Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 2 (2010 3) 214-219
~ ~ ~

УДК 536.63

Теплоемкость, теплопроводность и термическое расширение монокристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$

Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, В.М. Денисов*, В.С. Биронт
Сибирский федеральный университет, 660041 Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79 [1]

Received 7.05.2010, received in revised form 28.05.2010, accepted 8.06.2010

Приведены экспериментальные данные по теплоемкости, теплопроводности и термическому расширению монокристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$ в широком интервале температур.

Ключевые слова: силикат висмута, теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность.

Введение

Интерес к оксидным соединениям на основе Bi_2O_3 не ослабевает в течение длительно времени, что обусловлено наличием у них важных с практической точки зрения свойств [1-3]. Имеется много работ, посвященных изучению структуры, оптических, электрофизических и других свойств $Bi_{12}SiO_{20}$ (BSO), тогда как данные об его теплофизических свойствах весьма ограничены [3-5]. Такие сведения нужны для анализа свойств оксидных соединений и могут служить исходными данными для моделирования выращивания монокристаллов (например, методом Чохральского).

Целью работы явилось уточнение полученных ранее результатов, расширение температурного интервала исследований и получение новых данных по теплофизическим свойствам монокристаллов BSO.

Методики и результаты исследования

Измерения теплоемкости проводили в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter. Плоскопараллельные образцы (полировка – 14-й класс) диаметром 6,0 мм вытачивали из монокристаллов, выращенных методом Чохральского в направлении (100).

Теплопроводность определяли на монокристаллических образцах методом лазерной вспышки на приборе LFA 457 на образцах диаметром 10,05 мм и толщиной 3,82 мм.

Дилатометрию образцов BSO проводили на плоскопараллельных образцах 25x5x5 мм на воздухе и в атмосфере кислорода. Для этого использовали дилатометр DIL 402 C.

* Corresponding author E-mail address: antluba@mail.ru
[1] © Siberian Federal University. All rights reserved

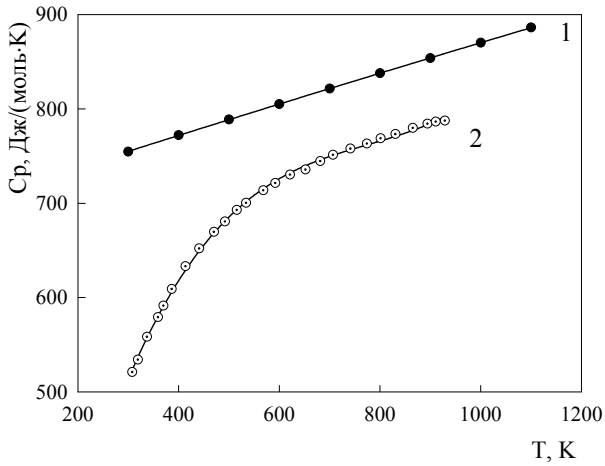

Рис. 1. Влияние температуры на теплоемкость $Bi_{12}SiO_{20}$. 1 – наши данные, 2 – [5]

Экспериментальные результаты по определению теплоемкости BSO показаны на рис. 1.

Здесь же приведены данные авторов [5] (взято из графика). Видно, что имеется различие в результатах, полученных нами, и [5]. Тем не менее, с ростом температуры это различие уменьшается. По нашим данным, зависимость C_p= f(T) может быть описана уравнением (Дж/(моль·К)

$$C_p=a + bT +cT^{-2} = 709,19 + 161,10\cdot10^{-3}T - 2,58\cdot10^{5}T^{-2}. \quad (1)$$

Наличие температурной зависимости C_p позволяет по известным термодинамическим уравнениям определить $H_T - H_{289}$ для BSO. Эти данные приведены в таблице.

Величина нормализованной молярной теплоемкости C_p^*, определяемой по соотношению

$$C_p^* = C_p / s, \quad (2)$$

где s – число атомов в формульной единице $Bi_{12}SiO_{20}$ (s = 33), для BSO при комнатной температуре равна C_p^* = 22,86 Дж/(моль·К). Это значение близко к таковому для $Pb_5Ge_3O_{11}$ (21,01 Дж/(моль·К) и заметно выше аналогичных данных для других оксидных соединений $Li_2Ge_7O_{15}$ (C_p^*=17,61 Дж/(моль·К)), $NaLiGe_4O_9$ (C_p^*= 17,91 Дж/(моль·К)) [6]. В то же время C_p^* для BSO достаточно близко к таковому для $Bi_{12}GeO_{20}$ (BGO). Оно получено нами и равно 22,55 Дж/(моль·К). В

Таблица. Термодинамические свойства BSO

T, K	C_p	C_V	$H_T - H_{289}$, Дж/моль
	Дж/(моль·К)		
298	754,29	735,5	-
400	772,03	744,2	78299
500	788,73	751,2	156590
600	805,15	760,0	236456
700	821,46	767,6	317908
800	837,70	774,5	400956
900	853,89	781,3	485604
1000	870,07	785,3	571856
1100	886,23	787,5	659714

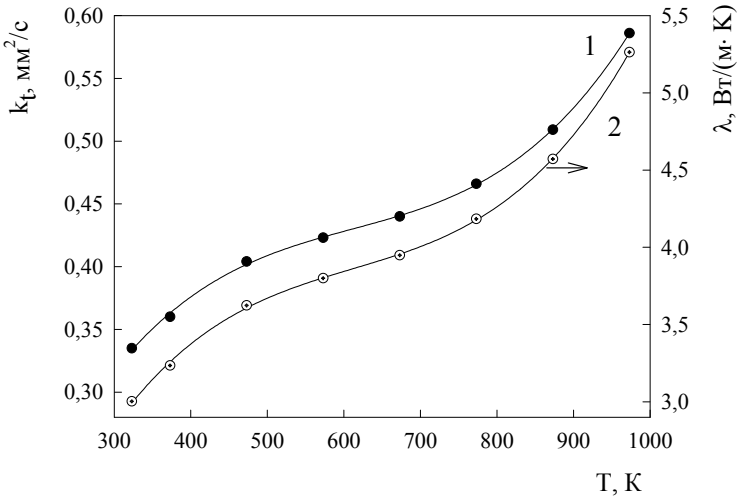

Рис. 2. Изменение температуропроводности (1) и теплопроводности (2) $Bi_{12}SiO_{20}$ с ростом температуры

соответствии с эффектом атомных масс фононные частоты германата висмута должны лежать ниже, чем частоты силиката висмута, что приводит к уменьшению температуры Дебая и соответственно теплоемкости BGO.

Влияние температуры на теплопроводность и температуропроводность BSO показано на рис. 2.

С увеличением температуры наблюдается непрерывный рост обеих характеристик. Заметим, что еще более сильная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) от температуры установлена авторами [7] для BGO.

Анализ полученных экспериментальных данных проведем на основе правила аддитивности [8]

$$\lambda = \sum \lambda_i \,, \tag{3}$$

где $\lambda_i = \lambda_{эл} + \lambda_{фон} + \lambda_ф$. В уравнении (3) $\lambda_{эл}$, $\lambda_{фон}$, $\lambda_ф$ – электронная, фононная и фотонная составляющие теплопроводности.

Для установления роли $\lambda_{эл}$ в [7] проведен анализ зависимости отношения $\lambda/\sigma_э$ от температуры, где $\sigma_э$ – электропроводность. Найдено, что отношение $(\lambda/\sigma_э)_T/(\lambda/\sigma_Э)_{300К}$ с ростом температуры уменьшается. Это позволило считать, что электропроводность возрастает значительно быстрее теплопроводности и не определяет хода зависимости λ от температуры [7].

На основании наших экспериментальных результатов по теплопроводности и литературных данных по электропроводности BSO [3, 9] установлено, что и в нашем случае отношение $(\lambda/\sigma_э)_T/(\lambda/\sigma_Э)_{300К}$ уменьшается с ростом температуры, т.е. и для BSO электропроводность не определяет зависимость λ от T.

Расчет электронной составляющей теплопроводности по уравнению Видемана-Франца [8]

$$\lambda_{эл} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_Б}{e}\right)^2 T\sigma_э \tag{4}$$

показывает, что эта величина мала, и ее можно не учитывать. В уравнении (4) $k_Б$ – постоянная Больцмана, e – заряд электрона.

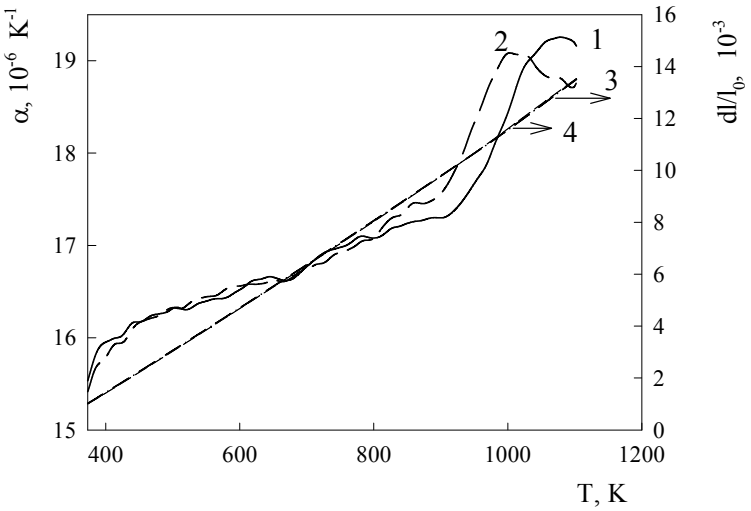

Рис. 3. Влияние температуры на α (1, 2) и dl/l_0 (3, 4) монокристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$ 1, 4 – воздух, 2, 3 – аргон

Экспериментальные результаты по определению термического расширения монокристаллов BSO показаны на рис. 3.

Из этих данных следует, что зависимости относительного удлинения (dl/l_o), полученные на воздухе и в аргоне, практически совпадают (максимальное различие при высшей температуре эксперимента составляет 0,15 %). Выше 800 К становятся заметными различия в коэффициентах линейного термического расширения BSO, полученные в аргоне и на воздухе. Это явление может быть связано со следующим обстоятельством.

Поскольку равновесное давление паров диссоциации BSO явно больше остаточного давления кислорода в аргоне, то может происходить образование кислородных вакансий

$$Bi_{12}SiO_{20} \Leftrightarrow Bi_{12}SiO_{20-\delta} + \frac{\delta}{2}O_2, \tag{5}$$

где δ – степень отклонения состава соединения от стехиометрии по кислороду. Уравнение образования этих дефектов записывают [10] в следующем виде:

$$O_o = V_o^{\bullet\bullet} + 2e + \frac{1}{2}O_2. \tag{6}$$

При записи соотношения (6) в [10] принято, что при высоких температурах образование двухзарядных кислородных вакансий $V_o^{\bullet\bullet}$ более вероятно, чем образование нейтральных V_o^x и однозарядных вакансий $V_o^{\bullet}$. Поэтому в оксидах с дефицитом кислорода, в которых преобладают кислородные вакансии и электроны, концентрация последних будет зависеть от давления кислорода в окружающей атмосфере.

Согласно [10], концентрация электронов будет увеличиваться с уменьшением давления кислорода по закону, изменяющемуся от $P_{O_2}^{-1/4}$ до $P_{O_2}^{-1/6}$. При этом зависимость от $P_{O_2}^{-1/6}$ реализуется в случае $[V_o^{\bullet\bullet}] >> [V_o^x] + [V_o^{\bullet}]$. В то же время для оксидов с дефицитом кислорода зависимость концентрации кислородных вакансий от давления кислорода подчиняется закону, изменяющемуся от $P_{O_2}^{-1/2}$ до $P_{O_2}^{-1/6}$.

Не исключено, что различие в значениях α (в аргоне и на воздухе) при высоких температурах может быть связано с отклонением от стехиометрии состава кристаллов BSO. Малые

отклонения от стехиометрии образуют точечные дефекты типа вакансий, что сопровождается значительным изменением электрофизических, оптических, термических и механических свойств оксидных соединений [11].

Отметим, что влияние кислородной нестехиометрии на коэффициенты линейного термического расширения других оксидов отмечено ранее: $Bi_{12}GeO_{20}$ [12], $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ (Ln = La, Pr; $0 \le \delta \le 0{,}48$ [13]. Термическое дефектообразование в нелегированных и легированных кристаллах BSO рассмотрено в [14].

Наличие экспериментальных данных по температурной зависимости коэффициентов линейного расширения (рис. 3) позволяет определить теплоемкость при постоянном объеме C_V по уравнению [15]

$$C_p = C_V\left(1 + 3\gamma_G \alpha T\right), \tag{7}$$

где γ_G – параметр Грюнайзена. В [5] принято $\gamma_G(T) \approx \gamma_G = 2$. С учетом этого рассчитанные значения C_V приведены в таблице. Из этих данных следует, что дилатационная поправка уменьшает рост теплоемкости с температурой.

При сравнении измеренных значений удельной теплоемкости с величиной, следующей из закона Дюлонга и Пти 3Rs, необходимо принимать во внимание удельную теплоемкость при постоянном объеме, а не C_p. Из таблицы следует, что с ростом температуры теплоемкость C_V приближается к классическому пределу 3Rs = 822,4 Дж/(моль·К).

Выводы

Исследованы температурные зависимости теплоемкости, теплопроводности и коэффициентов линейного расширения монокристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$. Показано, что величина электронной составляющей мала и ее можно не учитывать.

Статья опубликована при поддержке Прграммы развития Сибирского федерального университета.

Список литературы

1. Малиновский В.К. Фотоиндуцированные явления в силленитах / В.К. Малиновский, О.А. Гудаев, В.А. Гусев, С.И. Деменко. – Новосибирск: Наука, 1990. – 159 с.

2. Денисов В.М. Висмутсодержащие системы: строение и физико-химические свойства / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, Г.К. Моисеев, С.Г. Бахвалов, С.А. Истомин, Э.А. Пастухов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 526 с.

3. Юхин Ю.М. Химия висмутовых соединений и материалов / Ю.М. Юхин, Ю.И. Михайлов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 360 с.

4. Акустические кристаллы. Справочник / под ред. М.П. Шаскольской. – М.: Наука, 1982. – 632 с.

5. Licea I. High temperature specific heat of BSO crystals / I. Licea, A. Ioand // phys. Stat. sol. (b). – 1999. – V. 202. – P. 27-36.

6. Буш А.А. Теплоемкость сегнетоэлектрических кристаллов системы $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ / А.А. Буш, Е.А. Попова // ФТТ. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 875-880.

7. Задворный А.Г. Теплофизические свойства германата висмута / А.Г. Задворный, В.А. Кутвицкий, Б.А. Шагаров // ТВТ. – 1979. – Т. 17. – № 3. – С. 515-518.

8. Теплопроводность твердых тел. Справочник / под ред. А.С. Охотина. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 321 с.

9. Grabmaier B.C. Properties of pure and doped $Bi_{12}GeO_{20}$ and $Bi_{12}SiO_{20}$ crystals / B.C. Grabmaier, R. oberschmid // phys. Stst. Sol. (a). – 1986. – V. 96. – P. 199-210.

10. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов / П. Кофстад. – М.: Мир, 1975. – 396 с.

11. Третьяков Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов / Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 9. – С. 899-916.

12. Шиманский А.Ф. Влияние дефектов нестехиометрии и примесей на термическое расширение монокристаллов $Bi_{12}GeO_{20}$ / А.Ф. Шиманский, А.М. Орлов, В.Е. Швайко-Швайковский, Л.Н. Беленович, И.Ю. Шроо // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24. – № 9. – С. 1521-1524.

13. Клындюк А.И. Влияние кислородной нестехиометрии на тепло – и электрофизические свойства слоистых феррокупратов $LnBaCuFeO_{5+\delta}$ (Ln = La, Pr; $0 \le \delta \le 0{,}48$) / А.И. Клындюк // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – № 4. – С. 589-593.

14. Панченко Т.В. Термическое дефектообразование в нелегированных и легированных Cr и Mn кристаллах $Bi_{12}SiO_{20}$ / Т.В. Панченко, Л.М. Карпова // ФТТ. – 1999. – Т. 41. – № 9. С. 1593-1596.

15. Прекул А.Ф. Высокотемпературная теплоемкость квазикристалла $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ / А.Ф. Прекул, В.А. Казанцев, Н.И. Щеголихина, Р.И. Гуляева, K. Edagawa // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – № 11. – С. 1933-1935.

Heat Capacity, Thermal Conductivity and Thermal Extension of $Bi_{12}SiO_{20}$ Single Crystals

Lubov' T. Denisova, Liliya A. Irtugo, Viktor M. Denisov, Vitaly S. Biront
Siberial Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk 660041 Russia

Experimental data for heat capacity, thermal conductivity and thermal extension of $Bi_{12}SiO_{20}$ single crystals are presented over a wide range of temperatures.

Keywords: heat capacity, thermal conductivity, thermal extension, single crystals.