

Тепловые свойства кристаллов $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15\pm\delta}$

© А.У. Шелег, Е.М. Зуб, Т.И. Декола, Н.П. Теханович, С.А. Гурецкий, А.М. Лугинец

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

E-mail: sheleg@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 4 июня 2002 г.)

Рентгенографическим методом измерены параметры элементарной ячейки нелинейного кристалла $K_3Li_{1.88}Nb_{5.12}O_{15\pm\delta}$ в области температур 80–300 К. При комнатной температуре параметры кристалла данного состава равны $a = 12.599 \pm 0.001$ и $c = 4.018 \pm 0.001$ Å. Определены температурные зависимости коэффициентов теплового расширения (КТР) вдоль кристаллографических направлений [100] и [001]. Установлено наличие небольшой анизотропии КТР. Методом адиабатической калориметрии измерена теплоемкость данного кристалла в интервале температур 80–300 К. По полученным экспериментальным данным теплоемкости рассчитаны изменения термодинамических функций.

Кристаллы $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15\pm\delta}$ (KLN) являются весьма перспективными материалами для использования в качестве нелинейно-оптических, электро-оптических и пьезоэлектрических элементов благодаря широкому диапазону прозрачности, высокой лучевой прочности и исключительно хорошим нелинейно-оптическим и электрооптическим характеристикам. В сегнетоэлектрической фазе кристаллы KLN кристаллизуются в тетрагональную структуру с параметрами элементарной ячейки при комнатной температуре $a = 12.5764 \pm 0.0002$ Å и $c = 4.0149 \pm 0.0001$ Å [1]. Следует отметить, что кристаллы KLN стехиометрического состава нестабильны. Стабильные кристаллы могут быть получены только в случае избытка в расплаве Nb, т.е. при нестехиометрическом составе $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15\pm\delta}$. В [2] при различных составах расплава выращивались кристаллы KLN, параметры ячейки которых изменялись в пределах $a = 12.49$ – 12.60 Å и $c = 4.01$ – 4.06 Å. Известно, что в зависимости от состава расплава изменяются не только кристаллографические параметры, но и ряд других физических свойств, например температура Кюри, длина волны при не критичном фазовом синхронизме и др. Поскольку кристалл KLN известен как нелинейный оптический материал, опубликованные данные о нем в основном относятся к оптическим свойствам. Вместе с тем при практическом применении важно знать его тепловые и термодинамические характеристики. В настоящей работе приводятся результаты исследования параметров элементарной ячейки, теплового расширения и теплоемкости кристаллов KLN в области температур 80–300 К.

1. Метод выращивания кристаллов $K_3Li_{2-x}Nb_{5+x}O_{15\pm\delta}$

Монокристаллы KLN выращивались по методу Киропулоса из расплава с различным соотношением исходных окислов K_2O , Li_2O и Nb_2O (30.0, 22.5–26 и 47.5–44.0 mol.% соответственно). Расплав готовился методом последовательного наплавления исходных ком-

понент марки ОСЧ с весовым контролем после каждого этапа наплавления. Объем расплава был в пределах 60–100 см³. Использовалась термоустановка с резистивной системой нагрева. Точность поддержания температуры составляла ± 0.2 К. Тигель помещался в вертикальную шахтную ростовую камеру. После проведения гомогенизации расплава в приповерхностную зону вводился затравочный кристалл. Использовались две различные ориентации затравки: [001] и [100]. Лучший результат был получен при ориентации затравки [100]. В большей степени это проявлялось с повышением концентрации Li_2O . Скорость вращения затравочного кристалла составляла 40–60 rpm. Температура начала кристаллизации находилась в пределах 1273–1303 К. Скорость снижения температуры изменялась от 1.0 до 6.0 K/day. Полученные кристаллы имели бледно-желтую окраску и были прозрачными в области длин волн от 0.4 до 50.0 μm. Иногда кристаллы имели трещины параллельно плоскости спайности (001), которые образовывались в процессе охлаждения кристалла от температуры роста до комнатной.

Известно, что нелинейно-оптические свойства кристалла KLN зависят от химического состава [2]. На этом основании концентрация ионов лития в кристаллической матрице определялась по результатам измерения длины волны, на которой кристалл KLN данного состава имеет 90° фазовый синхронизм при комнатной температуре. Исследование теплового расширения и теплоемкости проводилось на кристаллах KLN состава $K_3Li_{1.88}Nb_{5.12}O_{15\pm\delta}$.

2. Методика и результаты исследований

Измерения параметров элементарной ячейки кристаллов KLN проводились на двухкристальном рентгеновском дифрактометре TUR-M62 в $CuK\alpha$ -монохроматическом излучении с использованием гониометра SG-9 и низкотемпературной рентгеновской камеры фирмы „Rigaku“. В качестве образцов использовались пластин-

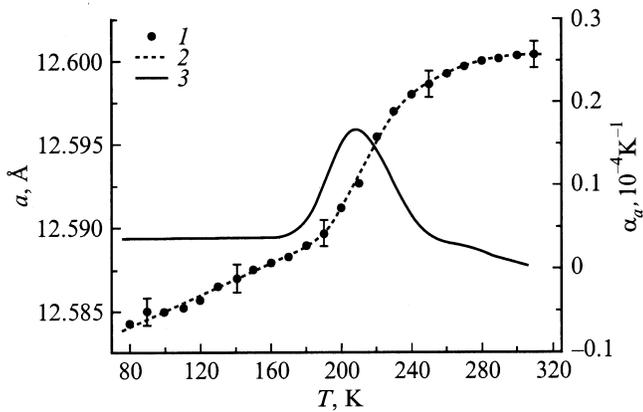


Рис. 1. Температурная зависимость параметра элементарной ячейки a . 1 — экспериментальные точки, 2 — аппроксимация экспериментальных данных. 3 — зависимость КТР α_a от температуры.

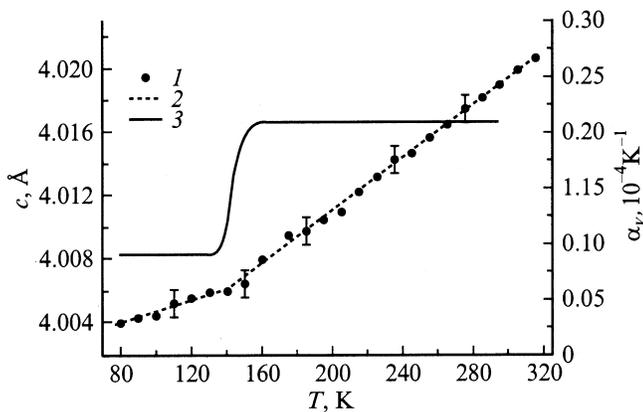


Рис. 2. Температурная зависимость параметра c . 1 — экспериментальные точки, 2 — аппроксимация экспериментальных данных. 3 — зависимость КТР α_c от температуры.

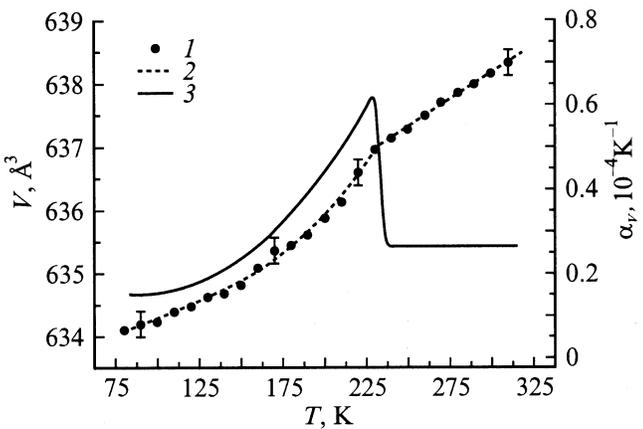


Рис. 3. Температурная зависимость объема элементарной ячейки V . 1 — экспериментальные точки, 2 — аппроксимация экспериментальных данных. 3 — зависимость КТР α_v от температуры.

ки KLN размером $\sim 5 \times 7 \times 1$ mm, вырезанные из монокристаллических слитков. Отражающими плоскостями служили плоскости (001) и (hh0). Плоскость (001) выводилась на поверхность среза с точностью $3-8'$, а плоскость (hh0) была естественной плоскостью роста. Перед каждой съемкой образец термостатировался в течение 10–15 min при заданной температуре. Регистрация дифракционных спектров проводилась методом непрерывного сканирования по схеме $\theta-2\theta$ с записью профилей интенсивностей рефлексов через каждые 2–4 K со скоростью счетчика $1/4$ deg/min. Дифракционные углы определялись по центру тяжести профилей рефлексов (006) и (660) с точностью $0.2-0.4'$. Параметр c определялся из экспериментального значения межплоскостного расстояния d_{00l} , а параметр a рассчитывался из значений d_{00l} и d_{hh0} .

Измерения теплоемкости кристаллов KLN проводились в вакуумном адиабатическом калориметре с дискретным вводом тепла через интервалы 1.4–1.9 K. Образцы массой 5.794 g при измерениях нагревались со скоростью 0.07–0.10 K/min. Погрешность измерения теплоемкости, оцененная по образцовой мере первого разряда из кварца марки KB, не превышала 0.3% в исследованном интервале температур. Экспериментальные значения теплоемкости обрабатывались по методу наименьших квадратов с использованием полинома вида $C_i = \sum_{i=0}^3 A_i T^i$.

Параметры элементарной ячейки кристалла KLN, определенные нами при комнатной температуре, имеют значения $a = 12.599 \pm 0.001$ Å, $c = 4.018 \pm 0.001$ Å.

На рис. 1–3 соответственно приведены температурные зависимости параметров элементарной ячейки a , c и объема V кристалла KLN в области температур 80–300 K. Видно, что с ростом температуры значения a и c увеличиваются. Однако характер изменения этих величин с ростом температуры различается. Параметр c с изменением температуры изменяется линейно, а при $T \approx 140$ K на кривой $c = f(T)$ наблюдается излом. В то время как на кривой $a = f(T)$ линейный участок наблюдается только в области температур 80–180 K, резкое изменение параметра a имеет место в интервале $\approx 180-240$ K. Объем элементарной ячейки с ростом температуры также увеличивается, на кривой $V = f(T)$ при $T \approx 225$ K наблюдается излом. Зависимости $a = f(T)$, $c = f(T)$ и $V = f(T)$ были аппроксимированы полиномом типа $L = L_0 + \sum_{i=1}^n A_i T^i$, где L_0 и A_i — коэффициенты. Как видно из рис. 1–3, температурные зависимости экспериментальных значений параметров a , b и объема V (точки) хорошо описываются полиномами такого типа (штриховые кривые). Линейные участки кривых $a = f(T)$, $c = f(T)$ и $V = f(T)$ аппроксимировались полиномами первой степени. Нелинейная зависимость $a = f(T)$ аппроксимировалась полиномом восьмой степени, а участок кривой $V = f(T)$ 80–255 K — полиномом третьей степени. Коэффициенты

Сглаженные значения теплоемкости и изменения термодинамических функций KLN

T, К	$C_p(T)$	$S(T) - S(80\text{ К})$	$\Phi(T) - \Phi(80\text{ К})$	$H(T) - H(80\text{ К})$
	J/(K·mol)			J/mol
80	169.94	0.000	0.000	0.0
100	218.57	43.10	9.956	3885
120	262.88	86.86	24.70	8700
140	303.01	130.4	42.00	14 359
160	339.13	173.3	60.71	20 780
180	371.49	215.1	80.21	27 886
200	400.16	255.7	100.1	35 603
220	425.35	295.1	120.1	43 858
240	447.20	333.0	140.1	52 583
260	465.91	369.6	159.9	61 714
280	481.64	404.7	179.6	71 190
300	494.55	438.4	198.9	80 952

теплового расширения (КТР) вдоль основных кристаллографических осей α_a и α_c , а также объемный КТР α_V были получены из соотношения $\alpha_L = \Delta L / (\Delta T L)$, где $L = a, c, V$ соответствуют середине отрезка ΔT для которого определяется КТР, ΔL — изменение параметров на этом отрезке.

На рис. 1–3 (сплошные кривые) приведены температурные зависимости КТР вдоль направлений [100] и [001] $\alpha_a = f(T)$ и $\alpha_c = f(T)$, а также объемного КТР $\alpha_V = f(T)$. Из приведенных данных (рис. 1, 2) видно, что в кристалле KLN наблюдается небольшая анизотропия теплового расширения: значения КТР вдоль направления [001] во всей исследованной области температур несколько больше, чем в направлении [100]. На кривой $\alpha_a = f(T)$ в области температуры ~ 210 К наблюдается максимум, в то время как в остальных

областях температур значения КТР α_a не превышают величины $0.05 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. Зависимость $\alpha_c = f(T)$ (рис. 2) имеет несколько другой характер. При $T \approx 140$ К на кривой $\alpha_c = f(T)$ наблюдается скачок КТР, а при температурах выше и ниже 140 К значения КТР постоянны. Значения объемного КТР α_V с ростом температуры увеличиваются, при $T \approx 225$ К происходит резкое уменьшение, а при дальнейшем росте температуры α не изменяется (рис. 3).

На рис. 4 приведены экспериментальные значения теплоемкости исследуемого кристалла в зависимости от температуры в области 80–320 К. Видно, что теплоемкость C_p кристалла KLN с ростом температуры плавно увеличивается, однако насыщения не достигается. На основе полученных экспериментальных данных из сглаженной кривой $C_p(T)$ методом численного интегрирования рассчитаны изменения термодинамических функций кристалла KLN: энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные по ним изменения термодинамических функций приведены в таблице.

Таким образом, в широкой области температур определены величины КТР вдоль основных кристаллографических осей, теплоемкости и изменения термодинамических функций кристалла KLN, что представляет значительный интерес в случае применения этих кристаллов на практике в качестве нелинейно-оптических, электрооптических или пьезоэлектрических элементов в условиях температур ниже комнатной.

Список литературы

- [1] S.C. Abrahams, P.B. Jamison, J.L. Bernstein. J. Chem. Phys. **54**, 2355 (1971).
- [2] Lian Li, T.C. Chong, X.W. Xu, H. Kumagai, M. Hirano. J. Cryst. Growth **211**, 281 (2000).

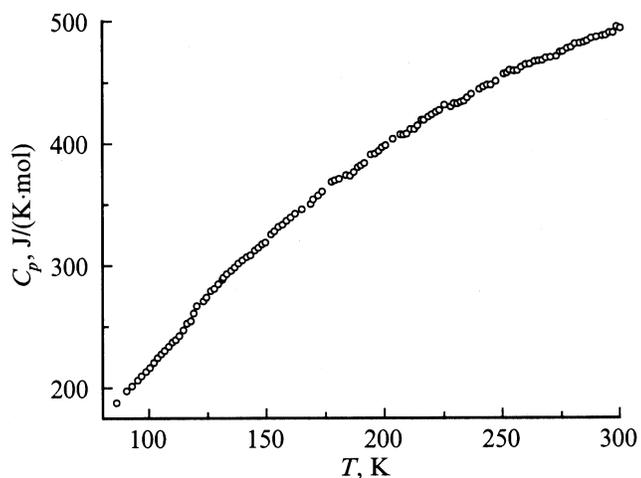


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости кристалла KLN.