

Теплофизические свойства монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

© В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт

Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета,
Красноярск, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 23 ноября 2009 г.)

Получены данные по теплоемкости, теплопроводности, температуропроводности и термическому расширению монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в широком диапазоне температур.

1. Введение

Исследование теплофизических свойств оксидных соединений на основе висмута имеет прикладное значение в связи с их ценными свойствами [1–3]. Изучение таких свойств соединения со структурой эвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ представляет и научный интерес.

Целью настоящей работы является исследование теплоемкости C_p , теплопроводности λ , температуропроводности k_t и термического расширения оксидного соединения со структурой эвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

2. Эксперимент

Для измерения теплоемкости использовали образцы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, выточенные из выращенных монокристаллов в направлении (100) методом Чохральского из платиновых тиглей. Последнее обусловлено тем, что расплавы на основе оксида висмута являются крайне агрессивными жидкостями (даже платиновые тигли корродируют в таких расплавах [4]). Плоскопараллельные образцы (полировка — 14 класс) имели диаметр 6.0 mm. Измерения проводили в платиновых тиглях в интервале температур 400–1100 K на приборе STA 449 C Jupiter. Для расчета теплоемкости проводили три исследования методом DSC со скоростью нагрева 5, 10, 15 и 20 K/min для базы, сапфира (эталон) и образца. Интервал температур исследования выбран на основе проведенного термического анализа (ДТА) с использованием STA 449 C Jupiter. Анализ газовой фазы проводили на квадрупольном масс-спектрометре QMS.

Теплопроводность и температуропроводность определяли на монокристаллических образцах методом лазерной вспышки на приборе LFA 457 на образцах диаметром 10.05 mm и толщиной 3.82 mm в интервале температур 323–973 K. Скорость нагрева составляла 6 K/min.

Дилатометрию образцов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ проводили на плоскопараллельных образцах $25 \times 5 \times 5$ mm в интервале температур 298–1223 K на воздухе и в атмосфере кислорода при нагреве со скоростью 5 K/min. Для этого использовали дилатометр DIL 402 C.

3. Результаты и их обсуждение

Калориметрические измерения (рис. 1) показывают, что в измеренном интервале температур значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет различного рода экстремумов. Сравнение наших экспериментальных результатов с данными [5] показывает (рис. 1), что наибольшие расхождения в значениях C_p наблюдаются при низких температурах. Тем не менее совпадение наших данных с результатами [5] следует признать удовлетворительным.

Температурная зависимость опытных значений C_p аппроксимирована нами следующим уравнением:

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^5 T^{-2} \\ = 408.79 + 86.20 \cdot 10^{-3}T - 26.77 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

Значения коэффициентов корреляции для величин a , b и c уравнения (1) равны соответственно 0.9943, 0.9893 и 0.9584.

Используя свои данные по теплоемкости $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, авторы [5] оценили значения C_p ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) по уравнению

$$C_p(\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}) = \frac{1}{3}C_p(\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}) + \frac{8}{3}C_p(\text{GeO}_2). \quad (2)$$

Отмечено, что рассчитанные по уравнению (2) значения C_p удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами.

По значениям C_p рассчитаны величины $H_T^0 - H_{298}^0$, которые приведены в таблице. Для этого использовали известное уравнение, связывающее теплоемкость C_p с

Термодинамические функции $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

T, K	$C_p, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$C_v, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$H_T^0 - H_{298}^0, \text{J}/\text{mol}$
298.15	404.31	—	—
400	426.51	422.18	42471.35
500	441.15	424.25	85887.85
600	453.04	445.47	130612.55
700	463.64	454.63	176454.15
800	473.53	463.04	223317.10
900	483.03	471.02	271148.29
1000	492.28	478.72	319915.85

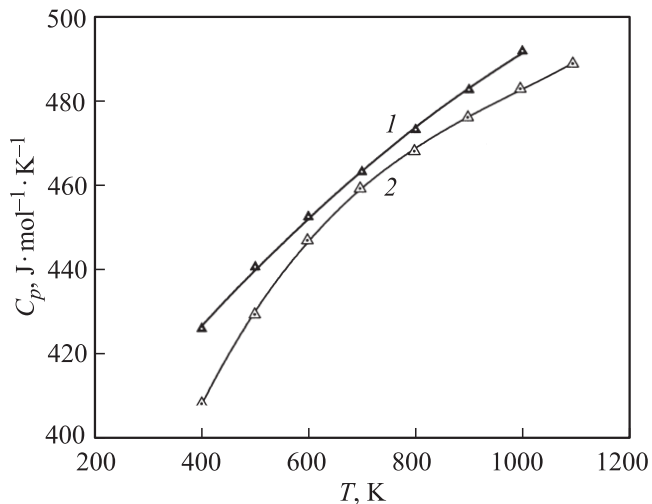


Рис. 1. Влияние температуры на теплоемкость $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. 1 — наши данные, 2 — данные [5].

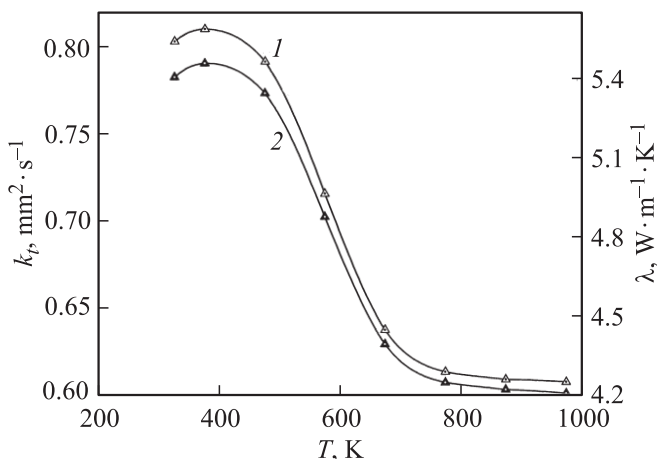


Рис. 2. Изменение температуропроводности (1) и теплопроводности (2) $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с ростом температуры.

функцией энтальпии,

$$H_T - H_0 = \int C_p(T) dT. \quad (3)$$

Экспериментальные значения теплопроводности λ и температуропроводности k_t $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ показаны на рис. 2. Из него следует, что значения λ и k_t , проходя через небольшой максимум в области низких температур, уменьшаются с ростом температуры. Подобная зависимость $\lambda = f(T)$ характерна для ряда металлов и полупроводников [6–8].

Для анализа полученных экспериментальных данных воспользуемся правилом аддитивности [8]

$$\lambda = \sum \lambda_i, \quad (4)$$

где $\lambda_i = \lambda_e + \lambda_{\text{ph}} + \lambda_{\text{phot}}$. В уравнении (4) λ_e , λ_{ph} , λ_{phot} — электронная, фононная и фотонная составляющие теплопроводности.

Электронная теплопроводность и электропроводность σ_e связаны между собой соотношениями Видемана–Франца

$$\lambda_e = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \sigma_e \quad (5)$$

и Видемана–Франца–Лоренца

$$\lambda_e = L \sigma_e T. \quad (6)$$

В уравнениях (5) и (6) k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, L — число Лоренца.

Ортогерманат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ со структурой эвлинита относится к сложным оксидным соединениям [2], обладающим низким значением электропроводности [9]. Для простых оксидов характерно увеличение электропроводности с ростом температуры [10]. Можно полагать, что данное явление будет соблюдаться и для $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. В этом случае с учетом (5) и (6) с ростом температуры должна увеличиваться и электронная составляющая теплопроводности, хотя в целом теплопроводность $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с ростом температуры уменьшается. Принимая это во внимание, а также то, что у подобных соединений σ_e имеет очень низкое значение [2], можно полагать, что для теплопроводности $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ величину λ_e можно не учитывать. К подобному выводу пришли авторы работы [11], изучавшие теплопроводность $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, имеющего структуру силленита.

В том случае, когда доминирующим механизмом рассеяния является фонон-фононное взаимодействие, теплопроводность при $T \leq \Theta_D$ уменьшается экспоненциально, а при $T \gg \Theta_D$ изменяется как $1/T$ [12]. Из рис. 2 следует, что максимум на кривой $\lambda = f(T)$ приходится на область 373 К, что не совпадает со значением температуры Дебая Θ_D , равным 236 К [9]. Заметим, что максимум на кривой $\lambda = f(T)$ для реальных кристаллов редко совпадает со значением температуры Дебая [7]. Тем не менее для нашего случая можно предположить, что либо фонон-фононное взаимодействие не является доминирующим механизмом рассеяния в $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, либо температура Дебая в [9] определена не совсем точно (она вычислена через коэффициенты упругости, которые зависят как от совершенства используемого кристалла, так и от атмосферы, в которой проводятся эксперименты). Об этом свидетельствуют и наши результаты по дилатометрии.

Действительно, из рис. 3 следует, что значения dL/L_0 в аргоне и на воздухе до ~ 953 К хорошо совпадают между собой. Затем с ростом температуры появляются небольшие различия в этих значениях. В величинах α такое различие становится заметным при $T \cong 773$ К. Причем в аргоне значения α начинают падать после $T = 1053$ К, в то время как на воздухе — после 1113 К. Поскольку температура плавления $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

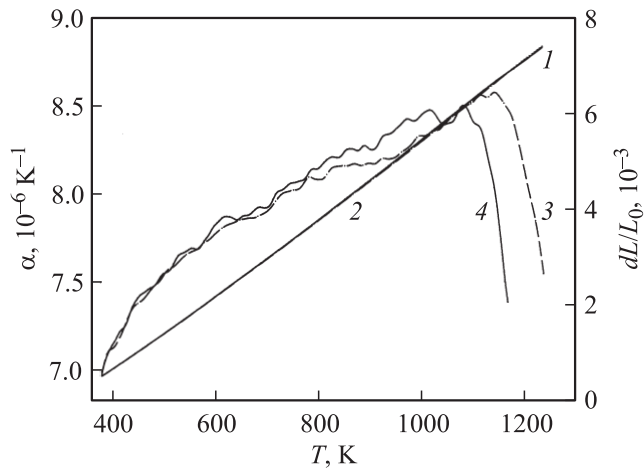


Рис. 3. Влияние температуры на dL/L_0 (1,2) и α (3,4). 1,3 — на воздухе, 2,4 — в аргоне.

равна 1317 К [9], данное явление, по-видимому, не связано с эффектом предплавления. Не исключено, что это обусловлено образованием в $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ кислородных дефектов при нагревании их в атмосфере кислорода. В пользу такого предположения могут свидетельствовать следующие данные.

Равновесное давление кислорода в газовой фазе P_{O_2} является одной из важнейших физико-химических характеристик оксидов и однозначно определяет состав образующегося соединения в системе металл–оксид, а следовательно, все концентрационно- и структурно-зависимые свойства этого соединения [13–15].

В целях определения вида доминирующих дефектов и кинетических параметров процесса дефектообразования методами прецизионной термомассметрии и дифференциальной термоэдс изучены кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) [16]. Показано, что удаление кислорода из соединений BGO и BSO сопровождается образованием двукратно ионизированных вакансий в анионной подрешетке. Состав нестехиометрических кристаллов описан химическими формулами $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20-x}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20-x}$ (при $T = 973$ К значения x равны соответственно 0.0095 и 0.0030).

Все эти результаты, а также данные, приведенные на рис. 3, показывают, что значения α зависят от структурного совершенства исследуемого монокристалла. Поэтому данное обстоятельство должно учитываться при определении теплового расширения и механических свойств таких материалов.

Авторы работы [17] проводили расчет характеристической температуры Дебая для In_2S_3 с использованием экспериментальных значений α по уравнению

$$\Theta_D^\alpha = 14.3 / (\alpha^{1/2} \bar{A}^{1/2} V^{1/3}), \quad (7)$$

где \bar{A} — средняя атомная масса, V — средний атомный объем. Используя наши экспериментальные значения α

для $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, с помощью уравнения (7) получаем $\Theta_D = 302$ К. Расчет Θ_D по соотношению [17]

$$\Theta_D^{T_m} = 137 T_m^{1/2} / (\bar{A}^{1/2} V^{1/3}) \quad (8)$$

дает $\Theta_D = 293$ К. Рассчитанные значения Θ_D по уравнениям (7) и (8) близки между собой, но в то же время выше, чем приведенное в [9] (236 К).

Наличие экспериментальных данных по температурной зависимости коэффициента линейного расширения (рис. 3) позволяет определить теплоемкость при постоянном объеме C_v по уравнению [18]

$$C_p = C_v(1 + 3G\alpha T), \quad (9)$$

где G — постоянная Грюнаизена, значение которой равно 1.18 [9]. Рассчитанные значения C_v приведены в таблице. Из этих данных следует, что дилатационная поправка несколько уменьшает рост теплоемкости с температурой.

4. Заключение

Исследованы температурные зависимости теплоемкости (400–1000 К), коэффициентов линейного расширения (298–1223 К) и теплопроводности (323–973 К) монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Установлено, что значения коэффициентов линейного расширения зависят от образующихся дефектов структуры. Показано, что величина электронной составляющей теплопроводности мала и ее можно не учитывать.

Список литературы

- [1] В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, Г.К. Моисеев, С.Г. Бахвалов, С.А. Истомин, Э.А. Пастухов. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства. УрО РАН, Екатеринбург (2000). 526 с.
- [2] Ю.М. Юхин, Ю.И. Михайлов. Химия висмутовых соединений и материалов. СО РАН, Новосибирск (2001). 360 с.
- [3] Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [4] И.В. Тананаев, В.М. Скориков, В.А. Кутвицкий, Е.Н. Воскресенская. Изв. АН СССР. Неорг. материалы **17**, 4, 663 (1981).
- [5] G.S. Suleimenova, V.M. Skorikov. J. Thermal Analysis **38**, 1251 (1992).
- [6] Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. Мир, М. (1979). 296 с.
- [7] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. Теплопроводность полупроводников. Наука, М. (1974). 536 с.
- [8] Теплопроводность твердых тел. Справочник / Под ред. А.С. Охотина. Энергоатомиздат, М. (1984). 321 с.
- [9] Б.В. Шульгин, Т.И. Полупанова, А.В. Кружалов, В.М. Скориков. Ортогерманат висмута. Внешторгиздат, Свердловск (1982). 170 с.

- [10] Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1978). 472 с.
- [11] А.Г. Задворный, В.А. Кутвицкий, Б.А. Шагаров. ТВТ **17**, 3, 515 (1979).
- [12] О. Маделунг. Теория твердого тела. Наука, М. (1980). 416 с.
- [13] Окисление металлов. Т. 1. Теоретические основы / Под ред. Ж. Бенара. Металлургия, М. (1968). 499 с.
- [14] А.Н. Мень, Ю.П. Воробьев, Г.И. Чуфаров. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов. Химия, Л. (1973). 224 с.
- [15] И.С. Куликов. Термическая диссоциация соединений. Металлургия, М. (1969). 576 с.
- [16] А.Ф. Шиманский. ЖНХ **43**, 9, 1425 (1998).
- [17] И.Н. Боднар, В.Ф. Греенок. Неорган. материалы **44**, 4, 391 (2008).
- [18] А.Ф. Прекул, В.А. Казанцев, Н.И. Щеголихина, Р.И. Гуляева, К. Edagawa. ФТТ **50**, 11, 1933 (2008).