

УДК 536.21+536.413

SrB₄O₇

© 2012 . . . , . . . , . . . , . . . , . . .

Представлено академиком В.В. Осико 14.09.2011 г.

Поступило 16.09.2011 г.

Кристаллы тетрабората стронция SrB₄O₇ (SBO) являются перспективным многофункциональным материалом, обладающим уникальным сочетанием физических свойств. Очень далекий край фундаментального поглощения (~120–130 нм) [1, 2], сравнительно высокие для боратов значения нелинейно-оптических коэффициентов, очень высокая лучевая прочность [2, 3] делают крайне привлекательным использование этих монокристаллов для нелинейно-оптического преобразования излучения в дальнюю УФ-область спектра. Применение SBO в нелинейной оптике сдерживается только отсутствием фазового синхронизма вследствие малой величины двупреломления [1]. Тем не менее показана возможность применения кристаллов SBO для автокорреляционных измерений импульсов фемтосекундной длительности с предельным нелинейно-оптическим преобразованием в излучение с длиной волны 125 нм [2]. Предложены возможные схемы волноводного согласования гармоник [1]. Обнаружено существование в монокристаллах SBO протяженных доменных структур [4], позволяющих использовать их в различных нелинейно-оптических процессах [5–7]. Весьма обширная область исследований этого соединения связана с люминесцентными и термолюминесцентными свойствами тетрабората стронция, легированного различными РЗЭ. Перспективность практического применения SBO делает необходимым комплексное изучение его физических свойств. К настоящему времени изучены его диэлектрические оптические, нелинейно-оптические, упругие, пьезоэлектрические и некоторые механические (трещиностойкость) характеристики [1–3, 8, 9].

Цель данной работы – экспериментальное исследование теплопроводности и теплового рас-

ширения кристалла SBO в широких температурных интервалах.

Монокристаллы, использованные для изготовления образцов, были выращены из расплава со стехиометрическим соотношением компонентов по методу Чохральского.

В данной работе кристаллографическое определение кристаллов SBO проводили согласно [1] (пространственная группа симметрии *Pnm*2₁, параметры элементарной ячейки: $a = 4.4255(7)$, $b = 10.709(2)$, $c = 4.2341(9)$ Å, плотность $\rho = 4.011$ г/см³).

Синтез шихты осуществлялся из карбоната стронция и борной кислоты квалификации “ос.ч.”. Компоненты механически перемешивали в чаше из стеклоглерода с добавлением небольшого количества дистиллированной воды. Смесь нагревали на песчаной бане до 60–90°C и перемешивали с периодическим добавлением небольших порций воды до прекращения выделения пузырьков углекислого газа.

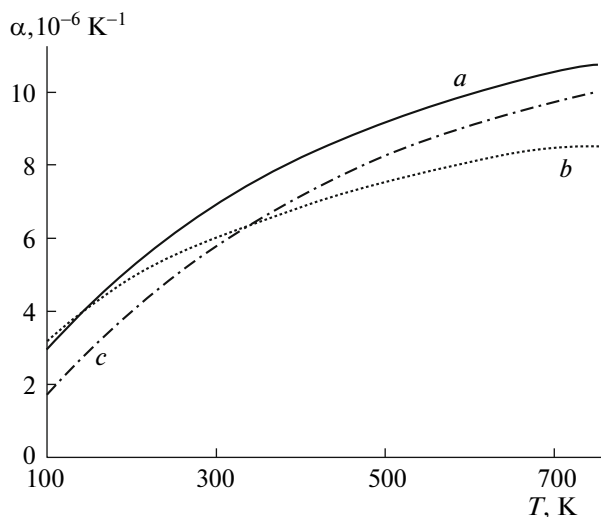
Рост кристаллов проводился на ориентированную затравку, в кристаллографическом направлении *b*, скорость вытягивания составляла 2.4 мм/сут в течение 6 сут. Был получен прозрачный бесцветный монокристалл размерами ~2.5 × 2 × 3 см с ограниченным числом дефектных областей. Рентгенофазовый анализ, выполненный на порошке измельченной части монокристалла, подтвердил соответствие рентгенографическим данным [10].

Из областей выращенного монокристалла, не содержащих включений и двойниковых структур, были изготовлены три ориентированных образца в виде прямоугольных параллелепипедов квадратного сечения с линейными размерами 18.240; 12.245 и 18.610 мм вдоль кристаллографических направлений *a*, *b* и *c* соответственно. Эти образцы использовали при исследовании теплопроводности и теплового расширения.

Теплопроводность определяли абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Аппаратура и методика измерений описа-

Брянский государственный университет
им. И.Г. Петровского

Институт физики им. Л.В. Киренского
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Красноярск



1. Зависимость коэффициентов линейного теплового расширения кристалла SrB_4O_7 от температуры вдоль основных кристаллографических направлений.

ны в [11]. Погрешность определения абсолютной величины теплопроводности не превосходила 6%.

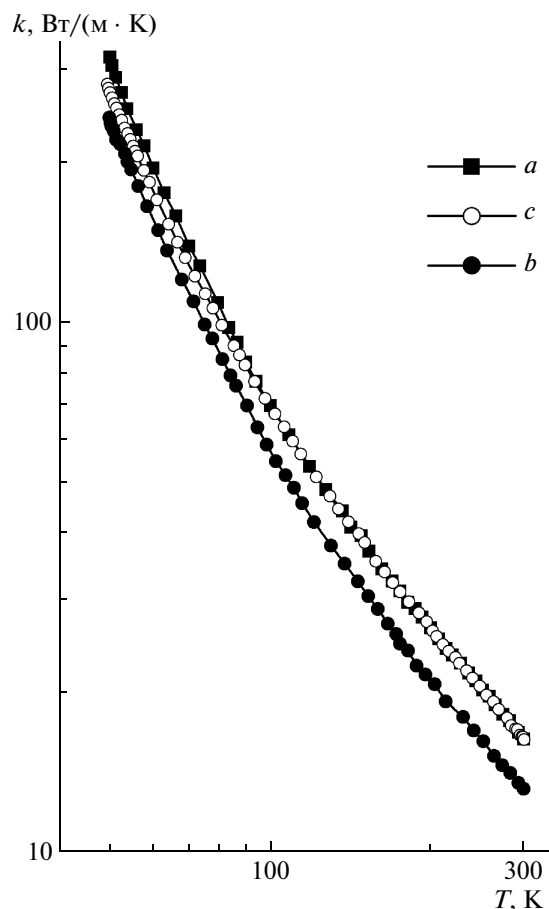
Тепловое расширение измеряли на индукционном dilatометре DIL-402С фирмы NETZCH в диапазоне 120–750 К в динамическом режиме со скоростями нагрева 3–5 К/мин. Для калибровки и учета расширения измерительной системы использовали эталоны из плавленого кварца. Погрешность определения абсолютной величины коэффициентов теплового расширения (КТР) не превосходила 5%.

Графики температурных зависимостей линейных КТР изображены на рис. 1. Видно, что по абсолютной величине значения КТР являются обычными для диэлектрических оксидных кристаллов с ионно-ковалентной связью. Температурные зависимости КТР для трех исследованных направлений нами аппроксимированы полиномом 4-й степени в виде

$$\alpha(T) = p_4 T^4 + p_3 T^3 + p_2 T^2 + p_1 T + p_0.$$

В табл. 1 приведены значения входящих в этот полином коэффициентов p_i .

Анизотропия теплового расширения SBO четко выражена. Значительно удаленные друг от друга кривые $\alpha(T)$ для направлений a и c имеют близкий к симбатному характер. В исследованном



2. Зависимость теплопроводности монокристаллических образцов SrB_4O_7 от температуры вдоль основных кристаллографических направлений.

температурном интервале их пересекает график $\alpha(T)$, соответствующий направлению b .

Результаты измерений теплопроводности представлены на рис. 2 в виде графиков температурной зависимости $k(T)$. Можно отметить следующие их особенности. В низкотемпературной области самое высокое значение теплопроводности демонстрирует образец с направлением длинной оси вдоль кристаллографической оси a ($k_{50\text{K}} = 315 \pm 19$ Вт/(м · К)). В интервале температур 100–300 К значения $k(T)$ для образцов направлений a и c практически не различаются ($k_{300\text{K}} = 16.3 \pm 1.0$ Вт/(м · К)). И во всем исследованном температурном интервале самая низкая теплопроводность (от $k_{50\text{K}} =$

1. Значения коэффициентов p_i полинома

Ось	$p_4, 10^{-17} \text{ K}^{-5}$	$p_3, 10^{-14} \text{ K}^{-4}$	$p_2, 10^{-11} \text{ K}^{-3}$	$p_1, 10^{-8} \text{ K}^{-2}$	$p_0, 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
a	-1.4621	4.0403	-4.9485	3.5115	-1.4314
b	-6.3089	11.889	-8.7844	3.6637	2.4346
c	-0.7534	2.4793	-3.7902	3.2593	-11.994

$= 238 \pm 14$ до $k_{300\text{K}} = 13.2 \pm 0.8$ Вт/(м · К)) отмечена вдоль оси b . Последнее, по-видимому, объясняется тем, что при движении вдоль оси b фононы должны пересекать слои, образованные редкими ковалентными связями бор–кислород–бор и ионными связями борокислородных слоев через ионы стронция [9].

Обращает на себя внимание высокая степень температурной зависимости теплопроводности. Во всех трех случаях в области $T = 300$ К зависимость $k(T)$ сильнее, чем T^{-1} . Обычно такое обстоятельство коррелирует с высокой температурой плавления $T_{\text{пл}}$ кристалла, однако в случае SBO значение $T_{\text{пл}}$ сравнительно невелико и составляет 1273 К [1]. Экстраполяция $k(T)$ в область этой температуры для направления c дает значение k , превосходящее 4 Вт/(м · К). Заметим, что экстраполяция от температур ниже комнатной определяет решеточную (фононную) составляющую теплопроводности, а она при приближении к точке плавления обычно опускается до величины, характерной для стеклообразных материалов (1–2 Вт/(м · К)). Для прояснения этой особенности SBO запланированы его калориметрические исследования.

Высокая крутизна кривых $k(T)$ в области $T = 50$ К и отсутствие признаков выхода на низкотемпературный максимум свидетельствуют о высокой степени совершенства структуры выращенных монокристаллов. Абсолютная же величина теплопроводности весьма значительна, особенно в сравнении с нелинейно-оптическими кристаллами других боратов – LiB_3O_5 (LBO) [12], BaB_2O_4 (BBO) [13]. Превосходные упругие характеристики SBO [8] коррелируют с высоким значением одного из основных факторов, определяющих величину теплопроводности, – средней скоростью распространения фононов (звука). При использовании различных методов усреднения в случае кристалла SBO она составляет более 6 км/с для различных кристаллографических направлений. С высокой теплопроводностью SBO коррелируют и высокие прочностные качества кристалла [9].

Можно заключить, что полученные результаты свидетельствуют о перспективности кристаллической матрицы SBO в качестве полифункционального оптического материала.

Авторы признательны М.С. Молокееву за проведение рентгенофазового анализа образцов SBO.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Президента РФ НШ-4645.2010.2, гранта 2.1.1/10747 по АВЦП “Развитие научного потенциала ВШ”, проекта 2.5.2 программы ОФН РАН “Физика новых материалов и структур”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oseledchik S. Yu., Prosvirnin A.L., Pisarevskiy A.I., et al. // Opt. Mater. 1995. V. 4. № 3. P. 669–674.
2. Petrov V., Noack F., Shen D., et al. // Opt. Lett. 2004. V. 29. № 4. P. 373–375.
3. Зайцев А.И., Александровский А.С., Замков А.В., Сысоев А.М. // Неорган. материалы. 2006. Т.42. № 12. С. 1489–1491.
4. Zaitsev A.I., Aleksandrovsky A.S., Vasiliev A.D., Zamkov A.V. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 1. P. 1–4.
5. Aleksandrovsky A.S., Vyunyshev A.M., Shakhura I.E., et al. // Phys. Rev. A. 2008. V. 78. 031802. P. 1–4.
6. Aleksandrovsky A.S., Vyunyshev A.M., Slabko V.V., et al. // Opt. Commun. 2009. V. 282. P. 2263–2266.
7. Aleksandrovsky A.S., Vyunyshev A.M., Zaitsev A.I., et al. // Proc. SPIE. 2010. V. 7728. P. 772819-1–112819-8.
8. Martynyuk-Lototska I., Dudok T., Mys O., Vlokh R. // Opt. Mater. 2009. V. 31. № 4. P. 660–667.
9. Долженкова Е.Ф., Баумер В.Н., Толмачев А.В., Оселдчик Ю.С. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 920–924.
10. Pan F., Shen G., Wang R., et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 241. P. 108–114.
11. Попов П.А. Теплопроводность лазерных кристаллов со структурой граната в интервале температур 6–300 К. Автореф. дис. канд. физ. мат.-наук. М., 1993. 24 с.
12. Гречин С.Г., Зуев А.В., Кох А.Е. и др. // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. № 6. С. 509–512.
13. Попов П.А., Мусеев Н.В., Кох А.Е., Кох К.А. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 2. С. 205–209.