

19,10

## Теплопроводность и теплоемкость кристалла $ZnWO_4$

© П.А. Попов<sup>1</sup>, С.А. Скробов<sup>1</sup>, А.В. Матовников<sup>1</sup>, Н.В. Митрошенков<sup>1</sup>,  
В.Н. Шлегель<sup>2</sup>, Ю.А. Боровлев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского,  
Брянск, Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: tfbgubry@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 сентября 2015 г.)

В интервале температур 50–573 К экспериментально исследована теплопроводность в основных кристаллографических направлениях, а в интервале 81–301 К — теплоемкость монокристалла  $ZnWO_4$ .

Работа выполнена с использованием оборудования Центров коллективного пользования Брянского государственного университета им. акад. И.Г. Петровского и Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН при поддержке и в рамках выполнения госзадания № 3.105.2014/К.

### 1. Введение

Кристаллы молибдатов и вольфраматов двухвалентных катионов в последнее время вызывают особый интерес в связи с перспективами их применения в экспериментах по регистрации редких событий. Для этих экспериментов требуются криогенные сцинтилляционные кристаллы большого размера высокого качества с низким радиоактивным фоном [1–4].

$ZnWO_4$  (санмартинит, пр.гр.  $P2/c$ ) является одним из основных претендентов на использование в качестве криогенного сцинтилляционного болометра [5–7]. Высокое энергетическое разрешение, низкий уровень собственного радиоактивного фона и хорошее разделение сигналов по типам частиц делают  $ZnWO_4$  пригодным для обнаружения слабозаимодействующих массивных частиц, а также редких событий двойного бета-распада. Все эти особенности вызывают повышенный интерес к свойствам данного кристалла, в том числе и при низких температурах.

Теплопроводность является важной физической характеристикой оптического кристалла, особенно в случае применения его в качестве лазерного материала. Поэтому экспериментальное определение теплопроводности этого кристалла в широком интервале температур представляет практический и научный интерес. Литературных данных о теплопроводности кристалла  $ZnWO_4$  мы не обнаружили. В работе [8] в качестве справочной величины другой характеристики  $ZnWO_4$  — теплоемкости — приводится экспериментально полученное значение  $C_p = 125.50 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  при  $T = 298 \text{ K}$ . Эта величина слишком мало, на наш взгляд, отличается от значения  $C_p = 150 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , определяемого для высоких температур законом Неймана–Коппа. В связи с этим одной из задач настоящей работы было экспериментальное исследование температурной зависимости теплоемкости данного соединения.

Объектом исследования служил монокристаллический образец номинально чистого  $ZnWO_4$ .

### 2. Эксперимент

Монокристаллы  $ZnWO_4$  выращены низкоградиентным методом Чохральского [9,10] при вертикальном и радиальном градиенте температуры менее  $1^\circ \text{C}/\text{cm}$ . В качестве исходных веществ для выращивания кристаллов использовались оксид цинка (квалификации 99.995%) производства Umicore (Бельгия) и оксид вольфрама (квалификации 99.999%), синтезированный в ИНХ СО РАН. Синтез  $ZnWO_4$  из оксидов в твердой фазе проводился непосредственно в печи ростовой установки при температуре  $T = 1000^\circ \text{C}$  более 10 h. Кристаллы выращивались вдоль оси [010]. Скорость кристаллизации составляла около  $1 \text{ mm}/\text{h}$ , скорость вращения 5–10 rpm.

В интервале температур 50–300 К теплопроводность  $k(T)$  измерялась методом стационарного продольного потока. Три образца для измерений представляли собой параллелепипеды с размерами, мало отличающимися от  $8 \times 8 \times 20 \text{ mm}$ . Длинные оси параллелепипедов совпадали с направлением кристаллографических осей [100], [010] или [001]. Этим направлениям соответствуют значения параметров элементарной ячейки  $a = 4.72 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.75 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.97 \text{ \AA}$ . Аппаратура и методика измерений теплопроводности описаны в [11]. Для обеспечения плоской формы изотермических поверхностей резистивный нагреватель проклеивался по торцевой поверхности образца. Погрешность определения величины теплопроводности в интервале 50–300 К не превышала  $\pm 6\%$ .

Для измерений теплопроводности в высокотемпературной области 323–573 К использовалась установка ИТ  $\lambda - 400$  с точностью результатов не хуже  $\pm 10\%$ . Образцы в этом случае имели форму ориентированных таблеток диаметром 15 mm и толщиной около 5 mm.

Измерение теплоемкости  $C_p(T)$  кристалла  $ZnWO_4$  в интервале температур 81–301 К осуществлялось на калориметре фирмы ООО „Термакс“, реализующем

классический адиабатический метод определения теплоемкости. Монокристаллический образец имел массу 1.6599 г. Погрешность измерений  $C_p(T)$  находилась в рамках  $\pm 0.5\%$ .

На рис. 1 приведены экспериментальные кривые температурной зависимости теплопроводности  $k(T)$  кристалла  $ZnWO_4$  для трех исследованных направлений.

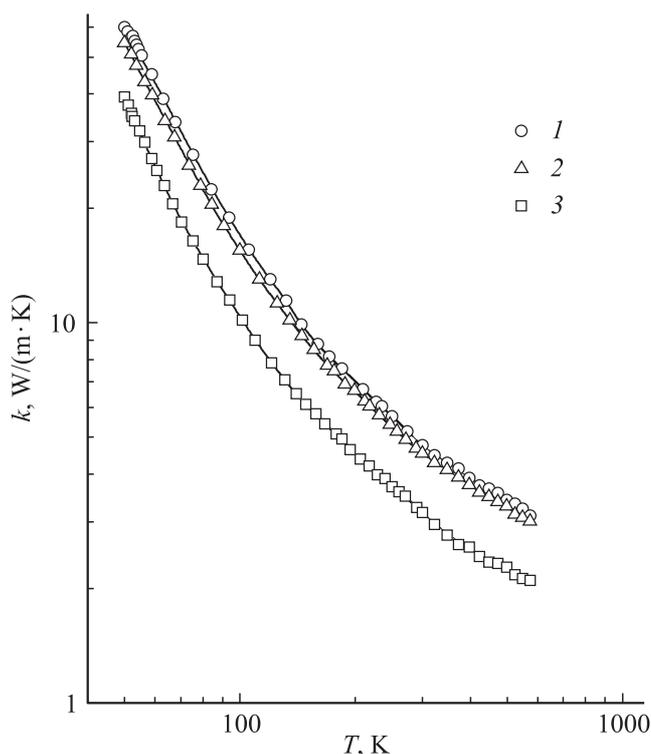


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности монокристалла  $ZnWO_4$  вдоль кристаллографических направлений [100] (1), [001] (2), [010] (3).

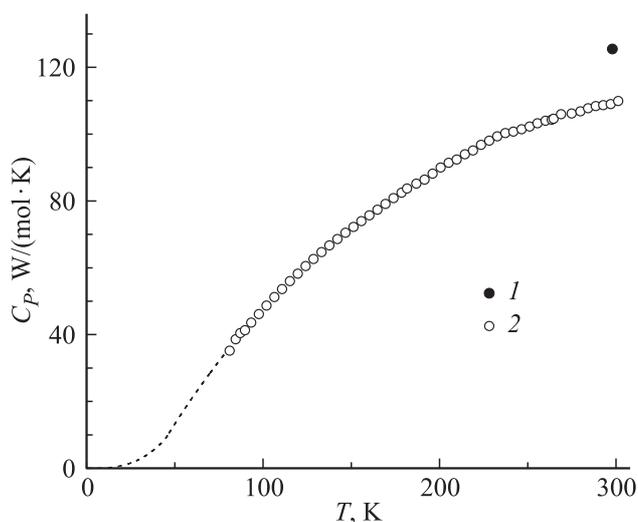


Рис. 2. Температурная зависимость молярной теплоемкости кристалла  $ZnWO_4$ . 1 — данные [8], 2 — наши данные.

Сглаженные значения теплопроводности  $k$  монокристалла  $ZnWO_4$  вдоль различных кристаллографических направлений

$T, K$	$k_{[001]}, W/(m \cdot K)$	$k_{[100]}, W/(m \cdot K)$	$k_{[010]}, W/(m \cdot K)$
50	54.5	59.7	39.2
60	38.5	43.0	25.8
70	28.8	31.9	18.6
80	22.3	24.8	14.8
90	18.2	20.2	12.2
100	15.5	17.0	10.4
110	13.4	14.7	8.96
120	11.9	13.0	7.93
130	10.7	11.7	7.15
140	9.7	10.4	6.52
150	8.9	9.46	6.04
160	8.25	8.76	5.66
170	7.70	8.22	5.33
180	7.28	7.78	5.06
190	6.88	7.39	4.77
200	6.60	7.02	4.51
210	6.29	6.67	4.31
220	6.00	6.38	4.15
230	5.74	6.12	3.99
240	5.53	5.89	3.85
250	5.33	5.67	3.72
260	5.13	5.47	3.60
270	4.96	5.27	3.49
280	4.81	5.09	3.38
290	4.66	4.92	3.27
300	4.54	4.76	3.17
325	4.29	4.48	2.95
350	4.08	4.27	2.77
400	3.73	3.90	2.53
450	3.47	3.63	2.36
500	3.26	3.42	2.23
550	3.07	3.21	2.13
573	3.0	3.1	2.1

В таблице представлены сглаженные значения теплопроводности в исследованном температурном интервале.

Можно отметить такие особенности полученных результатов, как сравнительно невысокие значения коэффициента теплопроводности, слабость температурной зависимости  $k(T)$  и существенная анизотропия теплопроводности исследованного кристалла: направление [010] значительно уступает по теплопроводности двум другим исследованным направлениям. Значения теплопроводности  $ZnWO_4$  антибатно коррелируют с параметрами элементарной ячейки кристалла:  $k_{[100]} > k_{[001]} > k_{[010]}$ ,  $a < c < b$ .

Результаты измерений молярной теплоемкости  $C_p(T)$  кристалла  $ZnWO_4$  представлены графически на рис. 2.

Видно, что никаких явных температурных аномалий, которые могли бы свидетельствовать о фазовых переходах, на кривой  $C_p(T)$  не наблюдается. Теплоемкость в исследованном температурном интервале монотонно растет от  $35.18 J/(mol \cdot K)$  ( $T = 81 K$ ) до  $109.9 J/(mol \cdot K)$  ( $T = 301 K$ ). В качестве аппроксимирующего полино-

ма для экспериментальных точек можно принять выражение

$$C_p(T) = 9.925 \cdot 10^{-7} T^3 - 1.723 \cdot 10^{-3} T^2 + 0.8707T - 23.37 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$

Сравнение результатов измерения теплоемкости и дебаевских значений  $C_v(\Theta_D/T)$  показало существенное отклонение поведения теплоемкости  $ZnWO_4$  от теоретического [12]: значения характеристической температуры Дебая  $\Theta_D$  оказались весьма различными для разных температур: от  $\Theta_D \approx 504 \text{ K}$  при  $T = 80 \text{ K}$  до  $\Theta_D \approx 791 \text{ K}$  при  $T = 300 \text{ K}$ .

### 3. Обсуждение результатов

В рамках фоновой модели теплопереноса величина теплопроводности определяется теплоемкостью единицы объема  $C$ , средней скоростью распространения  $v$  фононов (звука) и их средней длиной свободного пробега  $l$ :  $k = Cv/3$  [13]. Мы рассчитали температурную зависимость  $l(T)$  для образца с ориентацией  $[010]$ , приняв в качестве средней скорости звука величину  $v = 3 \text{ km/s}$ .

Полученная зависимость  $l(T)$  приведена на рис. 3. Величина  $l$  во всем исследованном температурном интервале изменяется чуть более чем на порядок. Экстраполяция рассчитанной кривой  $l(T)$  (штриховая кривая на рис. 3) дает в области температуры плавления  $T_m$  кристалла значение  $l$ , близкое к удвоенному среднему междоузельному расстоянию в данном соединении:  $l \rightarrow 2l_0$ . С другой стороны, величина  $2l_0$  в кристалле  $ZnWO_4$  ненамного уступает значениям параметров элементарной ячейки.

Слабость температурных зависимостей  $l(T)$  и  $k(T)$  монокристалла может быть связана со значительным количеством структурных дефектов или различными зарядовыми состояниями ионов (степень окисления вольфрама может быть равна +2, +3, +4, +5, +6). Однако высокая оптическая однородность исследованного монокристалла и отсутствие центров окраски свидетельствуют о малом содержании дефектов и отсутствии существенных количеств ионов вольфрама в состояниях со степенью окисления, меньшей +6.

С другой стороны, большая масса ионов вольфрама предполагает высокую степень ангармоничности тепловых колебаний в кристалле, что коррелирует с невысокими значениями температуры плавления  $ZnWO_4$  (1473 K) и малой твердостью (4–4.5 единиц по Моосу). Ангармонизм колебаний связан с высокой эффективностью процессов фонон-фононного рассеяния. Кроме того, в спектре колебаний такого кристалла следует ожидать существенной доли оптических мод, вклад которых в теплопроводность обычно меньше, чем вклад акустических мод. Указанные факторы делают низкую теплопро-

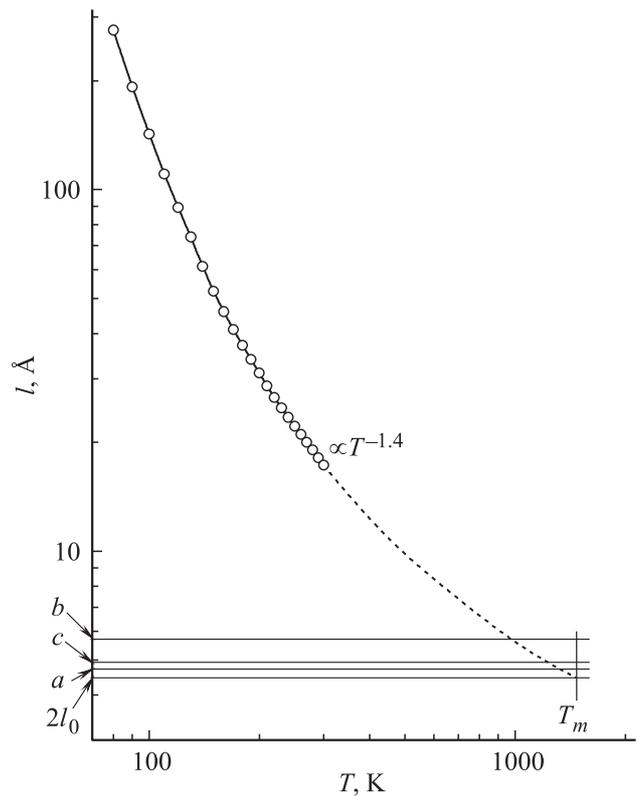


Рис. 3. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в монокристалле  $ZnWO_4$ .

водность кристалла  $ZnWO_4$  и слабость ее температурной зависимости предсказуемы. Подобное сочетание характеристик наблюдалось в кристалле  $Bi_4Ge_3O_{12}$  с тяжелыми катионами висмута [14].

Нами были рассчитаны также температурные зависимости абсолютных значений энтальпии и энтропии, определенных соответственно по формулам

$$H(T) = \int_0^T C_p dT, \quad (1)$$

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT. \quad (2)$$

Эти характеристики необходимы для оптимизации технологических процессов при выращивании кристаллов. Для расчетов была использована экстраполяция экспериментально определенной зависимости  $C_p$  в область низких температур до  $T = 45 \text{ K}$  по приведенному выше полиному, а затем в точку  $(0; 0)$  по закону  $C_p \propto T^3$ . Экстраполированный участок зависимости  $C_p$  показан на рис. 2 штриховой кривой. Полученные зависимости  $H(T)$  и  $S(T)$  имеют обычный для кристаллов характер. Полиномы, описывающие их температурное

поведение, имеют вид

$$H(T) = - 3.959 \cdot 10^{-4} T^3 + 0.3918 T^2 - 19.17 T + 176 \text{ J/mol},$$

$$S(T) = 2.574 \cdot 10^{-8} T^4 - 2.008 \cdot 10^{-5} T^3 + 5.757 \cdot 10^{-3} T^2 - 0.1428 T + 0.58 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}.$$

#### 4. Заключение

Таким образом, в результате экспериментального исследования, по-видимому, впервые определены температурные зависимости основных теплофизических характеристик матричного кристалла вольфрамата цинка  $\text{ZnWO}_4$ . Установленная сравнительно невысокая теплопроводность позволяет предположить ее слабую чувствительность к возможным легирующим добавкам и структурным дефектам, связанным с вариациями технологии синтеза.

#### Список литературы

- [1] Ф.А. Даневич. В сб.: Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение / Под ред. Б.В. Гринева. ИСМА, Харьков (2009). С. 54.
- [2] F.A. Danevich. Proc. 8th Int. Conf. on Inorganic scintillators and their industrial applications (SCINT'2005). Kharkov, Ukraine (2006). P. 403.
- [3] V.B. Mikhailik, J. Kraus. J. Phys. D **39**, 1181 (2006).
- [4] V.B. Mikhailik, H. Kraus. Phys. Status Solidi B **247**, 1583 (2010).
- [5] H. Kraus, F.A. Danevich, S. Henry, V.V. Kobychiev, V.B. Mikhailik, V.M. Mokina, S.S. Nagorny, O.G. Polischuk, V.I. Tretyak. Nucl. Instrum. Meth. A **600**, 594 (2009).
- [6] P. Belli, R. Bernabei, F. Cappella, R. Cerulli, F.A. Danevich, B.V. Grinyov, A. Incicchitti, V.V. Kobychiev, V.M. Mokina, S.S. Nagorny, L.L. Nagornaya, S. Nisi, F. Nozzoli, D.V. Poda, D. Prospero, V.I. Tretyak, S.S. Yurchenko. Nucl. Phys. A **826**, 256 (2009).
- [7] P. Belli, R. Bernabei, F. Cappella, R. Cerulli, F.A. Danevich, S. d'Angelo, A. Incicchitti, V.V. Kobychiev, D.V. Poda, V.I. Tretyak. J. Phys. G **38**, 115 107 (2011).
- [8] A.T.M.G. Mostafa, J.M. Eakman, S.L. Yarbro. Prediction of heat capacities of solid inorganic salts from group contributions. United States, (1997). 47 p.
- [9] E.N. Galashov, V.A. Gusev, V.N. Shlegel, Ya.V. Vasiliev. Funct. Mater. **16**, 63 (2009).
- [10] E.N. Galashov, V.A. Gusev, V.N. Shlegel, Ya.V. Vasiliev. Cryst. Rep. **54**, 689 (2009).
- [11] N.N. Sirota, P.A. Popov, I.A. Ivanov. Cryst. Res. Technol. **27**, 533 (1992).
- [12] P. Debye. Annal. der Phys. **39**, 789 (1912).
- [13] Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. Мир, М. (1979). 286 с. [R. Berman. Thermal conduction in solids. Clarendon Press, Oxford (1976).]
- [14] П.А. Попов, Н.В. Моисеев, В.Н. Шлегель, Н.В. Иванникова. ФТТ **52**, 1729 (2010).