

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$

© 2010 Н. В. Моисеев¹, П. А. Попов¹, В. М. Рейтеров², П. П. Федоров³

¹Брянский государственный университет им. академика И. Г. Петровского,
ул. Бежицкая 14, 241036 Брянск, Россия

²ФГУП НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова», ул. Бабушкина, 36, 192171 Санкт-Петербург, Россия

³Научный центр лазерных материалов и технологий

Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию: 18.06.2010 г.

Аннотация. Методом адиабатической калориметрии в интервале температур 73—313 К исследована теплоемкость монокристалла твердого раствора $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$ со структурой флюорита. Рассчитаны температурные зависимости характеристической дебаевской температуры, изменения энтропии и энтальпии и средней длины свободного пробега фононов.

Ключевые слова: теплоемкость, энтропия, энтальпия, средняя длина свободного пробега, фононы, характеристическая температура.

ВВЕДЕНИЕ

Матрицы MF_2 со структурой флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) способны растворять большие количества фторидов редкоземельных элементов RF_3 с образованием гетеровалентных твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+2x}$ ($x \leq 0.5$). Физические свойства твердых растворов резко отличаются от свойств матриц. Состав $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$ отвечает максимуму на кривых плавления твердого раствора в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$. Это облегчает выращивание монокристаллов высокого оптического качества, которые являются перспективным оптическим материалом, а также характеризуются высокой фтор-ионной проводимостью [1—4].

Ранее при измерении теплопроводности монокристалла твердого раствора $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$ было установлено, что его теплопроводность проявляет стеклоподобный характер, а именно в исследованном интервале температур 50—300 К очень слабо растет, не достигая величины 1 Вт/(м К) [5]. Подобные эффекты установлены для различных высококонцентрированных бинарных твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+2x}$ ($\text{M} = \text{Ca}$ [6], Sr [7], Ba [8], Cd [9]) с трифторидами некоторых РЗЭ. Теплоемкость является одним из основных факторов, определяющих величину теплопроводности диэлектрического монокристалла [10]. В связи с этим экспериментальное определение теплоемкости указанных твердых растворов представляет практический

интерес. О калориметрических исследованиях твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+2x}$ в области $T \leq 1$ К сообщалось в [11]. В работе [12] измерена теплоемкость образца $\text{Ba}_{0.51}\text{La}_{0.49}\text{F}_{2.49}$ в интервале 500—1000 К.

Целью настоящего исследования является изучение особенностей поведения температурной зависимости теплоемкости высококонцентрированного твердого раствора с гетеровалентным ионным замещением в интервале температур от азотных до комнатных. Объектом исследования служил монокристаллический образец конгруэнтно-плавящегося состава $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$, соответствующего максимуму на кривой плавления твердого раствора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы диаметром 15 мм, длиной 60 мм выращены из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации в вакууме в графитовых тиглях с использованием графитового теплового узла. Для очистки от примеси кислорода в исходную шихту добавляли 0.5 % фторида свинца [13]. Скорость выращивания кристалла составляла 4 мм/ч при вертикальном градиенте температуры 50—65 град/см. Потери на испарение составили около 1 масс. %.

Теплоемкость $C_p(T)$ в интервале температур 63—313 К измерялась методом адиабатической

калориметрии со ступенчатым вводом тепла. Аппаратура и методика измерений описаны в [14], погрешность определения величины теплоемкости не превышала $\pm 1\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений $C_p(T)$ представлены графически на рис. 1.

Видно, что никаких явных температурных аномалий на кривой $C_p(T)$ не наблюдается. Теплоемкость в исследованном температурном интервале монотонно растет от 25.14 Дж/(моль К) ($T = 60$ К) до 78.70 Дж/(моль К) ($T = 310$ К). Можно отметить, однако, сравнительно высокую степень температурной зависимости $C_p(T)$ в области комнатной температуры, где значение теплоемкости приближается к величине $3Rn$ (в нашем случае $n = 3.30$), определяемой законом Неймана-Коппа.

В связи с этим представляет интерес температурная зависимость характеристической дебаевской температуры $\Theta_D(T)$, полученная нами сравнением результатов по теплоемкости с дебаевскими значениями $C_v(\Theta/T)$ [15]. Видно (рис. 1), что величина Θ_D растет от 335 К при $T = 60$ К до 413 К при 310 К. Небольшие отклонения роста $\Theta_D(T)$ от монотонности соответствуют погрешности экспериментального определения $C_p(T)$ и сильной зависимости $C_v(\Theta_D/T)$. Отличие от дебаевского поведения теплоемкости данного твердого раствора не является оригинальным и в различной мере характерно для большинства соединений.

На рис. 2 приведены кривые температурных зависимостей изменения энтропии и энтальпии, определенных соответственно по формулам:

$$\Delta S(T) = S(T) - S(60 \text{ К}) = \int_{60}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \text{ и}$$

$$\Delta H(T) = H(T) - H(60 \text{ К}) = \int_{60}^T C_p(T) dT .$$

Эти характеристики необходимы для оптимизации технологических процессов при выращивании кристаллов. Монотонно изменяющиеся в исследованном температурном интервале $\Delta S(T)$ и $\Delta H(T)$ составили для $T = 310$ К соответственно 90.8 Дж/(моль К) и 15.63 кДж/моль.

Полученные данные по теплоемкости позволяют с помощью известного дебаевского выражения рассчитать температурную зависимость средней длины свободного пробега фононов в кристалле $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$ из экспериментально определенной в интервале температур 50—300 К теплопроводности этого твердого раствора [5]. В качестве средней скорости распространения фононов (звука) была принята величина $v = 2.4$ км/с. Видно (рис. 3), что полученная зависимость $l(T)$ характеризуется слабым убыванием с ростом температуры. Такое поведение величины $l(T)$, являющейся параметром, определяемым структурными особенностями материала, более характерно для стеклообразных веществ. В области комнатной температуры значения l составляют величину порядка 5 Å, что срав-

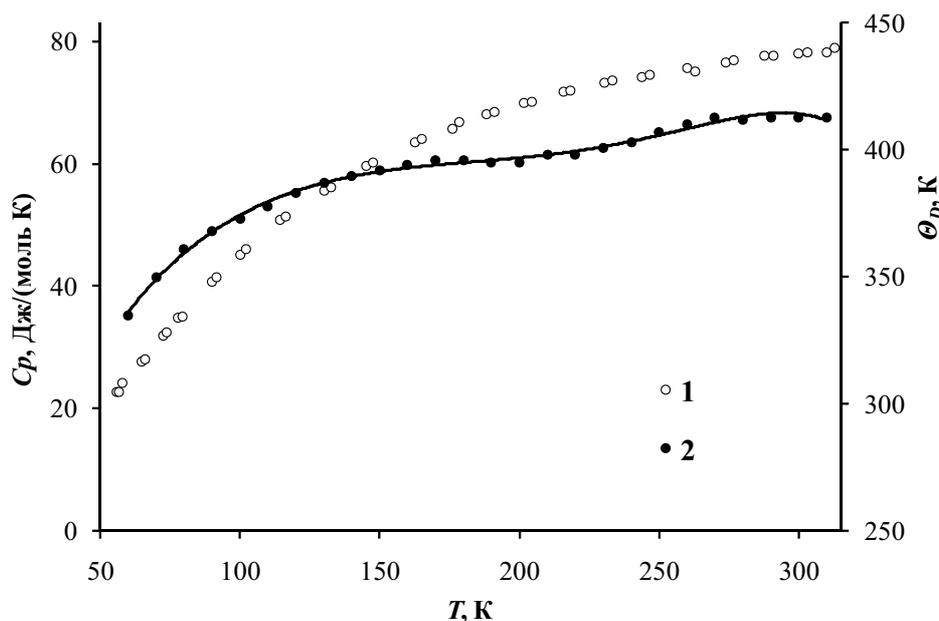


Рис. 1. Температурные зависимости молярной теплоемкости (1) и характеристической температуры Дебая (2) монокристалла твердого раствора $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$

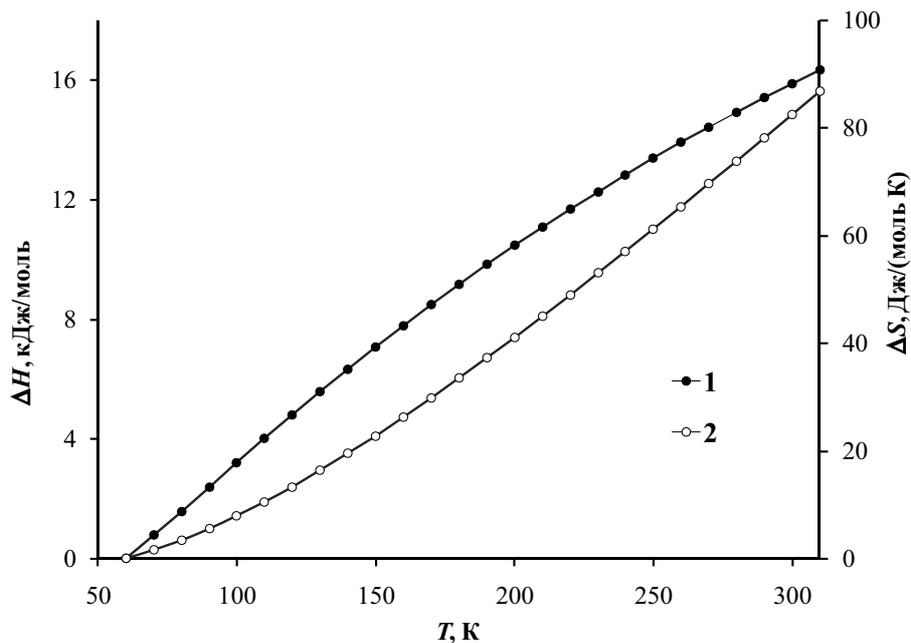


Рис. 2. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов (l) в кристалле $\text{Ba}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$, рассчитанная из его теплопроводности (2)

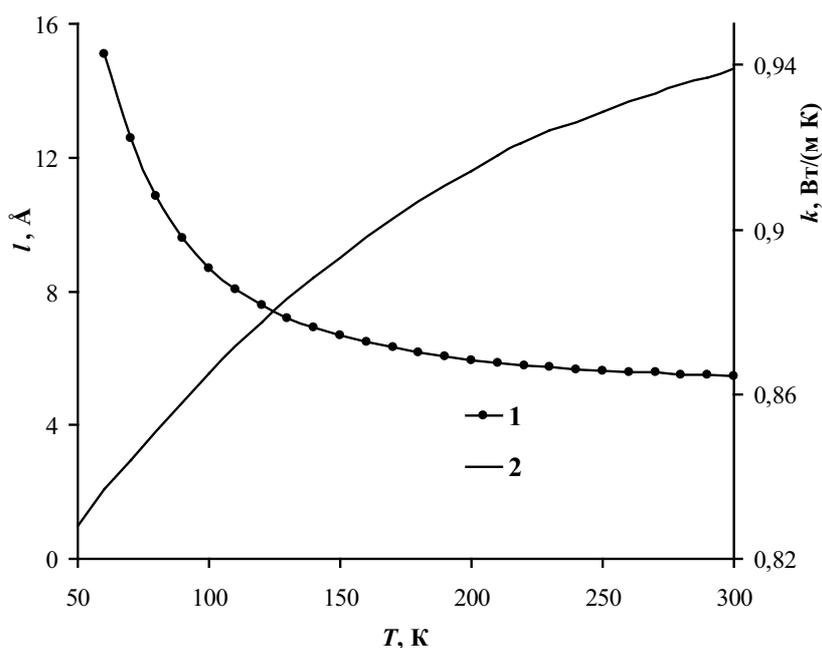


Рис. 3. Температурные зависимости отклонения энтропии (1) и энтальпии (2) от соответствующих значений при $T = 60$ К

нимо с размерами кластеров, характерных для данного состава [5, 16]. В связи с этим обстоятельством можно считать объяснимым, что зависимость $l(T)$ в области $T = 300$ К слабее, чем $T^{-0.2}$.

Работа выполнена при поддержке программы Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала Высшей школы» грант 2.1.1/422.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. P.1. The High-temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Barcelona 2000.
2. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. P.2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Barcelona 2001.

3. Федоров П.П. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т. 4. № 4. С. 346.
4. Федоров П.П. Высокотемпературная химия конденсированного состояния систем с трифторидами редкоземельных элементов как основа получения новых материалов // Дис. ... д.х.н. М.: МИТХТ. 1991. 608 с.
5. Попов П.А., Федоров П.П., Конюшкин В.А., Накладов А.Н. // Неорг. Матер. 2010. Т. 46. № 5. С. 621.
6. Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т. // Докл. РАН 2008. Т. 419 № 5. С. 615.
7. Попов П.А., Федоров П.П., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Кузнецов С.В., Осико В.В., Басиев Т.Т. // Докл. РАН 2008. Т. 421. № 5 С. 614.
8. Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т. // Докл. РАН 2008. Т. 421. № 2. С. 183.
9. Попов П.А., Федоров П.П., Осико В.В. // ФТТ. 2010. Т. № 3. С. 469.
10. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир. 1979. 286 с. [R. Berman. Thermal Conduction in Solids. Clarendon Press, Oxford (1976)].
11. Cahill D.G., Pohl R.O. // Rhys. Rev. B. 1989. V. 39. № 14. P. 10477.
12. Andeen N.H., Clausen K.N., Kjems J.K., Schoonman J. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V.19. P. 2377.
13. Fedorov P.P., Osiko V.V. Crystal Growth of Fluorides // In: Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials. Ed. P.Capper. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. John Wiley & Son, Ltd. 2005. P. 339.
14. Сирота Н.Н., Антохов А.М., Новиков В.В., Федоров В.А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 2. С. 362.
15. Debye P. Annalen der Physik. 1912. V. 39. S. 789.
16. Аминов Л.К., Куркин И.Н., Курзин С.П., Громов И.А., Мамин Г.В., Рахматулин Р.М. // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 11. С. 1990.

Моисеев Николай Васильевич — доцент кафедры общей физики, Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского; тел.: (4832) 666153, e-mail: tfbgubry@mail.ru

Попов Павел Аркадьевич — доцент кафедры общей физики, Брянский государственный университет им. академика И. Г. Петровского; тел.: (4832) 666153, e-mail: tfbgubry@mail.ru

Рейтеров Владимир Михайлович — в.н.с., ФГУП «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «ГОИ им. С. И. Вавилова»; тел.: (812) 5601221, e-mail: reiterov@mail.ru

Федоров Павел Павлович — заведующий сектором Научного центра лазерных материалов и технологий, Учреждение Российской Академии Наук Институт общей физики РАН им. А.М. Прохорова; тел.: (495) 1328276, e-mail: ppf@lst.gpi.ru

Popov Pavel A. — associate professor, Bryansk State University; tel.: (4832) 666153, e-mail: tfbgubry@mail.ru

Moiseev Nikolay V. — associate professor, Bryansk State University; tel.: (4832) 666153, e-mail: tfbgubry@mail.ru

Fedorov Pavel P. — head of sector, A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences; tel.: (495) 1328276, e-mail: ppf@lst.gpi.ru

Reiterov Vladimir M. — senior researcher, FGUP NITIOM VNTS «GOI im. S. I.Vavilova»; tel.: (812) 5601221, e-mail: reiterov@mail.ru