

Теплоемкость кристалла KTiOPO_4 в области температур 80–300 К

© А.У. Шелег, Т.И. Декола, Н.П. Теханович, А.М. Лугинец

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 22 июня 1998 г.)

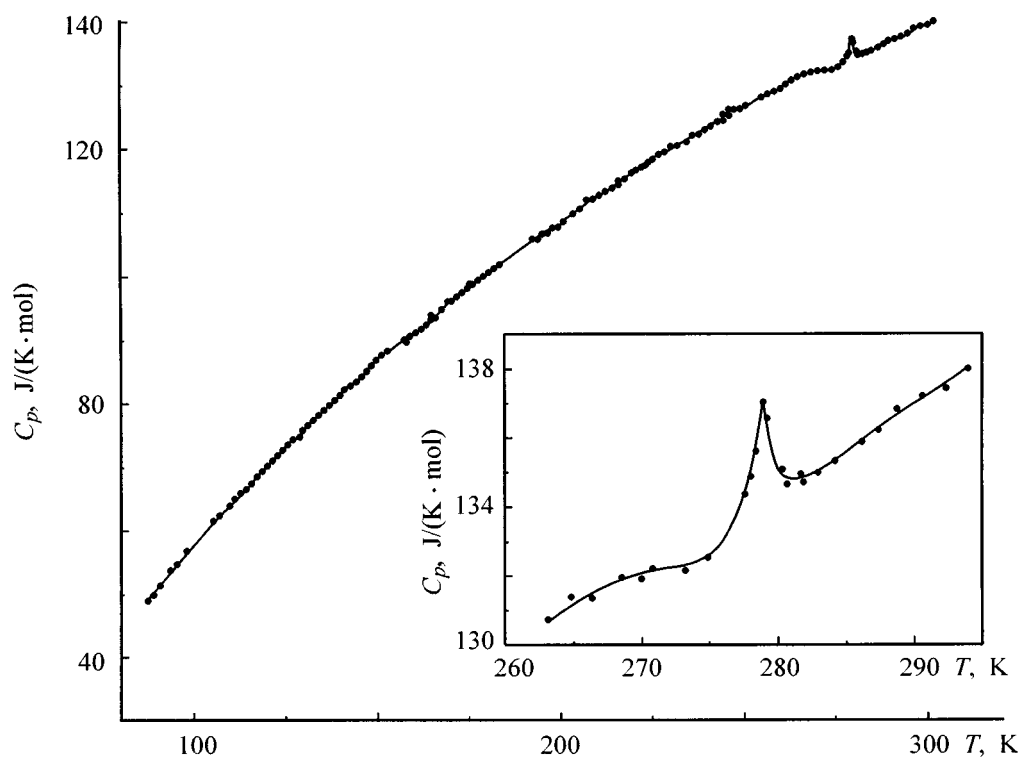
С помощью вакуумного адиабатического калориметра в области температур 80–300 К проведены измерения теплоемкости кристалла KTiOPO_4 . На кривой $C_p(T)$ в области температуры $T \cong 279$ К обнаружена аномалия в виде пика теплоемкости, свидетельствующая о наличии фазового перехода. По сглаженным экспериментальным кривым $C_p(T)$ методом численного интегрирования рассчитаны изменения термодинамических функций KTiOPO_4 : энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса. Определены изменения энтропии и энтальпии обнаруженного перехода.

Кристаллы фосфата калия-титанила KTiOPO_4 (КТР) относятся к классу наиболее перспективных нелинейных оптических материалов, используемых в качестве элементов лазерной техники, микро- и оптоэлектроники. Кроме того, эти кристаллы обладают уникальной совокупностью интересных физических свойств. Вместе с нелинейностью оптических характеристик они обладают сегнетоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами, высокой оптической стойкостью и ионной проводимостью [1–5]. Поскольку кристалл КТР известен как нелинейный оптический материал, опубликованные данные о нем в основном относятся к оптическим свойствам. Практически не изучены его тепловые и термодинамические характеристики, которые представляют, несомненно, как научный, так и практический интерес.

В настоящей работе приводятся результаты исследования теплоемкости кристаллов КТР в области температур 80–300 К.

Методика и результаты исследований

Монокристаллы КТР были выращены нами из раствор-расплава на основе окислов $\text{TiO-K}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$. Кристаллы выращивались на затравку с ориентацией в плоскости (100) с точностью $5'$. Затравка полностью погружалась в раствор-раслав и в процессе роста вращалась со скоростью от 80 до 120 min^{-1} на различных стадиях роста в зависимости от размера растущего кристалла и величины температурных градиентов в зоне



Температурная зависимость теплоемкости кристалла KTiOPO_4 .

Сглаженные значения теплоемкости и изменения термодинамических функций КТіОРО₄

T, К	$C_p(T)$	$S(T) - S(80\text{ K})$	$\Phi(T) - \Phi(80\text{ K})$	$H(T) - H(80\text{ K})$,
	J/(K · mol)			J/mol
80	44.42	0.000	0.000	0.0
100	57.95	11.35	2.623	1 024
120	70.26	22.99	6.530	2 306
140	81.44	34.67	11.14	3 823
160	91.57	46.21	16.14	5 553
180	100.7	57.53	21.37	7 476
200	109.0	68.57	26.71	9 573
220	116.5	79.32	32.11	11 828
240	123.2	89.74	37.52	14 224
260	129.2	99.85	42.91	16 748
280	134.7	109.63	48.25	19 388
300	139.8	119.10	53.53	22 133

кристаллизации. Температура в начале синтеза варьировалась в пределах 1320–1360 К. Размер выращенных кристаллов был $\sim 50 \times 40 \times 12$ mm.

Измерения теплоемкости проводились в вакуумном адиабатическом калориметре с дискретным вводом тепла через интервалы температур 0.9–2.1 К. Образец массой 9.76 g при измерениях нагревался со скоростью 0.04–0.10 K/min. Погрешность измерения теплоемкости, оцененная по образцовой мере I разряда из кварца марки КВ, не превышала 0.3% в исследуемом интервале температур. Экспериментальные значения теплоемкости обрабатывались по методу наименьших квадратов с использованием полинома вида $C_i = \sum_{i=0}^3 A_i T^i$.

На рисунке приведены экспериментальные значения теплоемкости кристалла КТР в зависимости от температуры. Как видно, значения теплоемкости C_p кристалла КТР с ростом температуры плавно увеличиваются, однако в области $T \cong 279$ К наблюдается четкая аномалия на кривой $C_p(T)$ в виде максимума (см. вставку на рисунке). Наличие аномалии теплоемкости свидетельствует о структурном превращении в кристалле КТР при этой температуре. Следует отметить, что при исследовании диэлектрических свойств КТР в [2] на кривых температурной зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ при $T \cong 280$ К обнаружены изломы. Авторы [2] также пришли к выводу о том, что при этой температуре происходит изменение структуры кристалла, связанное с разупорядочением калиевой подрешетки при $T \geq 280$ К. Однако для установления характера и механизма структурного превращения в КТР при $T \cong 280$ К необходимо провести тщательные рентгенографические исследования. На основе полученных экспериментальных данных из сглаженной кривой $C_p(T)$ методом численного интегрирования рассчитаны изменения термодинамических функций КТР: энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные по ним изменения

термодинамических функций приведены в таблице. Изменения энтропии и энтальпии обнаруженного перехода составляют 0.014 J/(K · mol) и 3.8 J/mol соответственно.

Список литературы

- [1] F.C. Zumsteg, J.D. Bierlin, T.E. Gier. J. Appl. Phys. 4980 (1976).
- [2] В.А. Калесникас, Н.И. Павлова, И.С. Рез, И.П. Григас. Литов. физ. сб. (Вильнюс) **22**, 5, 87 (1982).
- [3] В.К. Яновский, В.И. Воронкова, А.П. Леонов, С.Ю. Стефанович. ФТТ **27**, 8, 2516 (1985).
- [4] А.П. Леонов, В.И. Воронкова, С.Ю. Стефанович, В.К. Яновский. Письма в ЖЭТФ **11**, 2, 85 (1985).
- [5] А.А. Богомолов, Р.М. Гречишкин, О.Н. Сергеева, В.А. Маслов, В.В. Щербаков. Кристаллография **42**, 3, 478 (1997).