

УДК 536.63+546.03

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО SrB_4O_7

© 2012 г. Н. В. Моисеев*, П. А. Попов*, В. Д. Соломенник*, А. И. Зайцев**, А. В. Черепяхин**

*Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского

e-mail: tfgubry@mail.ru

**Институт физики им. Л.В. Киренского СО Российской академии наук, Красноярск, Академгородок

e-mail: az@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 16.11.2011 г.

Методом адиабатической калориметрии в интервале температур 55–300 К исследована теплоемкость монокристалла тетрабората стронция SrB_4O_7 . Рассчитаны температурные зависимости характеристической дебаевской температуры, изменения энтропии и энтальпии и средней длины свободного пробега фононов.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы тетрабората стронция SrB_4O_7 – перспективный многофункциональный материал, обладающий уникальным сочетанием ряда физических свойств. Очень далекий край фундаментального поглощения (~120–130 нм) [1, 2], сравнительно высокие для боратов значения нелинейнооптических коэффициентов, очень высокая лучевая прочность [2, 3] делают крайне привлекательным использование этих монокристаллов для нелинейно-оптического преобразования излучения в дальнюю УФ-область спектра.

Применение SrB_4O_7 в нелинейной оптике сдерживается только отсутствием фазового синхронизма вследствие малой величины двупреломления [1]. Тем не менее, показана возможность применения кристаллов SrB_4O_7 для автокорреляционных измерений импульсов фемтосекундной длительности с предельным нелинейнооптическим преобразованием в излучение с длиной волны 125 нм [2]. Обсуждалась возможность волнового согласования гармоник [1]. Обнаружено существование в монокристаллах SrB_4O_7 протяженных доменных структур [4], позволяющих использовать их в различных нелинейно-оптических процессах [5–7].

Отдельная и весьма обширная область исследований этого соединения связана с люминесцентными и термолюминесцентными свойствами тетрабората стронция, легированного различными РЗЭ. Интерес к SrB_4O_7 здесь обусловлен, в частности, возможностью стабилизации ряда РЗЭ (Eu, Sm, Yb, Tm, Nd) в двухвалентном состоянии [8–12]. Такие легированные кристаллы могут применяться в качестве люминофоров в УФ-области [13], датчиков высоких давлений [14], сцинтилляторов и термолюминофоров [11, 15].

Перспективность практического применения SrB_4O_7 обуславливает необходимость комплексного изучения его физических свойств. К настоящему времени изучены его диэлектрические, оптические, нелинейно-оптические, упругие, пьезоэлектрические и некоторые механические (трещиностойкость) характеристики [1–3, 16, 17].

Ранее при измерении теплопроводности монокристалла SrB_4O_7 [18] установлено, что его теплопроводность очень высока, а полученные экстраполяцией значения решеточной (фононной) теплопроводности в область температуры плавления $T_{\text{пл}} = 1273$ К [19] значительно превосходят обычную для $T_{\text{пл}}$ величину 1–2 Вт/(м К). Одним же из основных факторов, определяющих величину теплопроводности диэлектрического монокристалла, является теплоемкость [20]. Кроме того, со сравнительно невысокой температурой плавления кристалла SrB_4O_7 , связанной с теплоемкостью посредством характеристической температуры, не коррелируют его превосходные упругие [16] и прочностные [17] характеристики.

В связи с этим экспериментальное определение теплоемкости SrB_4O_7 представляет практический интерес. О калориметрических исследованиях этого кристалла мы не нашли никаких сообщений.

Цель данной работы – изучение предполагаемых особенностей температурной зависимости теплоемкости монокристалла SrB_4O_7 в интервале температур от азотных до комнатных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристалл массой 20 г был выращен из расплава со стехиометрическим соотношением

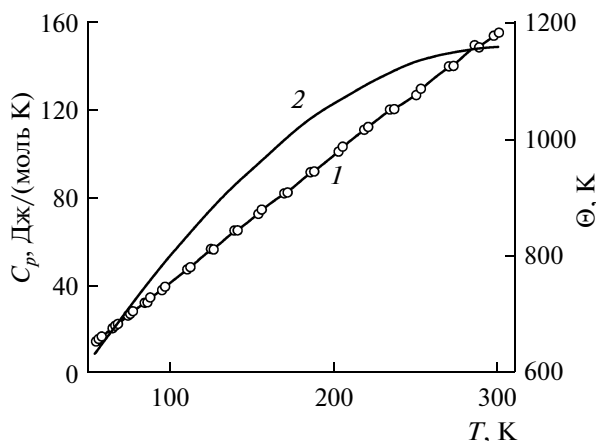


Рис. 1. Температурные зависимости молярной теплоемкости (1) и характеристической температуры Дебая (2) монокристалла SrB_4O_7 .

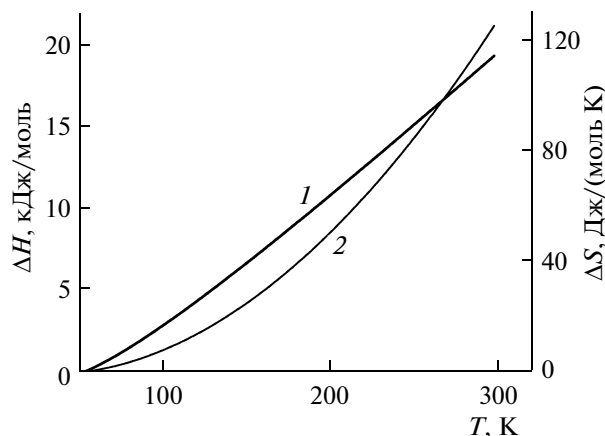


Рис. 2. Температурные зависимости отклонения энтропии (1) и энтальпии (2) монокристалла SrB_4O_7 от соответствующих значений при $T = 55$ К.

компонент по методу Чохральского. Подробности технологии выращивания приведены в [4].

Теплоемкость (C_p) в интервале температур 55–300 К измеряли методом адиабатической калориметрии со ступенчатым вводом тепла. Аппаратура и методика измерений описаны в [21]; погрешность определения величины теплоемкости не превышала 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость $C_p(T)$ представлена на рис. 1 (кривая 1). Очевидной особенностью полученного графика является его очень близкий к линейному характер. Полином второй степени, использованный нами для аппроксимации экспериментальных точек $C_p(T)$, имеет вид

$$C_p(T) = -1.062 \times 10^{-4} T^2 + 0.6156T - 18.943 \text{ Дж/(моль К)}.$$

В исследованном температурном интервале величина теплоемкости возрастает почти на порядок. Однако в области комнатной температуры в расчете на формульную единицу она составляет 13 Дж/(моль К), что в два раза ниже определяемой законом Неймана–Коппа.

В связи с этим представляет интерес температурная зависимость характеристической дебаевской температуры Θ , полученная нами сравнением результатов измерения теплоемкости с дебаевскими значениями $C_V(\Theta/T)$ [22].

Результаты расчета $\Theta(T)$ хорошо аппроксимируются полиномом третьей степени:

$$\Theta(T) = -4.256 \times 10^{-6} T^3 - 5.727 \times 10^{-3} T^2 + 4.6366T + 398.2 \text{ К}.$$

Видно (рис. 1, кривая 2), что величина Θ в исследуемом температурном интервале возрастает в 2 раза. Однако при приближении температуры к комнатной ее рост практически прекращается. При этом Θ при $T = 300$ К мало отличается от температуры плавления ($T_{\text{пл}}$).

Интересно, что, несмотря на существенные различия кристаллической структуры и механических характеристик, очень близкие соответствующие значения Θ при $T = 300$ К, также мало отличающиеся от $T_{\text{пл}}$, имеют место для других кристаллов боратов – трибората лития LiB_3O_5 [23] и α - и β -модификаций бората бария BaB_2O_4 [24].

На рис. 2 приведены температурные зависимости изменения энтропии и энтальпии, определенных соответственно по формулам

$$\Delta S(T) = S(T) - S(55 \text{ К}) = \int_{55}^T \frac{C_p(T)}{T} dT;$$

$$\Delta H(T) = H(T) - H(55 \text{ К}) = \int_{55}^T C_p(T) dT.$$

Знание этих характеристик способствует оптимизации технологических процессов при выращивании кристаллов. Видно, что в исследованном температурном интервале значения $\Delta S(T)$ и $\Delta H(T)$ монотонно растут с увеличением температуры. В обоих случаях рост ускоренный. Для аппроксимации расчетных точек хорошо подходят полиномы вида

$$S(T) = 8.298 \times 10^{-9} T^4 + 7.584 \times 10^{-6} T^3 + 2.702 \times 10^{-3} T^2 + 0.065T + 10.79 \text{ Дж/(моль К)}$$

и

$$\Delta H(T) = 0.2902T^2 - 16.433T \text{ Дж/моль}.$$

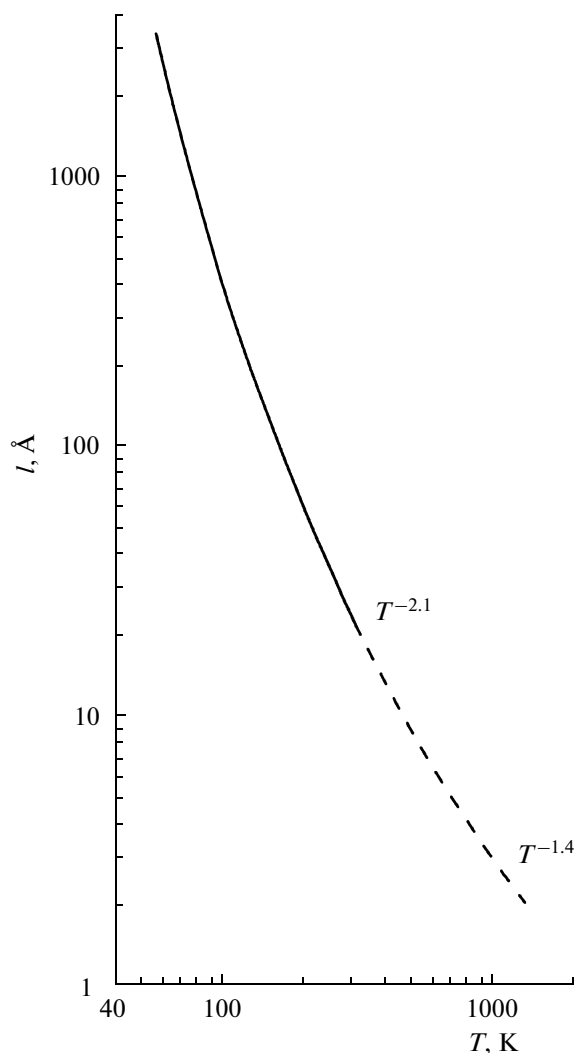


Рис. 3. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в кристалле SrB_4O_7 .

Полученные сведения по теплоемкости позволяют с помощью известного дебаевского выражения рассчитать температурную зависимость средней длины свободного пробега фононов в кристалле SrB_4O_7 из экспериментально определенной в интервале температур 50–300 К теплопроводности этого соединения [18]. Расчеты были сделаны для кристаллографической оси b , направление которой соответствовало кристаллографической установке кристаллов SrB_4O_7 , предложенной в [1] (пр. гр. $Pnm2_1$, параметры элементарной ячейки: $a = 4.4255(7)$, $b = 10.709(2)$, $c = 4.2341(9)$ Å; плотность $\rho = 4.011$ г/см³). В качестве средней скорости распространения фононов (звука), с учетом данных [16], была принята величина $v = 7$ км/с. Видно (рис. 3), что полученная зависимость $l(T)$ является очень сильной. В исследованном температурном интервале величина l изменяется на два порядка. При комнатной температуре она еще

вдвое превосходит значение параметра b элементарной ячейки. Показатель n при описании зависимости $l(T)$ функцией вида T^{-n} в области $T = 300$ К превышает 2.

На рис. 3 пунктиром представлены результаты экстраполяции рассчитанных значений $l(T)$ в область температуры плавления. Поскольку экстраполяция проводилась из низкотемпературного интервала, где фотонный вклад в теплопроводность несущественен, ее можно считать правомерной. Вертикальная координата последней точки $l = 2.03$ Å соответствует (равна) среднему межузельному расстоянию (среднему ионному диаметру) в кристалле SrB_4O_7 , определенному из выражения

$$d = \sqrt[3]{\mu/12\rho},$$

где μ – масса молекулы SrB_4O_7 , ρ – плотность кристалла. Обращает на себя внимание, что даже в области самых высоких температур зависимость $l(T)$ сильнее, чем T^{-1} . В связи с этим можно предположить, что реальные значения l при $T = T_{\text{пл}}$ несколько выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По-видимому, впервые проведено калориметрическое исследование перспективного многофункционального кристалла тетрабората стронция SrB_4O_7 .

Методом адиабатической калориметрии в интервале температур 55–300 К исследована теплоемкость монокристалла SrB_4O_7 и рассчитаны температурные зависимости характеристической дебаевской температуры, изменения энтропии и энтальпии и средней длины свободного пробега фононов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Президента РФ НШ-4645.2010.2, гранта РНП 2.1.1/10747 по АВЦ программе Минобрнауки РФ “Развитие научного потенциала высшей школы”, темплана БГУ № 1.1.11 и программы ОФН РАН “Физика новых материалов и структур”, проект 2.5.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oseledchik S. Yu., Prosvirnin A. L., Pisarevskiy A. I. et al. New Nonlinear Optical Crystals: Strontium and Lead Tetraborates // Opt. Mater. 1995. V. 4. № 3. P. 669–674.
2. Petrov V., Noack F., Shen D. et al. Application of the Nonlinear Crystal SrB_4O_7 for Ultrafast Diagnostics Converting to Wavelengths as Short as 125 nm // Opt. Lett. 2004. V. 29. № 4. P. 373–375.
3. Зайцев А. И., Александровский А. С., Замков А. В., Сысов А. М. Нелинейнооптические, пьезоэлектрические и акустические свойства SrB_4O_7 // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 12. С. 1489–1491.

4. *Zaitsev A.I., Aleksandrovsky A.S., Vasiliev A.D., Zamkov A.V.* Domain Structure in Strontium Tetraborate Single Crystal // *J. Cryst. Growth*. 2008. V. 310. № 1. P. 1–4.
5. *Aleksandrovsky A.S., Vyunyshev A.M., Shakhura I.E. et al.* Random Quasi-Phase-Matching in Nonlinear Photonic Crystal Structure of Strontium Tetraborate // *Phys. Rev. A*. 2008. V. 78. P. 031802(1–4).
6. *Aleksandrovsky A.S., Vyunyshev A.M., Slabko V.V. et al.* Tunable Femtosecond Frequency Doubling in Random Domain Structure of Strontium Tetraborate // *Opt. Commun.* 2009. V. 282. № 11. P. 2263–2266.
7. *Aleksandrovsky A.S., Vyunyshev A.M., Zaitsev A.I. et al.* Nonlinear Photonic Crystals of Strontium Tetraborate: Properties and Conversion of Radiation // *Proc. SPIE*. 2010. V. 7728. P. 772819-1–112819-8.
8. *Pei Z., Zeng Q., Su Q.* The Application and a Substitution Defect Model for Eu^{3+} – Eu^{2+} Reduction in a Non-Reducing Atmospheres in Borates Containing BO_4 Anion Groups // *J. Phys. Chem. Solids*. 2000. V. 61. P. 9–12.
9. *Mikhail P., Hulliger J., Ramseyer K.* Cathodoluminescence and Photoluminescence of Sm^{n+} ($n = 2, 3$) in Oxide Environments // *Solid State Commun.* 1999. V. 112. P. 483–488.
10. *Blasse G., Dirksen G.J., Meijerink A.* The Luminescence of Ytterbium (II) in Strontium Tetraborate // *Chem. Phys. Lett.* 1990. V. 167. № 1, 2. P. 41–44.
11. *Schipper W.J., Meijerink A., Blasse G.* The Luminescence of Tm^{2+} in Strontium Tetraborate // *J. Lumin.* 1994. V. 62. P. 55–59.
12. *Xu W., Peterson J.R.* Stabilization of Divalent Neodymium (Nd^{2+}) in Strontium Tetraborate // *J. Alloys Compd.* 1997. V. 249. № 1–2. P. 213–216.
13. *Machida K., Adachi G., Shiohara J.* Luminescence Properties of Eu(II)-Borates and Eu^{2+} Activated Sr-Borates // *J. Lumin.* 1979. V. 21. P. 101–110.
14. *Lacam A., Chateau C.* High-Pressure Measurements at Moderate Temperatures in a Diamond Anvil Cell with a New Optical Sensor: $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 66. № 1. P. 366–372.
15. *Lavat A., Graselli C., Santiago M. et al.* Influence of the Preparation Route on the Optical Properties of Dosimetric Phosphors Based on Rare-Earth Doped Polycrystalline Strontium Borates // *Cryst. Res. Technol.* 2004. V. 39. № 10. P. 840–848.
16. *Martynyuk-Lototska I., Dudok T., Mys O., Vlokh R.* Elastic, Piezooptic and Acoustooptic Properties of SrB_4O_7 and PbB_4O_7 Crystals // *Opt. Mater.* 2009. V. 31. № 4. P. 660–667.
17. *Долженкова Е.Ф., Баумер В.Н., Толмачев А.В., Оселдчик Ю.С.* О природе разрушения монокристаллов SrB_4O_7 и PbB_4O_7 // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. № 5. С. 920–924.
18. *Попов П.А., Соломенник В.Д., Зайцев А.И. и др.* Теплопроводность и тепловое расширение кристалла тетрабората стронция SrB_4O_7 // *Докл. РАН*. Т. 442. № 4.
19. *Зайцев А.И., Замков А.В., Королева Н.С. и др.* Фазообразование в процессе кристаллизации стекла состава $\text{SrO}_2\text{B}_2\text{O}_3$ // *Кристаллография*. 2011. Т. 56. № 1. С. 48–55.
20. *Берман Р.* Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
21. *Сирота Н.Н., Антюхов А.М., Новиков В.В., Федоров В.А.* Температурная зависимость теплоемкости твердых растворов $(\text{InP})_x(\text{InAs})_{1-x}$ в области температур 5–160 К // *Докл. АН СССР*. 1981. Т. 259. № 2. С. 362–365.
22. *Debye P.* Zur Theorie der spezifischen Wärmen // *Ann. Phys.* 1912. V. 39. S. 789–839.
23. *Гречин С.Г., Зуев А.В., Кох А.Е. и др.* Теплофизические параметры кристалла LBO // *Квантовая электроника*. 2010. Т. 40. № 6. С. 509–512.
24. *Попов П.А., Моисеев Н.В., Кох А.Е., Кох К.А.* Теплопроводность и теплоемкость монокристаллов α - и β - BaB_2O_4 // *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47. № 2. С. 205–209.