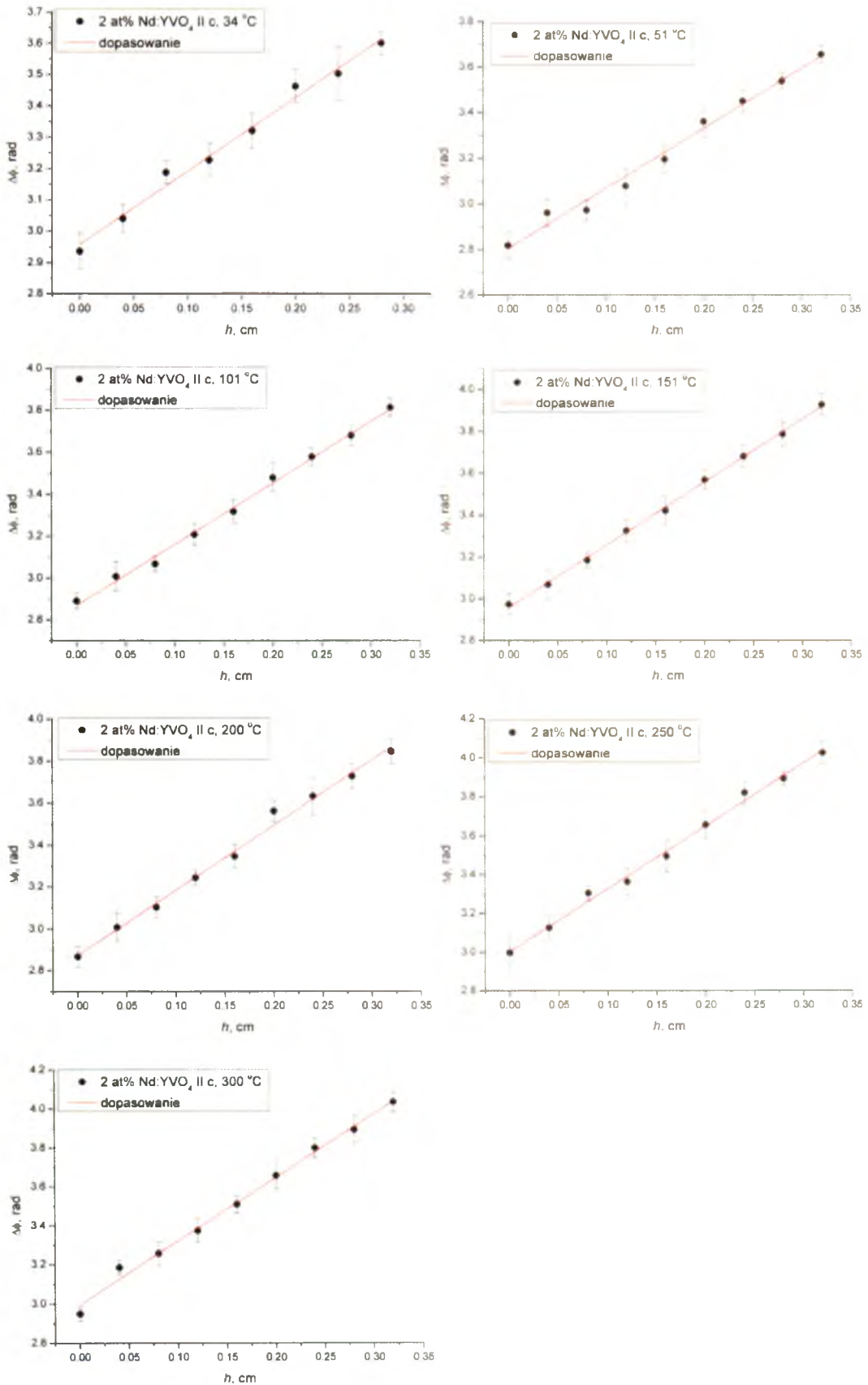
Rys. 58. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla niedomieszkowanego kryształu YVO₄ wzdłuż kierunku prostopadłego do c .



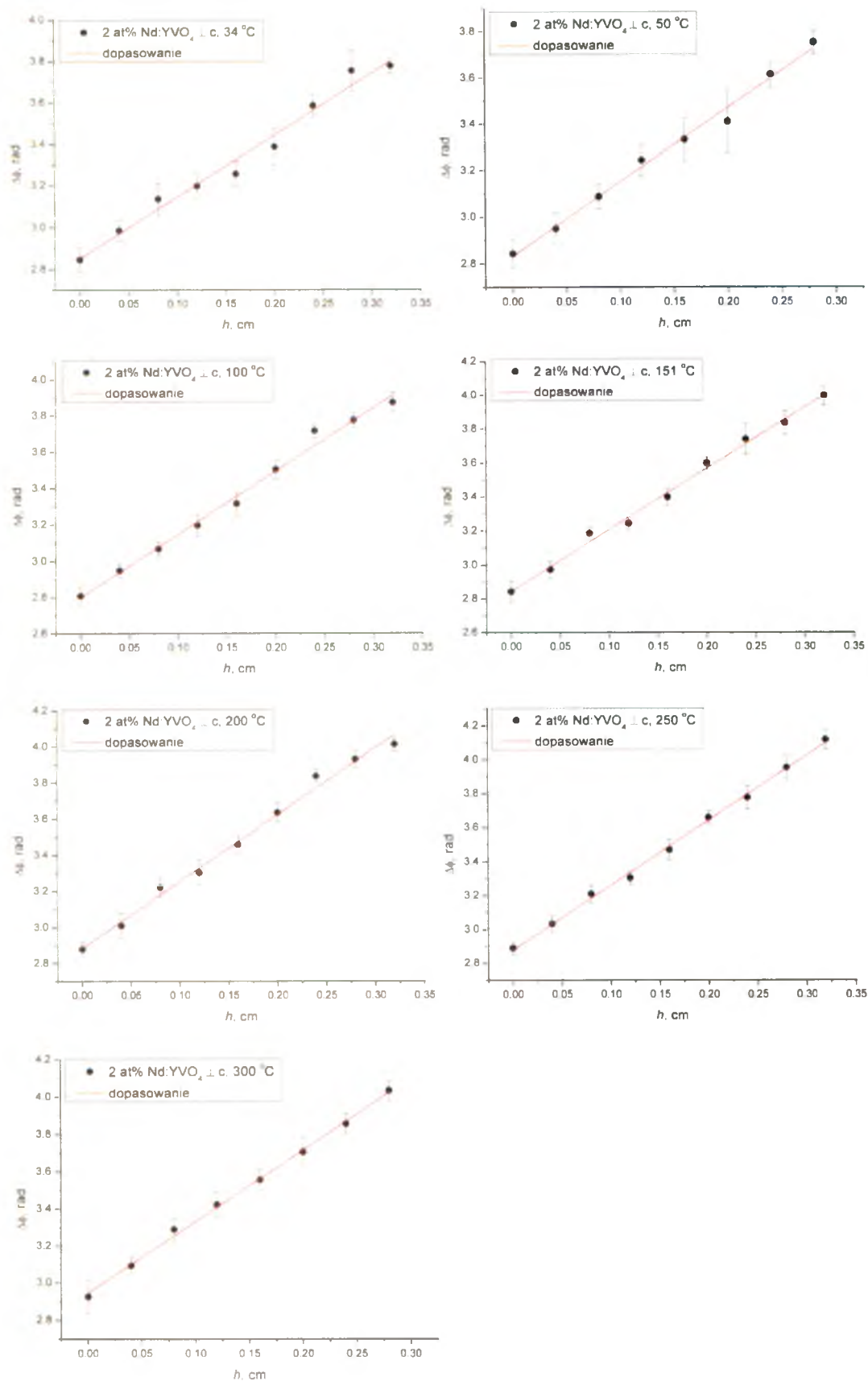
Rys. 59. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 1 at% Nd:YVO₄ wzdłuż kierunku c [001].



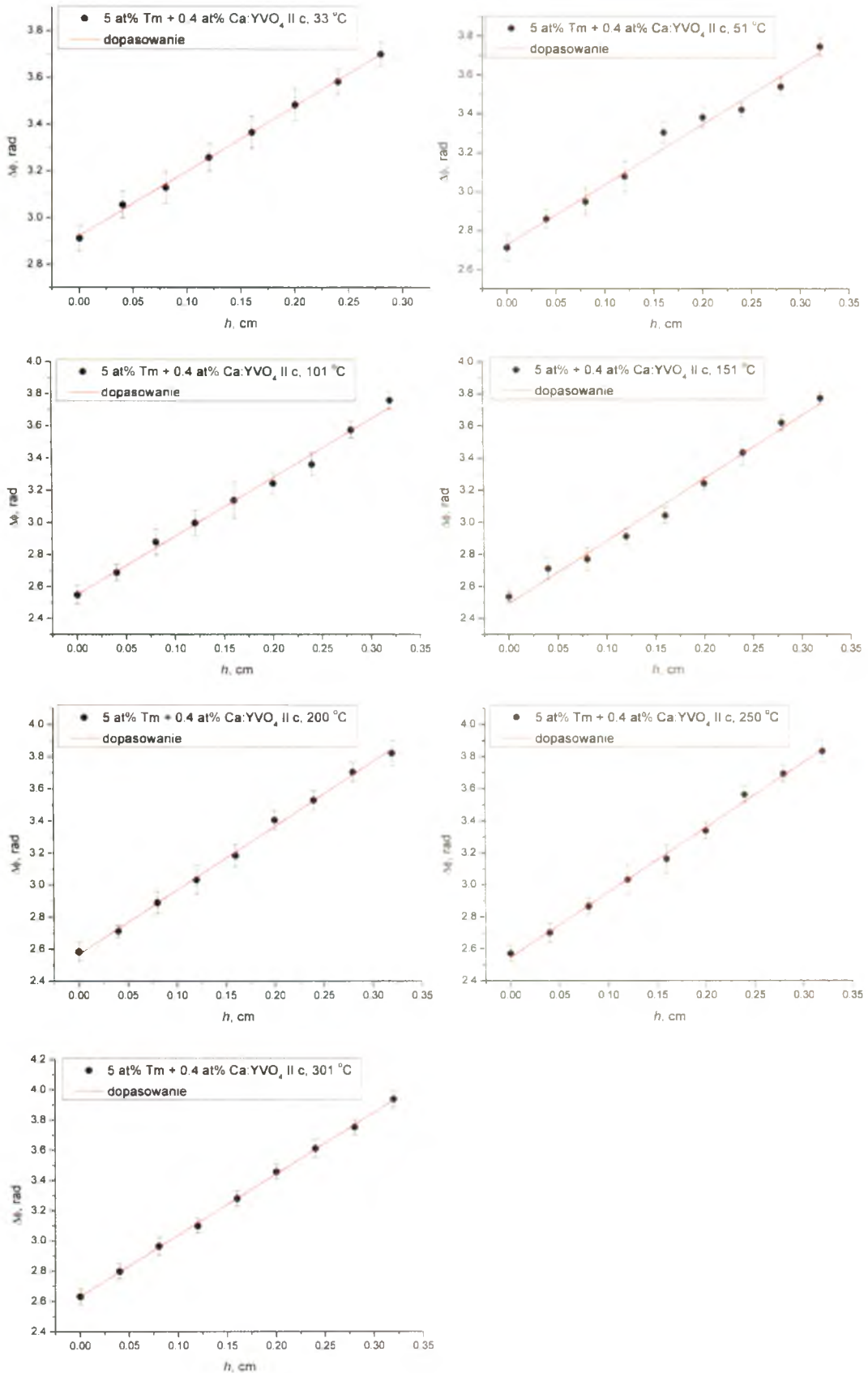
Rys. 60. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 1 at% Nd:YVO₄ wzdłuż kierunku prostopadłego do c .



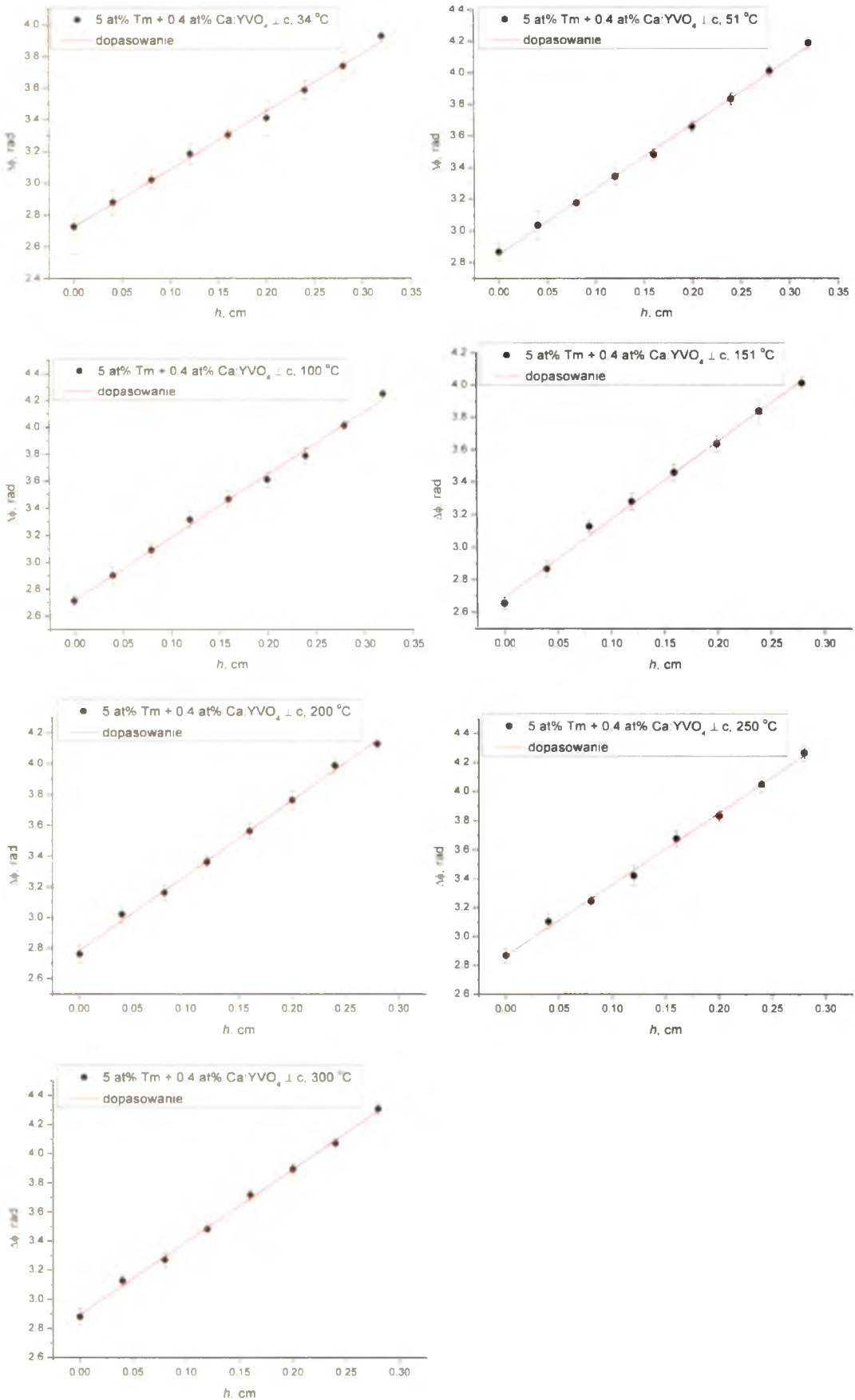
Rys. 61. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 2 at% Nd:YVO₄ wzdłuż kierunku c [001].



Rys. 62. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 2 at% Nd:YVO₄ wzdłuż kierunku prostopadłego do c .

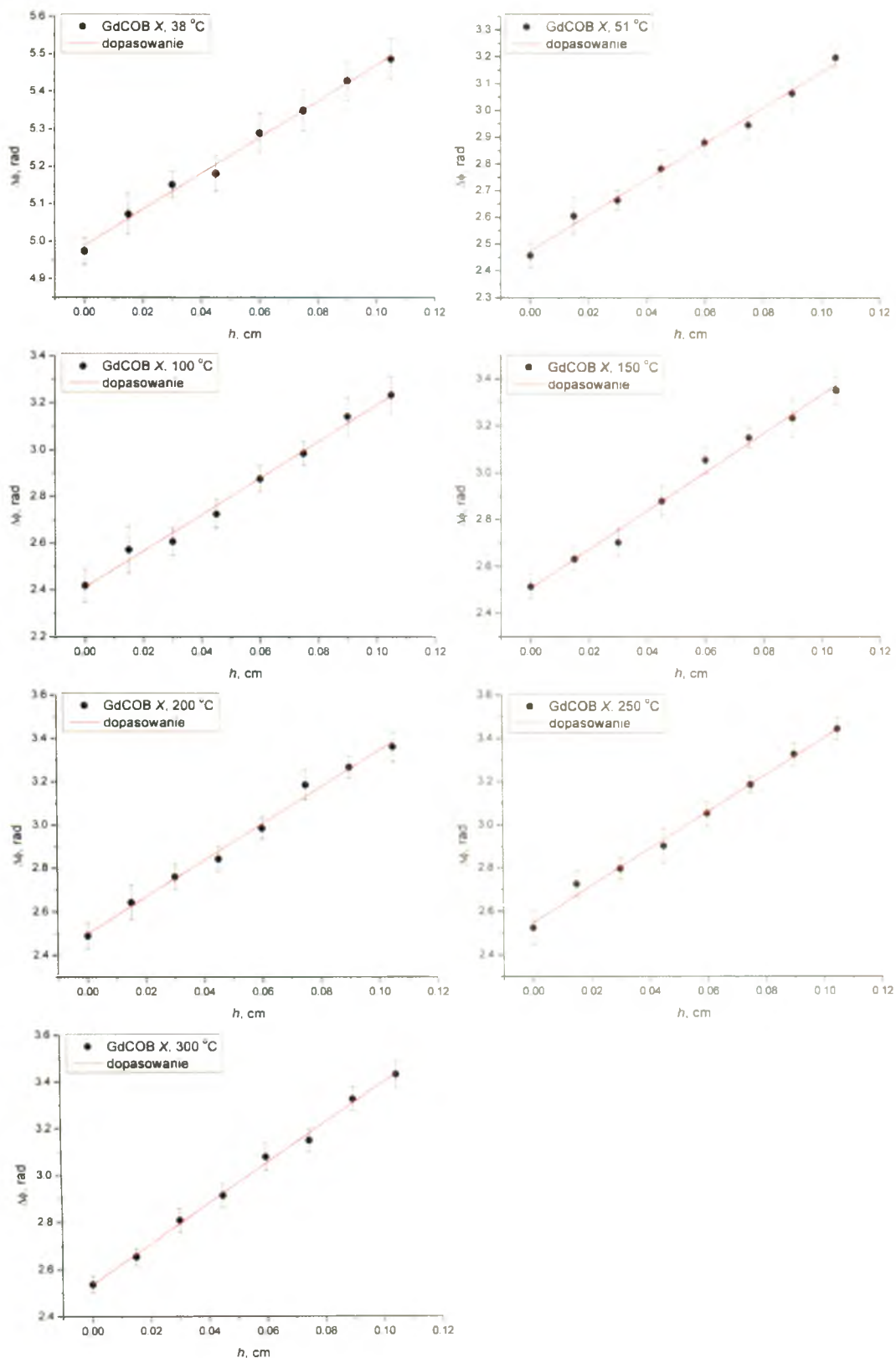


Rys. 63. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 5 at% Tm + 0,4 at Ca:YVO₄ wzdłuż kierunku c [001].

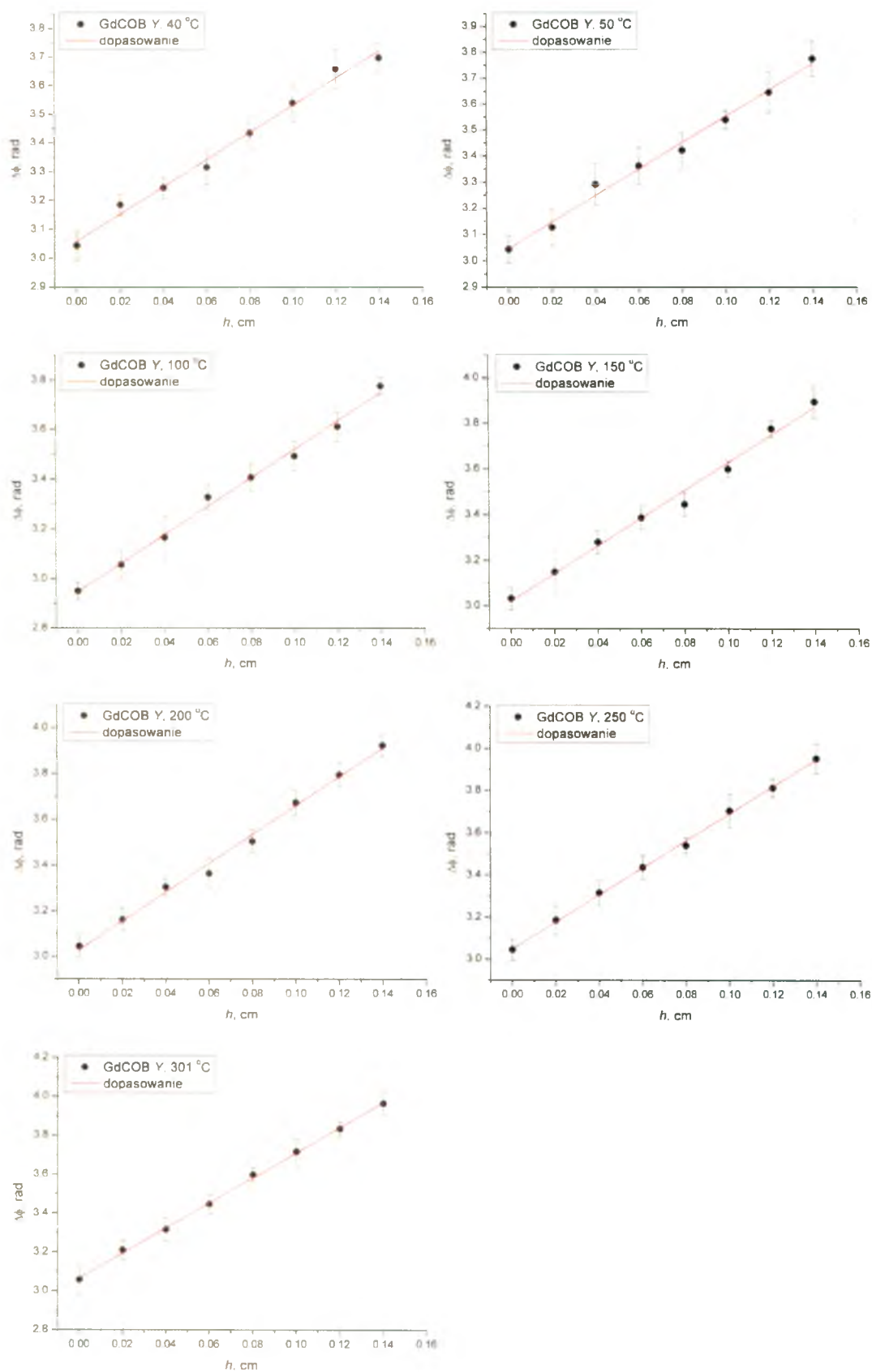


Rys. 64. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 5 at% Tm + 0,4 at% Ca:YVO₄ wzdłuż kierunku prostopadłego do c .

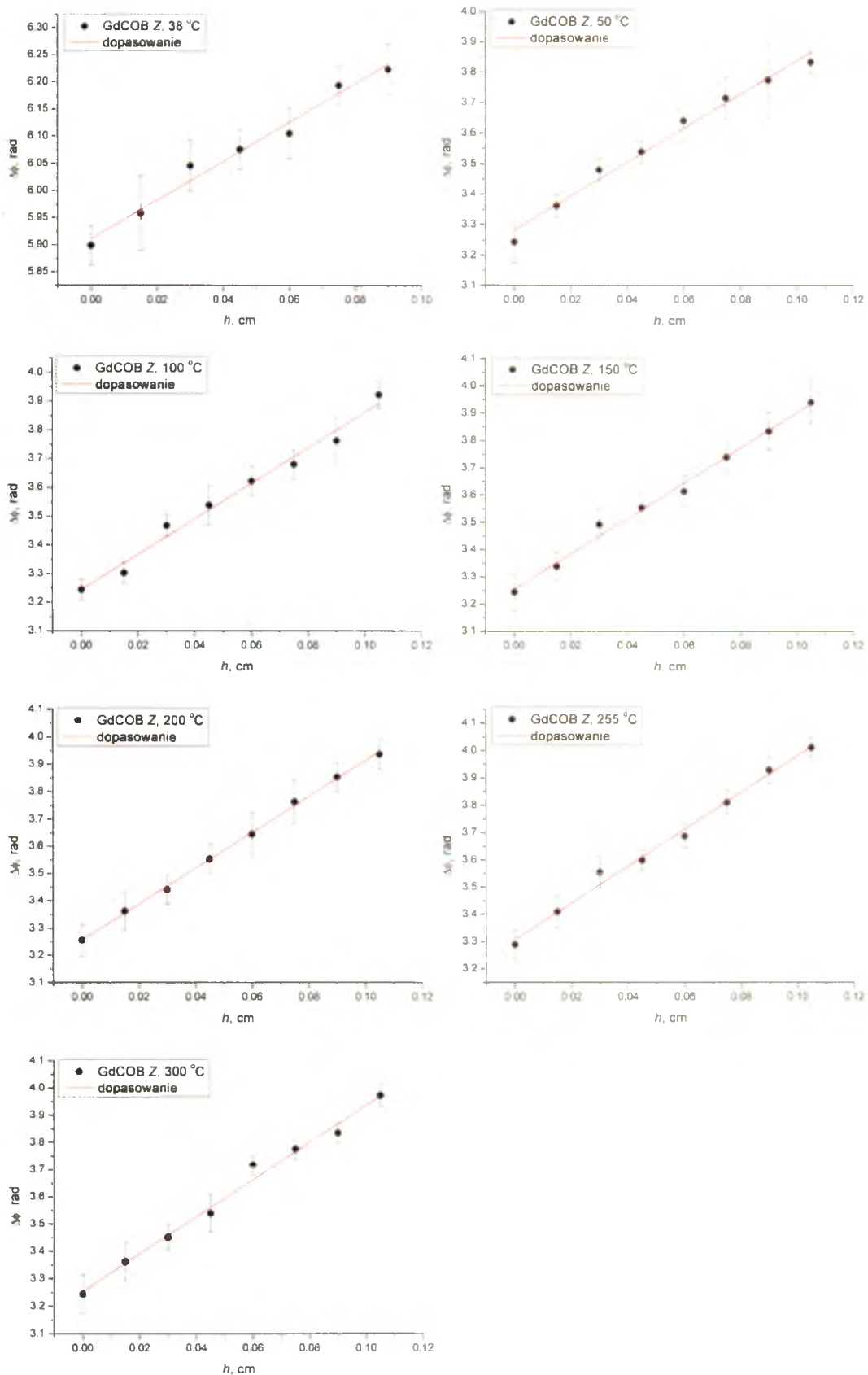
Pomiary dla kryształów GdCOB



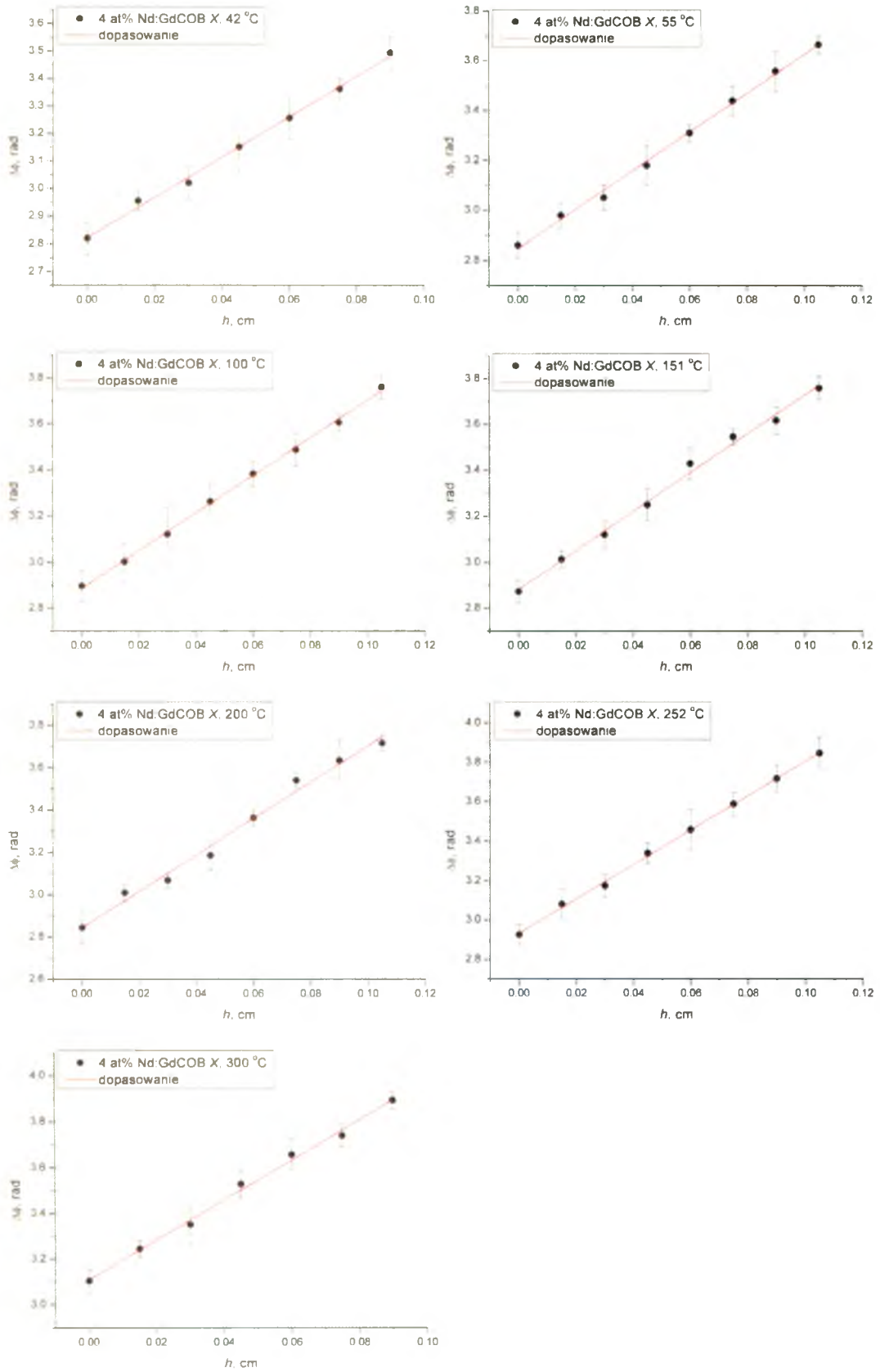
Rys. 65. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla niedomieszkowanego kryształu GdCOB wzdłuż kierunku X.



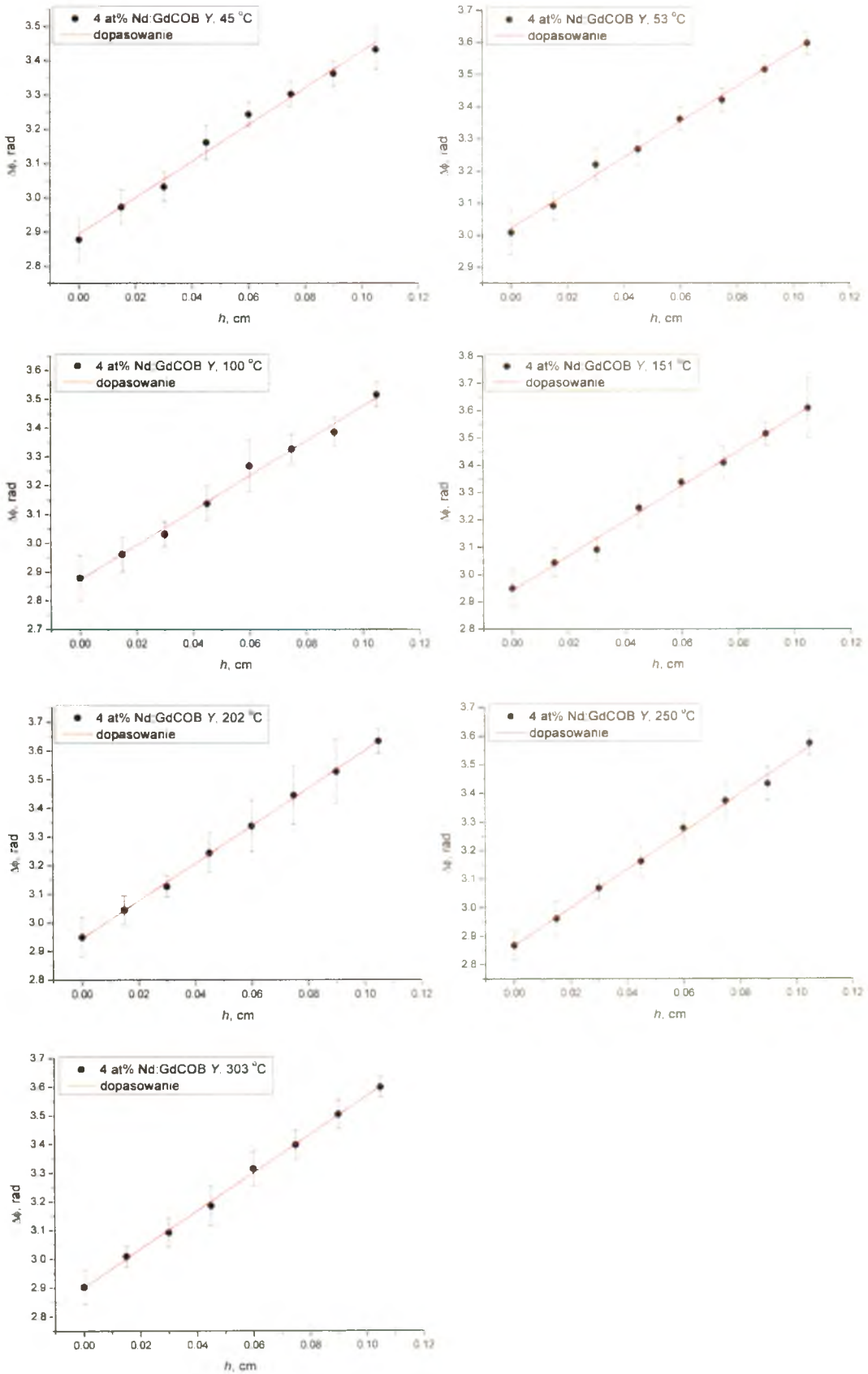
Rys. 66. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla niedomieszkowanego kryształu GdCOB wzdłuż kierunku Y .



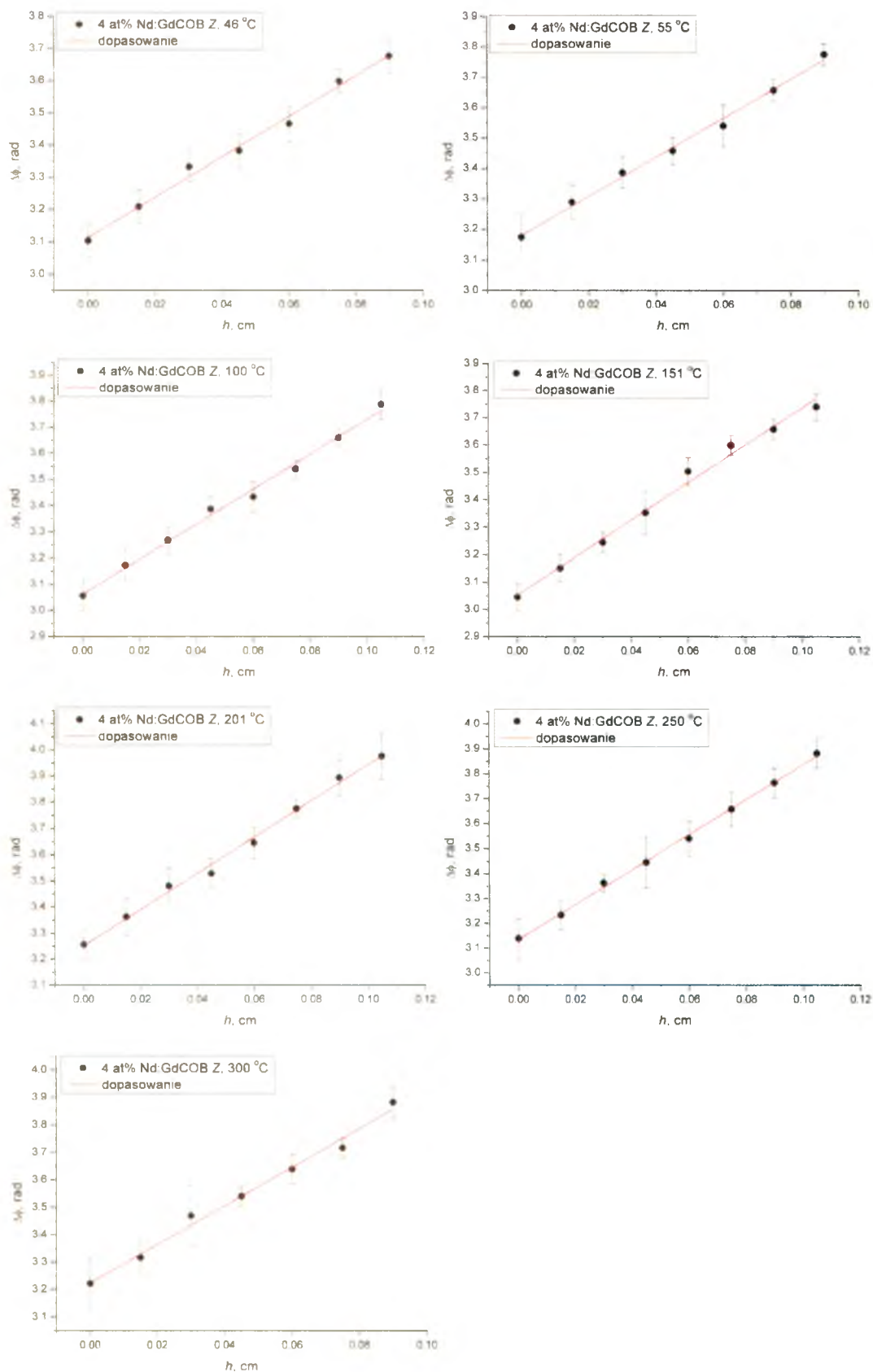
Rys. 67. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla niedomieszkowanego kryształu GdCOB wzdłuż kierunku Z.



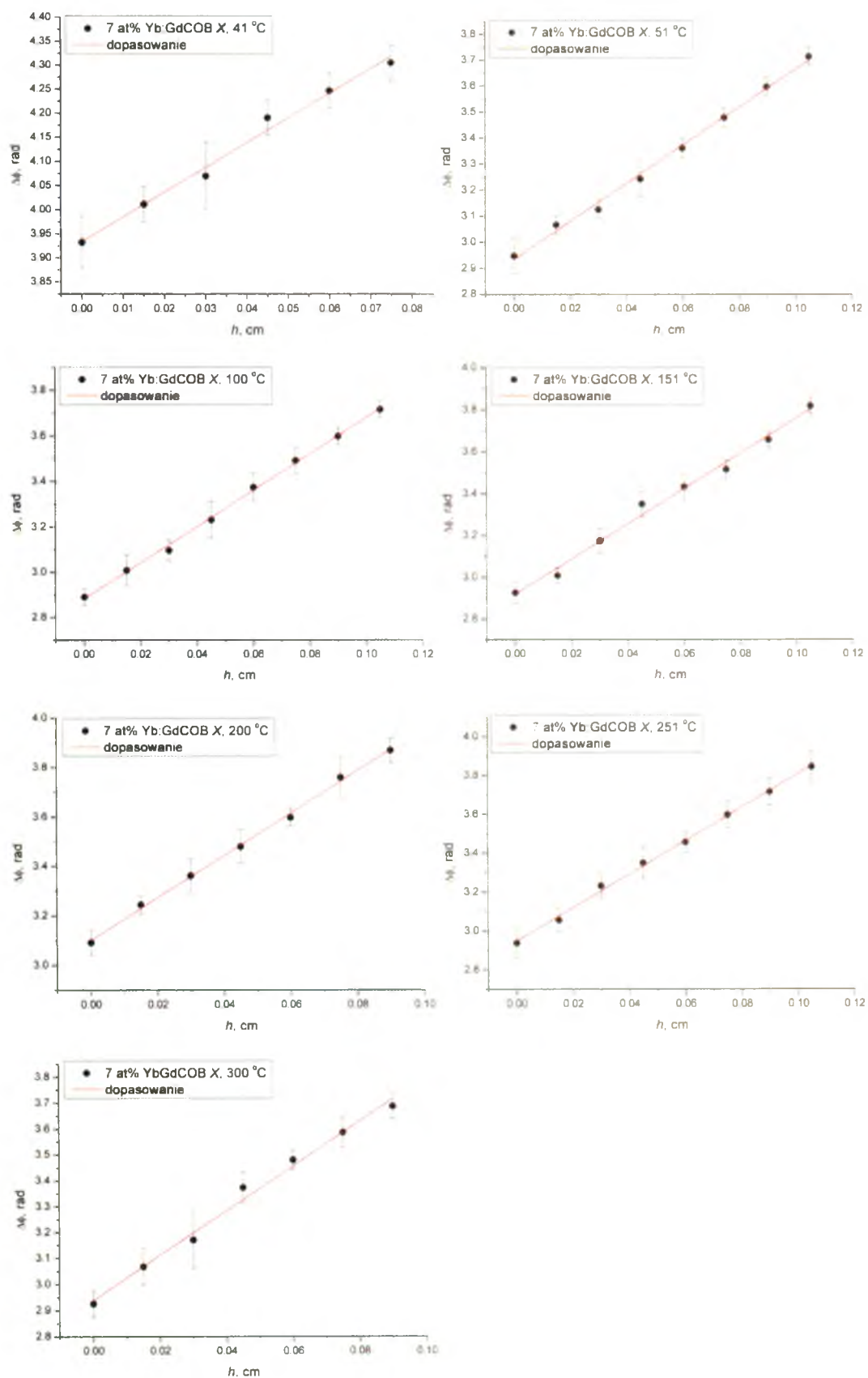
Rys. 68. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 4 at% Nd:GdCOB wzdłuż kierunku X.



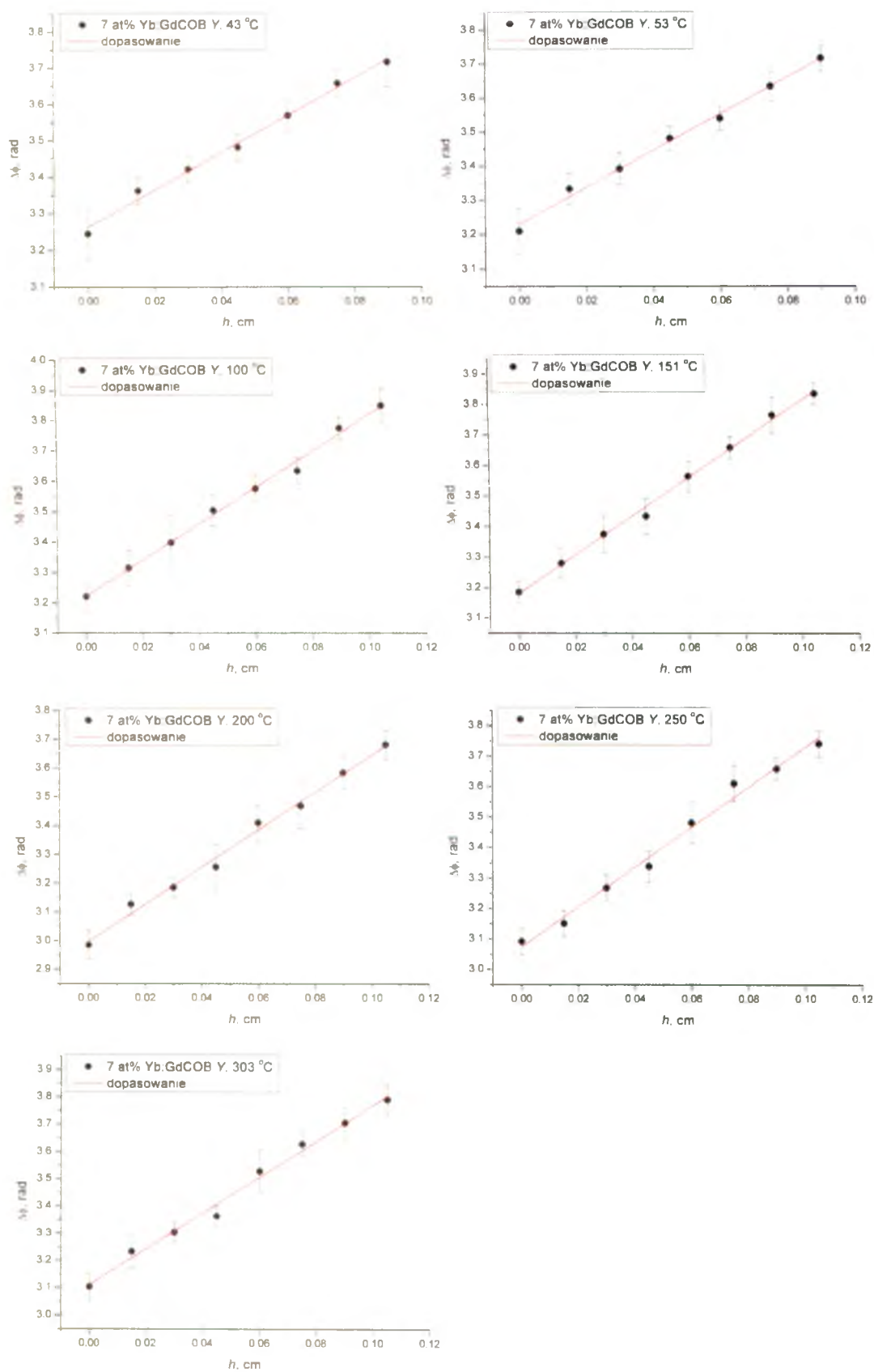
Rys. 69. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 4 at% Nd:GdCOB wzdłuż kierunku Y .



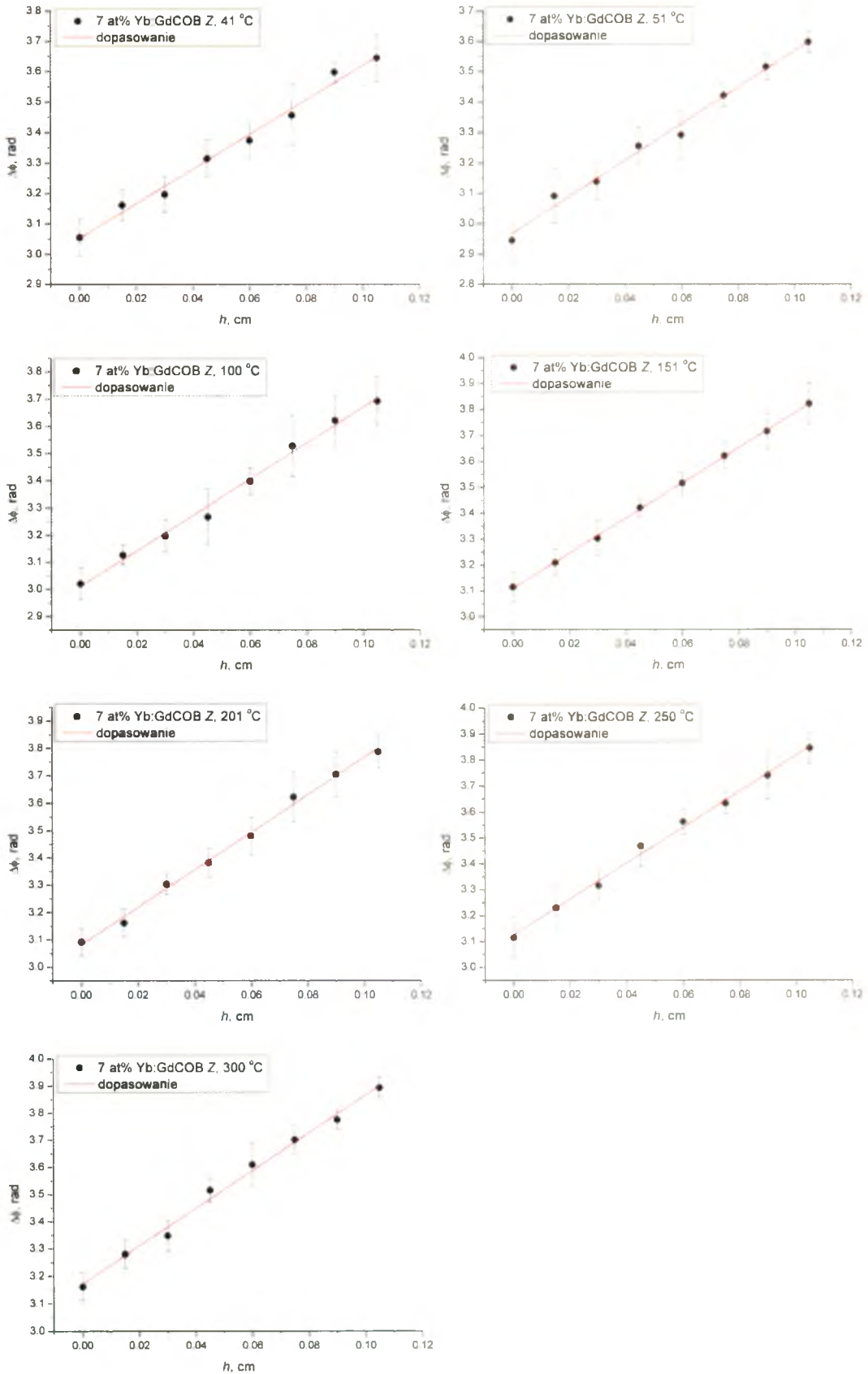
Rys. 70. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 4 at% Nd:GdCOB wzdłuż kierunku Z.



Rys. 71. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 7 at% Yb:GdCOB wzdłuż kierunku X .



Rys. 72. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 7 at% Yb:GdCOB wzdłuż kierunku Y .



Rys. 73. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 7 at% Yb:GdCOB wzdłuż kierunku Z.

Literatura

1. Z. Zhuo, T. Li, X. Li, H. Yang, *Investigation of Nd:YVO₄/YVO₄ composite crystal and its laser performance pumped by a fiber coupled diode laser*, Opt. Commun. **274** (2007) 176-181.
2. H. Zhang, J. Liu, J. Wang, C. Wang, L. Zhu, Z. Shao, X. Meng, X. Hu, Y. T. Chow, M. Jiang, *Laser properties of different Nd-doped concentration Nd:YVO₄ laser crystals*, Opt. Laser Eng. **38** (2002) 527-536.
3. www.uotechnology.edu.iq
4. A. Golubović, S. Nikolić, R. Gajić, S. Durić, A. Valčić, *The growth of Nd:YAG single crystals*, J. Serb. Chem. Soc. **67** (2002) 291-300.
5. P. Song, Z. Zhao, X. Xu, B. Jang, P. Deng, J. Xu, *Growth and properties of Tm: YAG crystals*, J. Cryst. Growth **270** (2004) 433-437.
6. J. J. Zayhowski, *Ultraviolet generation with passively Q-switched microchip lasers*, Opt. Lett. **21** (1996) 588-590.
7. R. Fluck, B. Braun, E. Gini, H. Melchior, U. Keller, *Passively Q-switched 1.34- μm Nd:YVO₄ microchip laser with semiconductor saturable-absorber mirrors*, Opt. Lett. **22** (1997) 991-993.
8. T. Izawa, R. Uchimura, S. Matsui, T. Arichi, and T. Yakouh, *Efficient diode bar-pumped intracavity-doubled Nd:YVO₄ laser using stacked-glass plate beam shaper*, Conference on Laser and Electro-Optics, Optical Society of America **322** (1998) paper CThA1.
9. J. Chen, F. Guo, N. Zhuang, J. Lan, X. Hu, S. Gao, *A study on the growth of Yb:YVO₄ single crystal*, J. Cryst. Growth **243** (2002) 450-455.
10. T.Y. Fan, *Diode-pumped solid-state lasers*, Laser Sources and Applications, Proceedings of the 47th Scottish Universities Summer School in Physics (1996).
11. D. Hanna, W. Clarkson, *A review of diode-pumped lasers*, Advances in Lasers and Applications, Proceedings of the 52nd Scottish Universities Summer School in Physics, (1999).
12. M. Nowak, *Wybrane zagadnienia z fizyki technicznej*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, wydanie II (1997).
13. S. Chenais, F. Druon, S. Forget, F. Balembois, P. Georges, *On thermal effect in solid-state lasers: The case of ytterbium-doped materials*, Prog. Quant. Electron. **30** (2006) 89-153.
14. L. Dobrzycki, E. Bulska, D. A. Pawlak, Z. Frukacz, K. Woźniak, *Structure of YAG crystals moped/substitute with erbium and ytterbium*, Inorg. Chem. **43** (2004) 7656-7664.
15. M. G. Shelyapina, V. S. Kasperovich, P. Wolfers, *Electronic structure and electric-field-gradients distribution in Y₃Al₅O₁₂: An ab initio study*, J. Phys. Chem. Solids **67** (2006) 720-724.
16. K. Byrappa, C. K. Chandrashekar, B. Basavalingu, K. M. Lokanatha Rai, S. Aanada, M. Youshimura, *Growth, morphology and mechanism of rare earth vanadate crystals under mild hydrothermal conditions*, J. Cryst. Growth **306** (2007) 94-101.
17. A. Malinowska, E. Wierzbicka, M. Lefeld-Sosnowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, T. Łukasiewicz, M. Świrkowicz, W. Graeff, *Defect structure formed at different stages of*

- growth process in erbium, calcium and holmium doped YVO₄ crystals*, Acta Phys. Pol. A **117** (2010) 328-331.
18. J. Wang, X. Hu, X. Yin, R. Song, J. Wei, Z. Shao, Y. Liu, M. Jiang, *Growth, defects, and properties of GdCa₄O(BO₃)₃ and Nd:GdCa₄O(BO₃)₃ crystals*, J. Mater. Res. **16** (2001) 790-796.
19. M. G. Brik, A. Majchrowski, I. V. Kityk, T. Łukasiewicz, M. Piasecki, *Spectroscopy of Ca₄GdO(BO₃)₃ (GdCOB): Pr³⁺ single crystals*, J. Alloy. Compd. **465** (2008) 24-34.
20. J. Dong, P. Deng, F. Gan, Y. Urata, R. Hua, S. Wada, H. Tashiro, *Highly doped Nd:YAG crystal used for microchip lasers*, Opt. Commun. **197** (2001) 413-418.
21. M. Świrkowicz, M. Skórczakowski, J. Jabczyński, A. Bajor, E. Tymicki, B. Kaczmarek, T. Łukasiewicz, *Investigation of structural, optical and lasing properties of YAG: Yb single crystals*, Opto-Electron. Rev. **13** (2005) 213-220.
22. J. Sarnecki, K. Kopczyński, *Epitaksja z fazy ciekłej struktur mikrolaserowych Cr:Mg:YAG/Yb:YAG*, Materiały Elektroniczne **35** (2007) 5-20.
23. P. Yang, P. Deng, J. Xu, *Growth of high-quality single crystal of 30 at% Yb:YAG and its laser performance*, J. Cryst. Growth **216** (2000) 348-351.
24. J. Sulc, H. Jelínková, M. Nimec, K. Nejezchleb, V. Skoda, *V:YAG saturable absorber for flash-lamp and diode pumped solid state lasers*, Solid State Lasers and Amplifiers **5460**, (2004) 292-302.
25. S. Erdei, B. M. Jin, F. W. Ainger, B. Keszei, J. Vandlik, A. Suveges, *Possible trends for the growth of low scattering Nd:YVO₄ laser crystals; phase relations – growth technique*, J. Cryst. Growth **172** (1997) 466-472.
26. A. W. Tucker, M. Birnbaum, C. L. Fincher, J. W. Erler, *Simulated-emission cross section at 1064 and 1342 nm in Nd:YVO₄*, J. Appl. Phys. **48**, (1977) 4907-4912.
27. R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, T. Łukasiewicz, *Blue-up conversion with excitation into Tm ions at 808 nm in YVO₄ crystals co-doped with thulium and ytterbium*, Appl. Phys. B **81** (2005) 43-47.
28. M. Martrou, F. Mougél, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Vivien, B. Viana, OSA Topical Conference on Advanced Solid State Lasers, 158/AMF1-1, 1998.
29. D. Vivien, F. Mougél, F. Auge, G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Balembois, G. Lukas-Leclin, P. Georges, A. Brun, P. Aschehoug, J. M. Benitez, N. Le Nain, M. Jacquet, *Nd:GdCOB: overview of its infrared, green and blue laser performances*, Opt. Mater. **16** (2001) 213-220.
30. S. Zhang, Z. Cheng, G. Zhou, Y. Sun, X. Hou, X. Liu, J. Han, Z. Shao, H. Chen, *Growth and properties of (Cr³⁺, Nd³⁺) doped GdCa₄O(BO₃)₃ crystals*, Prog. Cryst. Growth Ch. **40** (2000) 89-95.
31. Y. Yu, Y. Cheng, H. Zhang, J. Wang, X. Cheng, H. Xia, *Growth and thermal properties of YbVO₄ single crystal*, Mater. Lett. **60** (2006) 1014-1018.
32. Y. Cheng, H. J. Zhang, Y. G. Yu, J. Y. Wang, X. T. Tao, J. H. Liu, V. Petrov, Z. C. Ling, H. R. Xia, M. H. Jiang, *Thermal properties and continuous-wave laser performance of Yb:LuVO₄ crystal*, Appl. Phys. B **86** (2007) 681-685.
33. C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (1999).
34. <http://database.iem.ac.ru>

35. A. Beltran, J. Andres, J. A. Igualada, J. Carda, *Garnet crystal structures. An ab initio perturbed ion study*, J. Phys. Chem-US. **99** (1995) 6493-6501.
36. <http://hays.outcrop.org>
37. R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751-767.
38. C. H. Peng, H. T. Liu, K. T. Wu, Y. F. Chen, H. Chou, I. M. Jiang, W. S. Tse, *Structural properties of host laser single crystal Yb:YAG*, Opt. Commun. **284** (2011) 5164-5166.
39. D. Zhang, L. Su, H. Li, X. Qian, J. Xu, *Characteristics and optical spectra of V:YAG crystal grown in reducing atmosphere*, J. Cryst. Growth **294** (2006) 437-441.
40. J. Bodzenta, A. Kaźmierczak-Bałata, K. B. Wokulska, J. Kucytowski, T. Łukasiewicz, B. Hofman, *Influence of doping on thermal diffusivity of single crystals used in photonics: measurements based on thermal wave methods*, Appl. Opt. **48** (2009) 46-54.
41. www.redoptronics.com
42. X. Xu, Z. Zhao, G. Zhao, P. X. Song, J. Xu, P. Deng, *Comparison of Yb:YAG crystals grown by Cz and TGT method*, J. of Cryst. Growth **257** (2003) 297-300.
43. G. Zhao, J. Si, X. Xu, J. Xu, H. Song, Y. Zhou, *Growth of large-sized Yb:YAG single crystals by temperature gradient technique*, J. of Cryst. Growth **252** (2003) 355-359.
44. J. Han, H. Guo, M. Zhang, N. Song, C. Hu, *Characterization of large-sized Nd:YAG single crystals grown by horizontal directional solidification*, Cryst. Res. Technol. **47** (2012) 485-490.
45. W. H. A. Kamaruddin, H. H. Kusuma, T. H. Khume, M. H. Adam, S. Rohani, R. Sahar, *The growth of Nd:YAG single crystals by Czochralski method with ADC-CSG*, App. Phys. Res. **2** (2010) 135-138.
46. T. Vosegaard, I. P. Byriel, D. A. Pawlak, K. Wozniak, H. J. Jakobsen, *Crystal structure studies on the Garnet $Y_3Al_5O_{12}$ by ^{27}Al single-crystal NMR spectroscopy*, J. Am. Chem. Soc. **120** (1998) 7900-7904.
47. X. Wang, X. Xu, Z. Zhao, B. Jiang, J. Xu, G. Zhao, P. Deng, G. Bourdet, J. C. Chanteloup, *Comparison of fluorescence spectra of Yb:Y₃Al₅O₁₂ and Yb:YAlO₃ single crystals*, Opt. Mater. **29** (2007) 1662-1666.
48. X. Wang, X. Xu, X. Zeng, Z. Zhao, B. Jiang, X. He, J. Xu, *Effects of Yb concentration on the spectroscopic properties of Yb:Y₃Al₅O₁₂*, Spectrochim. Acta A **63** (2006) 49-54.
49. J. Dong, P. Deng, J. Xu, *Spectral and luminescence properties of Cr⁴⁺ and Yb³⁺ ions in yttrium aluminum garnet (YAG)*, Opt. Mater. **14** (2000) 109-113.
50. X. Xu, Z. Zhao, J. Xu, P. Deng, *Thermal diffusivity, conductivity and expansion of Yb_{3x}Y_{3(1-x)}Al₅O₁₂ (x=0.05, 0.1 and 0.25) single crystals*, Solid State Commun. **130** (2004) 529-532.
51. J. Bodzenta, A. Kaźmierczak-Bałata, K. Wokulska, J. Kucytowski, P. Szperlich, T. Łukasiewicz, B. Hofman, *Analysis of influence of Yb concentration on thermal, elastic, optical and lattice parameters in YAG single crystal*, J. Alloy. Compd. **473** (2009) 245-249.
52. H. Marquardt, S. Ganschow, F. R. Schilling, *Thermal diffusivity of natural and synthetic garnet solid solution series*, Phys. Chem. Miner. **36** (2009) 107-118.
53. A. M. Hofmeister, *Thermal diffusivity of garnets at high temperature*, Phys. Chem. Miner. **33** (2006) 45-62.

-
54. W. Krupke, M. Shinn, J. Marion, J. Caird, S. Stokowski, *Spectroscopic, optical, and thermomechanical properties of neodymium and chromium-doped gadolinium scandium gallium garnet*, J. Opt. Soc. Am. B **3** (1986) 102-114.
 55. E. V. Zharikov, V. F. Kitaeva, V. V. Osiko, I. R. Rustamov, N. N. Sobolev, *Elastic, photoelastic, and thermo-physical properties of gadolinium-scandium-gallium-garnet*, Sov. Phys. Solid State **26** (1984) 922-923.
 56. Y. Kuwano, K. Suda, N. Ishizawa, T. Yamada, *Crystal growth and properties of (Lu, Y)₃Al₅O₁₂*, J. Cryst. Growth **260** (2004) 159-165.
 57. H. Qiu, P. Yang, J. Dong, P. Deng, J. Xu, W. Chen, *The influence of Yb concentration on laser crystal Yb:YAG*, Mater. Lett. **55** (2002) 1-7.
 58. F. D. Patel, E. C. Honea, J. Speth, S. A. Payne, R. Hutcheson, R. Equall, *Laser demonstration of Yb₃Al₅O₁₂ (YbAG) and materials properties of highly doped Yb:YAG*, IEEE J. Quantum. Electron. **37**(1) (2001) 135-144.
 59. N. P. Padture, P. G. Klemens, *Low thermal conductivity in garnets*, J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 1018-1020.
 60. Y. Sato, T. Taira, *The studies of thermal conductivity in GdVO₄, YVO₄ and Y₃Al₅O₁₂ measured by quasi-one-dimensional flash method*, Opt. express **14**(22) (2006) 10528-10536.
 61. G.A. Slack, D. W. Oliver, *Thermal conductivity of garnets and phonon scattering by rare-earth ions*, Phys. Rev **B4** (1971) 592-609.
 62. A. Tunnermann, H. Zellmer, W. Schone, A. Giesen, K. Contag, *New concepts for diode-pumped solid-state lasers*, Appl. Phys. **78** (2001) 369-408.
 63. J. Petit, B. Viana, P. Goldner, D. Vivien, P. Louiseau, B. Ferrand, *Laser oscillation with low quantum defect in Yb:GdVO₄, a crystal with high thermal conductivity*, Opt. Lett. **29** (2004) 833-835.
 64. R. L. Aggarwal, D. J. Ripin, J. R. Ochoa, T. Y. Fan, *Measurement of thermo-optic properties of Y₃Al₅O₁₂ (YAG), Lu₃Al₅O₁₂ (LuAG), YAlO₃ (YALO), LiYF₄ (YLF), LiLuF₄ (LuLF), BaY₂F₈ (BYF), KGd(WO₄)₂ (KGW), and KY(WO₄)₂ (KYW) laser crystals in the 80-300 K temperature range*, J. Appl. Phys. **98** (2005) 103514-103528.
 65. X. Wang, S. Tang, Y. Tang, N. Fernelius, *Thermal and thermo-optical properties of new Nd:Y_xGd_{1-x}VO₄ crystals*, Proc. SPIE **5723** (2005) 147.
 66. P. H. Klein, W. J. Croft, *Thermal conductivity, diffusivity, and expansion of Y₂O₃, Y₃Al₅O₁₂, and LaF₃ in the range 77-300 K*, J. Appl. Phys. **38** (1967) 1603-1607.
 67. J. Zhang, J. Wang, H. Zhang, C. Wang, H. Cong, L. Deng, *First principles calculations of mechanical properties of the YVO₄ single crystal*, J. Appl. Phys. **102** (2007) 23516-23520.
 68. S. A. Miller, H. H. Caspers, H. E. Rast, *Lattice vibrations of yttrium vanadate*, Phys. Rev. **168** (1967) 964-969.
 69. H. Zhang, X. Meng, L. Zhu, C. Wang, Y. T. Chow, M. Lu, *Growth, spectra and influence of annealing effect on laser properties of Nd:YVO₄ crystal*, Opt. Mater. **14** (2000) 25-30.
 70. S. M. Kaczmarek, T. Łukasiewicz, W. Giersz, R. Jabłoński, J. K. Jabczyński, M. Świrkowicz, Z. Gałązka, W. Drozdowski, M. Kwaśny, *Growth and optical properties of Nd:YVO₄ laser crystals*, Opto-Electron. Rev. **7** (1999) 149-152.
-

-
71. H. Zhang, X. Meng, L. Zhu, Z. Yang, *Growth and thermal properties of Nd:GdVO₄ single crystal*, Mater. Res. Bull. **34** (1999) 1589-1593.
 72. J. Morikawa, C. Leong, T. Hashimoto, T. Ogawa, Y. Urata, S. Wada, M. Higuchi, T. Takahashi, *Thermal conductivity/diffusivity of Nd³⁺ doped GdVO₄, YVO₄, LuVO₄, and Y₃Al₅O₁₂ by temperature wave analysis*, J. of App. Phys. **103** (2008) 063522, 1-9.
 73. J. Bodzenta, A. Kaźmierczak-Balata, T. Łukasiewicz, M. Pyka, *Determination of the thermal diffusivity of pure and doped yttrium orthovanadate by Angstroem's method*, Eur. Phys. J. Special Topics **153** (2008) 135-138.
 74. L. J. Qin, X. L. Meng, H. Y. Shen, L. Zhu, B. C. Xu, L. X. Huang, H. R. Xia, P. Zhao, G. Zheng, *Thermal conductivity and refractive indices of Nd:GdVO₄ crystals*, Cryst. Res. Technol. **38** (2003) 793-797.
 75. S. T. Friedlich, *Praca magisterska*, Hamburg University (2004).
 76. F. Mougél, A. Kahn-Harari, G. Aka, D. Pelenc, *Structural and thermal stability of Czochralski grown GdCOB oxoborate single crystals*, J. Mater. Chem. **8** (1998) 1619-1623.
 77. A. J. Nelson, J. J. Adams, K. I. Schaffers, *Electronic structure of gadolinium calcium oxoborate*, Appl. Surf. Sci. **252** (2005) 1228-1232.
 78. A. Majchrowski, T. Łukasiewicz, Z. Mierczyk, M. Malinowski, *Optical properties of some borate single crystals*, International Conference on Solid State Crystals 2000: Growth, Characterization, and Applications of Single Crystals **4412** (2000) 74-80.
 79. D. Vivien, G. Aka, A. Kahn-Harari, A. Aron, F. Mougél, J. M. Benitez, B. Ferrand, R. Klein, G. Kugel, N. Le Nain, M. Jacquet, *Crystal growth and optical properties of rare earth calcium oxoborates*, J. Cryst. Growth **237-239** (2002) 621-628.
 80. A. Brenier, D. Jaque, A. Majchrowski, *Bi-functional laser and non-linear optical crystals*, Opt. Mater. **28** (2006) 310-323.
 81. A. Kaźmierczak-Balata, J. Bodzenta, P. Szperlich, K. Wokulska, J. Kucytowski, T. Łukasiewicz, W. Hofman, *Determination of thermal, elastic, optical and lattice parameters of GdCOB single crystals doped with Nd³⁺ and Yb³⁺ ions*, J. Alloy. Compd. **481** (2009) 622-627.
 82. C. Wang, H. Zhang, X. Meng, L. Zhu, Y. T. Chow, X. Liu, R. Cheng, Z. Yang, S. Zhang, L. Sun, *Thermal, spectroscopic properties and laser performance at 1.06 and 1.33 μm of Nd:Ca₄YO(BO₃)₃ and Nd:Ca₄GdO(BO₃)₃ crystals*, J. Cryst. Growth **220** (2000) 114-120.
 83. F. Duron, S. Chenais, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, A. Courjaud, C. Honniger, F. Salin, M. Zavelani-Rossi, F. Auge, J. P. Chambaret, A. Aron, F. Mougél, G. Aka, D. Vivien, *High-power diode-pumped Yb:GdCOB laser: from continuous-wave to femtosecond regime*, Opt. Mater. **19** (2002) 73-80.
 84. A. Majchrowski, T. Łukasiewicz, Z. Mierczyk, M. Malinowski, *Optical properties of some borate single crystals*, Proceedings of SPIE **4412** (2001) 74-80.
 85. F. Auge, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, A. Brun, F. Mougél, G. Aka, D. Vivien, *Theoretical and experimental investigations of a diode-pumped quasi-three-level laser: the Yb³⁺-doped Ca₄GdO(BO₃)₃ (Yb:GdCOB) laser*, IEEE J. Quantum Electron. **36** (2000) 598-606.
-

-
86. S. Chenais, F. Duron, F. Balembois, G. Lukas-Leclin, P. Georges, A. Brun, M. Zavelani-Rossi, F. Auge, J. P. Chambaret, G. Aka, D. Vivien, *Multiwatt, tunable, diode-pumped CW Yb:GdCOB laser*, Appl. Phys. B: Lasers. Opt. **72** (2001) 389-393.
 87. A. Kaźmierczak-Balata, *Analiza wpływu domieszkowania na właściwości cieplne wybranych monokryształów wykorzystywanych w optyce*, Praca doktorska, Gliwice (2008).
 88. J. Bodzenta, *Transport w cienkich warstwach i pomiary ich właściwości cieplnych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2006).
 89. J. Bodzenta, *Fale termiczne w badaniach ciał stałych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (1999).
 90. H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Oxford University Press, Oxford (1986).
 91. A. V. Luikov, *Analytical heat diffusion theory*, Academic Press, London (1986).
 92. J. Bodzenta, A. Kaźmierczak-Balata, J. Mazur, *Photothermal methods for determination of thermal properties of bulk materials and thin films*, Centr. Eur. J. Phys. **8(2)** (2008) 207-220.
 93. J. Bodzenta, *Thermal wave methods in investigation of thermal properties of solids*, Eur. Phys. J. Special Topics **154** (2008) 305-311.
 94. J. Bodzenta, A. Kaźmierczak-Balata, T. Łukasiewicz, M. Pyka, *Correlation between the thermal diffusivity and the velocity of ultrasound in YVO₄ single crystals*, Eur. Phys. J. Special Topics **154** (2008) 313-317.
 95. J. Bodzenta, A. Kaźmierczak-Balata, T. Łukasiewicz, B. Hofman, J. Kucytowski, *Thermal wave measurements with a mirage detection for investigation of thermal diffusivity of GdCa₄O(BO₃)₃ single crystals*, Acta Phys. Pol. A **114** (2008) 27-32.
 96. A. L. Glazov, K. L. Muratkov, *Measurements of thermal parameters of solids by a modified photodeflection method*, Opt. Eng. **36(2)** (1997) 342-358.
 97. K. L. Muratkov, A. L. Glazov, H. G. Walther, *Photothermal measurements of the thermal parameters of volume materials and thin films by the photodeflection method*, High Temp.-High Press. **31** (1999) 69-73.
 98. *Wyrażanie niepewności pomiaru: Przewodnik*, Główny Urząd Miar, Warszawa (1999).
 99. D. Trefon-Radziejewska, *Wpływ domieszkowania na własności sprężyste wybranych monokryształów wykorzystywanych w przyrządach optycznych*, Praca magisterska, Gliwice (2008).
 100. R. Berman, *Thermal conductivity in solids*, Clarendon Press, Oxford 1976.
 101. J. E. Graebner, M. E. Reiss, L. Seibles, T. M. Hartnett, R. P. Miller, C. J. Robinson, *Phonon scattering in chemical-vapor-deposited diamond*, Phys. Rev B **50** (1994) 3702-3713.
 102. J. Bodzenta, *Influence of order-disorder transition on thermal conductivity of solids*, Chaos, Solitons. Fract. **12** (1999) 2087-2098.
 103. R.P. Joshi, P.G. Neudeck, C. Fazi, *Analysis of the temperature dependent thermal conductivity of silicon carbide for high temperature applications*, J. Appl. Phys. **88** (2000) 265-270.
 104. D. T. Morelli, T. A. Perry, J. W. Farmer, *Phonon scattering in lightly neutron-irradiated diamond*, Phys. Rev. B **47** (1993) 131-139.
-

105. G. A. Slack, S. Galginitis, *Thermal Conductivity and Phonon Scattering by Magnetic Impurities in CdTe*, Phys. Rev. **133** (1964) 253-268.
106. G. Leibfried, E. Schloemann, *Wärmeleitung in elektrisch isolierenden kristallen*, Nachr. Akad. Wiss. Goettingen, Math.-Physik. Kl. **4** (1954) 71.
107. R. O. Pohl, *Influence of F Centers on the Lattice Thermal Conductivity in LiF*, Phys. Rev. **118** (1960) 1499-1508.
108. B. K. Agrawal, G. S. Verma, *Lattice Thermal Conductivity of Solid Helium*, Phys. Rev. **128** (1962) 603-605.
109. G. A. Slack, D. W. Oliver, *Thermal conductivity of garnets and phonon scattering by rare-earth ions*, Phys. Rev. B **4** (1971) 592-609.
110. A. J. Miller, G. A. Sunders, *Elastic behavior of YAG under pressure*, J. Phys. C: Solid St. Phys. **13** (1980) 6585-6597.
111. H. Ozkan, J. C. Jamieson, *Pressure dependence of the elastic constants of nonmetamict zircon*, Phys. Rev. Minerals **2** (1978) 215-224.

Spis rysunków

Rys. 1. Trójpoziomowy a) i czteropoziomowy b) układ energetyczny. Poziomy energetyczne: podstawowy E_1 , pośredni E_2 , metastabilny E_m , wzbudzone w wyniku pompowania optycznego E_3 i E_4	10
Rys. 2. Komórka elementarna kryształu YAG [34].....	16
Rys. 3. Centra w komórce YAG [36]	16
Rys. 4. Temperaturowa zależność dyfuzyjności cieplnej dla kryształów Yb:YAG o różnych koncentracjach iterbu [50].	19
Rys. 5. Temperaturowa zależność ciepła właściwego dla kryształów Yb:YAG o różnych koncentracjach iterbu [50].	19
Rys. 6. Dyfuzyjność cieplna kryształów Yb:YAG dla różnych koncentracji domieszki iterbu w temperaturze pokojowej [42].	20
Rys. 7. Prędkość fali akustycznej w kryształach Yb:YAG dla różnych koncentracji iterbu [51].....	20
Rys. 8. Zależność średniej drogi swobodnej i średniej prędkości fononów od koncentracji jonów iterbu [52].....	21
Rys. 9. Średnia droga swobodna fononów, prędkości fononów podłużnych (u_L) i poprzecznych (u_T) oraz dyfuzyjność cieplna czystego piropu w funkcji temperatury [52].	22
Rys. 10. Zależność dyfuzyjności cieplnej kryształu Yb:YAG od koncentracji jonów Yb dla różnych temperatur [52].....	22
Rys. 11. Dyfuzyjność cieplna monokryształu YAG w zależności od koncentracji Yb.....	23
Rys. 12. Współczynnik przewodnictwa cieplnego monokryształu YAG w zależności od koncentracji Yb.	23
Rys. 13. Komórka elementarna kryształu YVO ₄ [34].	25
Rys. 14. Rozmieszczenie atomów w YVO ₄ [31].....	25
Rys. 15. Zmiana wymiarów kryształu 2 at% Nd:YVO ₄ wzdłuż kierunków c i a w funkcji temperatury [71].....	28
Rys. 16. Ciepło właściwe kryształu 2 at% Nd:YVO ₄ w funkcji temperatury [71].....	29
Rys. 17. Dyfuzyjność cieplna dla czystego oraz różnie domieszkowanego kryształu YVO ₄ zmierzona w kierunku równoległym i prostopadłym do c [40].	29
Rys. 18. Prędkości fal akustycznych zmierzone dla czystego i różnie domieszkowanego kryształu YVO ₄ w kierunku równoległym i prostopadłym do c [40].	30
Rys. 19. Dyfuzyjność cieplna monokryształu YVO ₄ w zależności od koncentracji Nd.....	30
Rys. 20. Współczynnik przewodnictwa cieplnego monokryształu YVO ₄ w zależności od koncentracji Nd.	31
Rys. 21. Komórka elementarna kryształu GdCOB [40].	32
Rys. 22. Orientacja optyczna kryształu GdCOB.	33
Rys. 23. Zmiana wymiarów kryształu 5,2 at% Nd:GdCOB wzdłuż osi X , Y i Z pod wpływem temperatury [82].....	35
Rys. 24. Ciepło właściwe kryształu 5,2 at% Nd:GdCOB w funkcji temperatury [82].	35

Rys. 25. Temperaturowa zależność dyfuzyjności cieplnej dla czystego kryształu GdCOB zmierzona wzdłuż kierunków X , Y i Z [76].	36
Rys. 26. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami Nd i Yb kryształu GdCOB wyznaczona dla kierunków X , Y i Z [40].	36
Rys. 27. Prędkości dźwięku w czystym i domieszkowanym jonami Nd i Yb kryształach GdCOB zmierzone wzdłuż kierunków X , Y i Z [40].	36
Rys. 28. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami Nd i Yb monokryształu GdCOB wzdłuż kierunków indykatory optycznej X , Y i Z .	37
Rys. 29. Współczynnik przewodnictwa cieplnego czystego i domieszkowanego jonami Nd i Yb monokryształu GdCOB wzdłuż kierunków indykatory optycznej X , Y i Z .	38
Rys. 30. Schemat propagacji zaburzenia pola temperatury w próbce.	45
Rys. 31. Geometria pomiaru.	47
Rys. 32. Schemat stanowiska pomiarowego.	48
Rys. 33. Opóźnienie czasowe sygnału mierzonego przez detektor (\square) dla wybranej pozycji wiązki lasera w kryształach YAG względem sygnału z górnej termopary (\bullet) oscylującego wokół $55\text{ }^{\circ}\text{C}$.	49
Rys. 34. Wykres przesunięć fazowych fali termicznej w funkcji położenia wiązki lasera dla kryształu YAG dla temperatury $55\text{ }^{\circ}\text{C}$.	50
Rys. 35. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami Yb kryształu YAG w funkcji temperatury.	51
Rys. 36. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami V kryształu YAG w funkcji temperatury.	51
Rys. 37. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami Nd, Tm i Ca kryształu YVO_4 wyznaczona dla kierunku $\parallel c$ w funkcji temperatury.	53
Rys. 38. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami Nd, Tm i Ca kryształu YVO_4 wyznaczona dla kierunku $\perp c$ w funkcji temperatury.	53
Rys. 39. Dyfuzyjność cieplna czystego i domieszkowanego jonami Nd i Yb kryształu GdCOB wyznaczona wzdłuż kierunków indykatory optycznej X , Y i Z .	55
Rys. 40. Promienie jonowe wybranych pierwiastków dla liczby koordynacyjnej 6 [37].	58
Rys. 41. Względne zmiany dyfuzyjności cieplnej przy wzroście temperatury z zakresu $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ dla czystych i domieszkowanych monokryształów: a) YAG, b) YVO_4 i c) GdCOB.	59
Rys. 42. Względne zmiany dyfuzyjności cieplnej dla monokryształów YAG domieszkowanych iterbem w odniesieniu do czystego monokryształu.	61
Rys. 43. Względne zmiany dyfuzyjności cieplnej dla monokryształów YVO_4 domieszkowanych neodymem, tulem oraz wapniem w odniesieniu do czystego monokryształu: a) wzdłuż kierunku $\parallel c$, b) wzdłuż kierunku $\perp c$.	61
Rys. 44. Względne zmiany dyfuzyjności cieplnej w kierunku X , Y i Z dla monokryształów GdCOB domieszkowanych neodymem i iterbem w odniesieniu do czystego monokryształu.	62
Rys. 45. Różnice w dyfuzyjności cieplnej domieszkowanych kryształów YVO_4 pomiędzy kierunkami $\perp c$ i $\parallel c$ dla $31\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.	64
Rys. 46. Różnice w dyfuzyjności cieplnej domieszkowanych kryształów GdCOB pomiędzy kierunkami Z i Y dla $41\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.	64

Rys. 47. Przykładowe zależności dyfuzyjności cieplnej w funkcji T/θ_D , uwzględniające mechanizmy rozpraszania fononów typu umklapp oraz na defektach punktowych dla wybranych parametrów b i Γ	67
Rys. 48. Dopasowania modelem Debye'a do eksperymentalnie wyznaczonych dyfuzyjności cieplnych monokryształu YAG bez domieszek oraz z domieszkami jonów Yb w funkcji (T/θ_D)	69
Rys. 49. Dopasowania modelem Debye'a do eksperymentalnie wyznaczonych dyfuzyjności cieplnych monokryształu YAG bez domieszek oraz z domieszkami jonów V w funkcji (T/θ_D)	69
Rys. 50. Dopasowania modelem Debye'a do eksperymentalnie wyznaczonych dyfuzyjności cieplnych monokryształu YVO ₄ bez domieszek oraz z domieszkami jonów Nd, Tm i Ca dla kierunku $\parallel c$ i $\perp c$ w funkcji (T/θ_D)	71
Rys. 51. Dopasowania modelem Debye'a do eksperymentalnie wyznaczonych dyfuzyjności cieplnych monokryształu GdCOB bez domieszek oraz z domieszkami jonów Nd i Yb dla kierunków X , Y i Z w funkcji (T/θ_D)	74
Rys. 52. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla niedomieszkowanego kryształu YAG.....	79
Rys. 53. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 3 at% Yb:YAG..	80
Rys. 54. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 25 at% Yb:YAG.	81
Rys. 55. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 0.8 at% V:YAG.	82
Rys. 56. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 2.1 at% V:YAG.	83
Rys. 57. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla niedomieszkowanego kryształu YVO ₄ wzdłuż kierunku c [001].	84
Rys. 58. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla niedomieszkowanego kryształu YVO ₄ wzdłuż kierunku prostopadłego do c	85
Rys. 59. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 1 at% Nd:YVO ₄ wzdłuż kierunku c [001].....	86
Rys. 60. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 1 at% Nd:YVO ₄ wzdłuż kierunku prostopadłego do c	87
Rys. 61. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 2 at% Nd:YVO ₄ wzdłuż kierunku c [001].....	88
Rys. 62. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 2 at% Nd:YVO ₄ wzdłuż kierunku prostopadłego do c	89
Rys. 63. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 5 at% Tm + 0,4 at Ca:YVO ₄ wzdłuż kierunku c [001].....	90
Rys. 64. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 5 at% Tm + 0,4 at% Ca:YVO ₄ wzdłuż kierunku prostopadłego do c	91

Rys. 65. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla niedomieszkowanego kryształu GdCOB wzdłuż kierunku <i>X</i>	92
Rys. 66. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla niedomieszkowanego kryształu GdCOB wzdłuż kierunku <i>Y</i>	93
Rys. 67. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla niedomieszkowanego kryształu GdCOB wzdłuż kierunku <i>Z</i>	94
Rys. 68. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 4 at% Nd:GdCOB wzdłuż kierunku <i>X</i>	95
Rys.69. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 4 at% Nd:GdCOB wzdłuż kierunku <i>Y</i>	96
Rys. 70. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 4 at% Nd:GdCOB wzdłuż kierunku <i>Z</i>	97
Rys. 71. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 7 at% Yb:GdCOB wzdłuż kierunku <i>X</i>	98
Rys. 72. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 7 at% Yb:GdCOB wzdłuż kierunku <i>Y</i>	99
Rys. 73. Przesunięcia fazowe w funkcji położenia wiązki sondującej wyznaczone w różnych temperaturach dla kryształu 7 at% Yb:GdCOB wzdłuż kierunku <i>Z</i>	100

Spis tabel

Tabela 1. Podstawowe informacje dotyczące struktury kryształu YAG [15].	16
Tabela 2. Właściwości fizyczne monokryształu YAG [41].	18
Tabela 3. Wartości dyfuzyjności cieplnej i współczynnika przewodnictwa cieplnego czystego i domieszkowanego jonami Yb kryształu YAG w temperaturze pokojowej.	24
Tabela 4. Podstawowe informacje dotyczące struktury kryształu YVO ₄ [67].	25
Tabela 5. Właściwości fizyczne monokryształu YVO ₄ [41].	27
Tabela 6. Wartości dyfuzyjności cieplnej i współczynnika przewodnictwa cieplnego czystego i domieszkowanego jonami Nd kryształu YVO ₄ w temperaturze pokojowej.	31
Tabela 7. Podstawowe informacje dotyczące struktury kryształu GdCOB [76].	32
Tabela 8. Właściwości fizyczne monokryształu GdCOB [76].	34
Tabela 9. Wartości dyfuzyjności cieplnej i współczynnika przewodnictwa cieplnego czystego i domieszkowanego jonami Nd i Yb kryształu GdCOB w temperaturze pokojowej.	38
Tabela 10. Podstawowe informacje dotyczące próbek kryształu YAG.	40
Tabela 11. Zdjęcia próbek YAG.	41
Tabela 12. Podstawowe informacje dotyczące próbek kryształu YVO ₄ .	41
Tabela 13. Zdjęcia próbek YVO ₄ .	41
Tabela 14. Podstawowe informacje dotyczące próbek kryształu GdCOB.	42
Tabela 15. Zdjęcia próbek GdCOB.	42
Tabela 16. Wartości dyfuzyjności cieplnej wraz z niepewnościami pomiarowymi wyznaczone dla monokryształów YAG w różnych temperaturach.	52
Tabela 17. Wartości dyfuzyjności cieplnej wraz z niepewnościami pomiarowymi wyznaczone dla monokryształów YVO ₄ w różnych temperaturach.	54
Tabela 18. Wartości dyfuzyjności cieplnej wraz z niepewnościami pomiarowymi wyznaczone dla monokryształów GdCOB w różnych temperaturach.	56
Tabela 19. Wielkości fizyczne wykorzystane do wyznaczenia temperatur Debye'a monokryształów YAG.	68
Tabela 20. Temperatury Debye'a monokryształów wraz z dopasowanymi parametrami modelu.	68
Tabela 21. Wielkości fizyczne wykorzystane do wyznaczenia temperatur Debye'a monokryształów YVO ₄ .	70
Tabela 22. Temperatury Debye'a monokryształów YVO ₄ wraz z dopasowanymi parametrami modelu.	71
Tabela 23. Wielkości fizyczne wykorzystane do modelu Debye'a dyfuzyjności cieplnej monokryształów GdCOB YAG.	72
Tabela 24. Temperatury Debye'a monokryształów GdCOB wraz z dopasowanymi parametrami modelu.	73