

Теплопроводность, теплоемкость и термодинамические функции монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

© П.А. Попов¹, Н.В. Моисеев¹, В.Н. Шлегель², Н.В. Иванникова²

¹ Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского, Брянск, Россия

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: tfbgubry@mail.ru

(Поступила в Редакцию 26 ноября 2009 г.)

В интервалах температур 50–300 и 56–300 К экспериментально исследованы соответственно теплопроводность и теплоемкость монокристалла ортогерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Рассчитаны температурные зависимости средней длины свободного пробега фононов, характеристической температуры Дебая, изменения энтропии и энтальпии.

1. Введение

Германат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) в настоящее время широко используется в качестве материала для регистрации ионизирующего излучения и высокоэнергетических частиц (ядерное приборостроение, системы антикомптоновской защиты, позитронно-эмиссионная томография, каротаж скважин) [1,2]. При работе сцинтилляторов не возникает проблемы отвода тепла, как в случае лазерных материалов. Поэтому к кристаллам не предъявляется особых требований в отношении высокого значения теплопроводности. Однако знание температурной зависимости теплопроводности дает информацию, необходимую для понимания структурных особенностей и динамики межионных взаимодействий. В связи с этим экспериментальное определение теплопроводности кристалла в широком интервале температур представляет практический и научный интерес. О теплопроводности кристаллического $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в области температуры плавления сообщалось в [3]. Проведенные нами поиски литературных данных по температурной зависимости теплоемкости кристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ результатов не дали.

Целью настоящего исследования является изучение возможных особенностей поведения температурных зависимостей теплоемкости, теплопроводности и термодинамических параметров кристалла германозелитина. Объектом исследования служил монокристаллический образец матричного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

2. Эксперимент

В качестве исходных реактивов использовали оксиды висмута и германия. Монокристалл был выращен низкоградиентным методом Чохральского [4]. Скорость выращивания кристалла составляла 3 мм/ч при вертикальном градиенте температуры менее 1 К/см [5].

Теплопроводность $k(T)$ измерялась методом стационарного продольного потока в интервале 50–300 К. Образец имел размеры $6.3 \times 6.2 \times 40$ мм, расстояние между датчиками температур составляло 19 мм. Соответствующая аппаратура и методика измерений описаны

в [6], погрешность определения величины теплопроводности не превышала 5%. Измерения теплоемкости $C_p(T)$ проводились методом адиабатической калориметрии со ступенчатым вводом тепла на том же образце после его дробления. Аппаратура и методика измерений $C_p(T)$ описаны в [7]. Погрешность определения теплоемкости составила 1% в исследованном температурном интервале 56–300 К.

На рис. 1 приведен экспериментальный график температурной зависимости теплопроводности $k(T)$ кристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в сравнении с высокотемпературными данными из [3]. Видно, что полученные нами результаты соответствуют литературным. Это позволяет достаточно уверенно использовать интерполяцию $k(T)$ в широком диапазоне температур. Особенность полученных результатов в том, что величина теплопроводности исследованного нелегированного кристалла является сравнительно низкой. Слабой является и температурная зависимость теплопроводности $k(T)$. В интервале температур

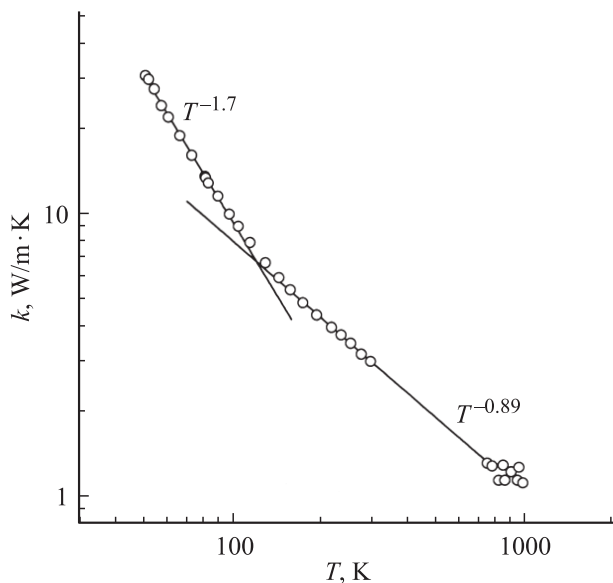


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

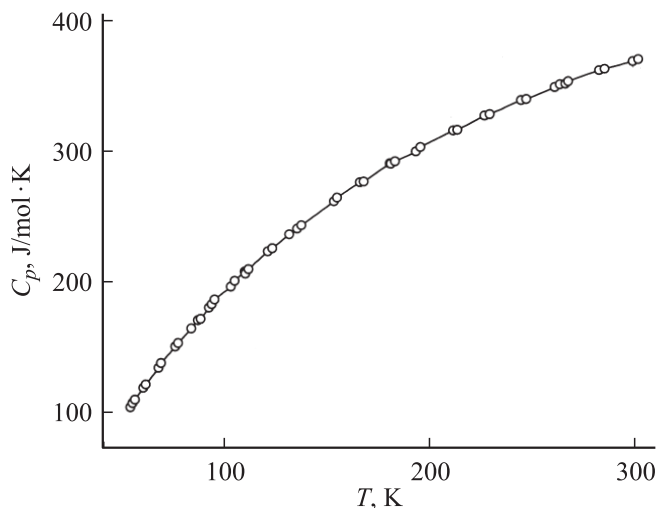


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

$T = 200\text{--}1000$ К поведение $k(T)$ хорошо аппроксимируется зависимостью $k \sim T^{-0.89}$ (рис. 1). В области самых низких исследованных температур $T = 50\text{--}100$ К зависимость незначительно усиливается, приблизительно до $k \sim T^{-1.7}$.

На рис. 2 приведены результаты измерения теплоемкости. Никаких аномалий на полученной кривой $C_p(T)$ не наблюдается. Разброс экспериментальных точек не превышает 1% относительно аппроксимирующих значений.

Путем сравнения полученных результатов по теплоемкости с дебаевскими значениями $C_v(\Theta_D/T)$ [8] была рассчитана температурная зависимость характеристической температуры $\Theta_D(T)$. Температура Дебая $\Theta_D(T)$ является очень важным параметром, характеризующим фоннный спектр кристалла. Расчет проведен в предположении о незначительности различий C_p и C_v .

Температурные зависимости изменения энтропии и энтальпии определены соответственно по формулам

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

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.

Результаты расчетов $\Theta_D(T)$, $\Delta S(T)$ и $\Delta H(T)$ приведены в таблице.

3. Обсуждение результатов

В рамках фоннной модели теплопереноса величина теплопроводности определяется теплоемкостью еди-

ницы объема C , средней скоростью распространения фононов (звука) v и их средней длиной свободного пробега l : $k = Cv l/3$ [9]. Полученный экспериментально комплекс характеристик $k(T)$ и $C_p(T)$ позволяет рассчитать температурную зависимость средней длины свободного пробега фононов $l(T)$ в монокристалле $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Для температур выше комнатной зависимость $C_p(T)$ была определена экстраполяцией ($C_p = 500 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{К})$ при $T = 1000$ К) экспериментальной кривой.

Оценка средней скорости распространения фононов v была сделана следующим образом. Из упругих констант c_{ij} ($c_{11} = 1.158 \cdot 10^{11} \text{ N}/\text{m}^2$, $c_{12} = 0.436 \cdot 10^{11} \text{ N}/\text{m}^2$ и $c_{44} = 0.270 \cdot 10^{11} \text{ N}/\text{m}^2$ [10]) по известным соотношениям для кубической сингонии рассчитаны скорость продольной волны $v_l = 4.0 \text{ km}/\text{s}$ и двух поперечных — $v_{s1} = 2.5 \text{ km}/\text{s}$ и $v_{s2} = 2.5 \text{ km}/\text{s}$. Усреднение проведено в соответствии с формулой $\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_{s1}^3} + \frac{1}{v_{s2}^3}$. В результате значение средней скорости фононов составило $v = 2.7 \text{ km}/\text{s}$.

Полученный график $l(T)$ приведен на рис. 3. Величина l при $T = 50$ К составила менее $0.7 \mu\text{m}$ (для сравнения: в случае нестехиометрического кристалла $\text{Gd}_{3-x}\text{Ga}_{5+x}\text{O}_{12}$ при $x = 0.035$ со структурой граната она почти в 3 раза выше [6]). А при повышении температуры до $T = 1313$ К (температура плавления) расчетное значение l опустилось до сравнимого с межионными расстояниями в кристалле: $l = 3.5 \text{ \AA}$. Последнее соответствует общепринятым представлениям [9] о процессах теплопереноса в диэлектрических монокристаллах при высоких температурах. Показатель n температурной зависимости $l(T)$ при аппроксимации ее с помощью функции вида T^{-n} в высокотемпературной области ста-

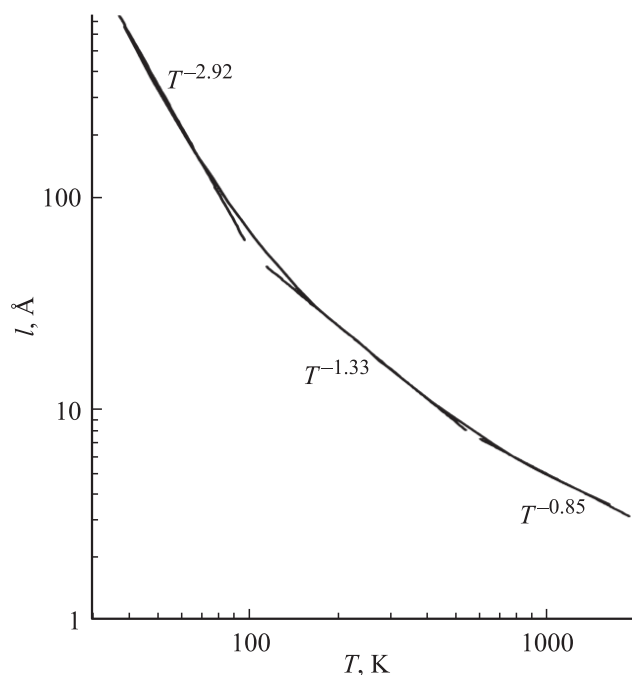


Рис. 3. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в монокристалле $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Сглаженные значения теплопроводности k , теплоемкости C_p , рассчитанные значения средней длины l свободного пробега фононов, характеристической температуры Дебая Θ_D , изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS для монокристалла $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

T, K	$k, \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	$C_p, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$l, \text{\AA}$	Θ_D, K	$\Delta H, \text{kJ}/\text{mol}$	$\Delta S, \text{J}/\text{K}$
50	31.0	90	659	350.8	—	—
60	22.2	114.0	373	377.3	0	0
70	17.2	136.5	241	403.9	1.252	19.25
80	13.7	155.5	168	429.6	2.713	37.73
90	11.5	173.8	127	451.6	4.362	58.12
100	9.70	192.0	96.7	471.9	6.191	77.38
110	8.49	207.0	78.5	493.2	8.181	96.33
120	7.54	221.7	65.1	510.3	10.32	115.0
130	6.77	234.6	55.2	527.2	12.61	133.2
140	6.22	247.0	48.2	543.4	15.00	151.1
150	5.77	259.3	42.6	556.3	17.54	168.6
160	5.38	271.5	37.9	566.0	20.17	185.6
170	5.02	281.5	34.1	581.1	22.93	202.3
180	4.74	292.0	31.1	589.5	25.79	234.7
190	4.52	300.3	28.8	600.9	28.76	250.3
200	4.33	309.2	26.8	610.6	31.79	265.6
210	4.16	317.5	25.1	619.0	34.93	280.5
220	4.00	325.4	23.5	626.1	38.13	295.1
230	3.86	332.5	22.2	634.2	41.42	309.5
240	3.74	339.4	21.1	641.0	44.78	323.5
250	3.60	345.7	19.9	647.9	48.21	350.6
260	3.47	352.3	18.8	652.3	51.69	354.8
270	3.34	358.8	17.8	657.2	55.25	363.8
280	3.21	364.5	16.9	662.7	58.86	376.6
290	3.12	369.0	16.2	669.8	62.53	387.0
300	3.04	374.0	15.6	671.8	66.25	389.3

новится меньше 1, немного превосходя это значение при комнатной температуре.

Учитывая характер полученной зависимости $l(T)$ и отсутствие в выращенном монокристалле $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ значительного количества примесей и структурных дефектов, в качестве причины сравнительно низкой теплопроводности BGO можно предположить следующее.

Наличие в составе кристалла такого тяжелого элемента, как висмут, предполагает высокую степень ангармоничности тепловых колебаний решетки, что коррелирует с невысокими значениями температуры плавления BGO (1313 K), характеристической дебаевской температуры (см. таблицу) и малой твердостью (5 единиц по Моосу). Ангармонизм колебаний связан с высокой эффективностью процессов фонон-фононного рассеяния. Кроме того, логично ожидать существенной доли оптических мод колебаний, вклад которых в теплопроводность обычно меньше, чем вклад акустических. Указанные факторы делают низкую теплопроводность кристалла BGO и слабость ее температурной зависимости предсказуемой.

4. Заключение

Таким образом, в результате экспериментального исследования определены температурные зависимости основных теплофизических характеристик матричного

кристалла ортогерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Установленная сравнительно невысокая теплопроводность позволяет предположить ее слабую чувствительность по отношению к возможным легирующим добавкам.

Список литературы

- [1] Я.В. Васильев, Г.Н. Кузнецов, Ю.Г. Стенин, В.Н. Шлегель. Материалы электрон. техники. Изв. вузов 3, 18 (2001).
- [2] Yu.A. Borovlev, N.V. Ivannikova, V.N. Shlegel, Ya.V. Vasiliev, V.A. Gusev. J. Cryst. Growth **229**, 305 (2001).
- [3] V.D. Golyshev, M.A. Gonik, V.B. Tsvetovsky. Int. J. Thermophys. **29**, 1480 (2008).
- [4] Ya.V. Vasiliev, R.R. Akhmetshin, Yu.A. Borovlev, D.N. Grigoriev, V.A. Gusev, V.N. Shlegel, V.P. Smakhtin. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **379**, 533 (1996).
- [5] R.V. Anantha Murthy, M. Ravikumar, A. Choubey, K. Lal, L. Kharachenko, V. Shleguel, V. Guerasimov. J. Cryst. Growth **197**, 865 (1999).
- [6] N.N. Sirota, P.A. Popov, I.A. Ivanov. Cryst. Res. Technol. **27**, 535 (1992).
- [7] Н.Н. Сирота, А.М. Антюхов, В.В. Новиков, В.А. Федоров. ДАН СССР **259**, 362 (1981).
- [8] P. Debye. Ann. Phys. **39**, 789 (1912).
- [9] Р. Бурман. Теплопроводность твердых тел. Мир, М. (1979). 286 с.
- [10] H. Schweppe. IEEE Trans. Sonics Ultrasonics **16**, 219 (1969).