

# Теплофизические параметры кристалла LBO

С.Г.Гречин, А.В.Зуев, А.Е.Кох, Н.В.Моисеев, П.А.Попов, А.А.Сидоров, А.С.Фокин

*Представлены результаты измерений теплофизических параметров (температурных коэффициентов линейного расширения, теплопроводности и теплоемкости) кристалла трибората лития (LBO), проведено сравнение с ранее опубликованными данными.*

**Ключевые слова:** кристалл LBO, температурные коэффициенты линейного расширения, теплопроводность, теплоемкость.

## 1. Введение

Кристалл трибората лития ( $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , LBO) находит широкое применение в различных задачах нелинейной оптики благодаря хорошему сочетанию физических свойств – большие диапазоны прозрачности и коэффициент эффективной нелинейности, большие угловая, спектральная и температурная ширины синхронизма, высокая лучевая прочность и др. Использование полупроводниковой накачки твердотельных лазеров позволило получить источники с высокими плотностями средней мощности излучения. Успехи последних лет по выращиванию широкоапертурных кристаллов LBO делают возможным применение их для преобразования частоты в высокоэнергетических лазерах. В связи с этим становится актуальной задача создания нелинейно-оптических устройств, обеспечивающих преобразование частоты излучения лазеров с высокими энергиями и средней мощностью, для решения которой необходимы данные о теплофизических свойствах кристалла.

В целом, свойства кристалла LBO (и прежде всего оптические) достаточно хорошо исследованы, и результаты расчетов углов синхронизма, спектральных и угловых перестроечных характеристик хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Приведенные в работе [1] результаты первых измерений температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) показали, что для кристалла LBO характерны большие значения этих коэффициентов и их анизотропия; значения ТКЛР положительны вдоль осей  $x$  и  $z$  и отрицательны вдоль оси  $y$ . В традиционных задачах преобразова-

ния частоты эффективность процесса определяется разностью волновых векторов, и температурные коэффициенты расширения не оказывают прямого влияния на протекающий процесс. Однако в случае наиболее общей ориентации среза кристалла анизотропия ТКЛР приводит к термодинамическим изменениям граней, которые при различных способах крепления кристалла способны изменить все ширины синхронизма (угловые, спектральную и температурную) [2].

В кристалле LBO были реализованы не критичные по температуре генерация третьей гармоники  $\text{Nd}^{3+}$ -лазеров [3] и двулучепреломление [4]. При выполнении измерений авторами [3] и [4] обнаружено существенное отличие экспериментальных данных от результатов расчетов термодинамических изменений, что обусловлено неточными данными о значениях ТКЛР кристалла LBO, опубликованными в различных работах. Поэтому встает вопрос о проведении независимых измерений температурных коэффициентов, а также коэффициентов теплопроводности и теплоемкости для кристалла LBO.

## 2. Температурные коэффициенты линейного расширения кристалла LBO

Из всей группы теплофизических параметров температурным коэффициентом расширения уделялось наибольшее внимание. Первые измерения ТКЛР [1], выполненные в 1990 г., были основаны на измерении изменения дифракции рентгеновских лучей при нагревании образца кристалла, однородно обжатого в платиновом держателе. Авторы ставили задачу измерения ТКЛР в широком диапазоне температур, что требовалось для оптимизации процесса выращивания кристалла. На основании данных измерений температурных зависимостей деформации параметров решетки вдоль главных осей были найдены температурные зависимости для ТКЛР (рис.1). Для диапазона температур  $0-800^\circ\text{C}$  приведены следующие аппроксимирующие выражения [1]\*:

$$\alpha_x = (107.1 + 32.04 \times 10^{-3} T$$

С.Г.Гречин. НИИ радиоэлектронной техники МГТУ им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул, 5; e-mail: gega@bmstu.ru

А.В.Зуев, А.С.Фокин. ФГУП ГНЦ РФ «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Россия, 05005, Москва, ул. Радио, 17; e-mail: zuev.andrey@list.ru

А.Е.Кох. Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3; e-mail: kokh@mail.ru

Н.В.Моисеев, П.А.Попов, А.А.Сидоров. Брянский государственный университет им. И.Г.Петровского, Россия, 241036 Брянск, ул. Бежицкая, 14; e-mail: nvmoiseev@mail.ru

\*В этой работе данные о ТКЛР приведены в кристаллооптической системе координат (с учетом связи для систем координат  $acb \rightarrow xyz$  в кристалле LBO).

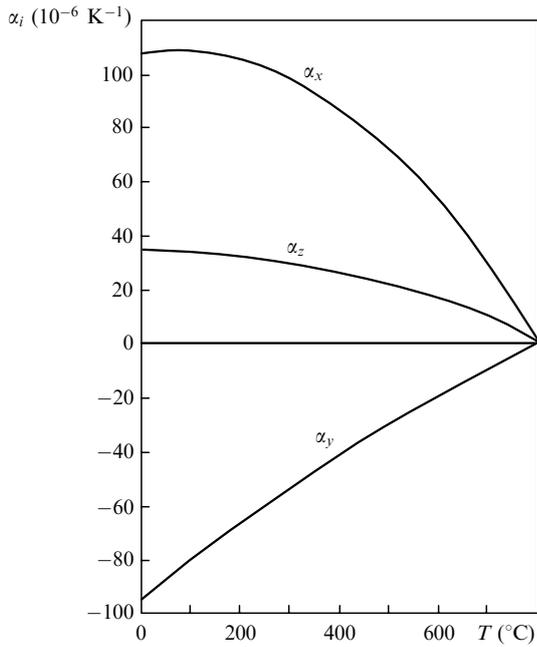


Рис.1. Результаты измерений ТКЛР в диапазоне температур 0–800 °С [1].

$$-206.3 \times 10^{-6} T^2) \times 10^{-6} (\text{K}^{-1}), \quad (1)$$

$$\alpha_y = -(95.35 + 148.1 \times 10^{-3} T + 38.49 \times 10^{-6} T^2) \times 10^{-6} (\text{K}^{-1}), \quad (2)$$

$$\alpha_z = (33.74 + 0.34 \times 10^{-3} T - 50.67 \times 10^{-6} T^2) \times 10^{-6} (\text{K}^{-1}). \quad (3)$$

Отличительной особенностью полученных результатов является то, что все ТКЛР с ростом температуры монотонно стремятся к нулю и в области 800 °С достигают нулевого значения. При температуре  $T = 0^\circ\text{C}$  коэффициенты таковы:  $\alpha_x = 107.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_y = -95.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_z = 33.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  (табл.1). Практически такие же значения приводятся в справочной информации Fujian Institute (China), Cleveland Crystals (USA) и других организаций:  $\alpha_x = 108.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_y = -88 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_z = 33.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ .

В работе [5] были использованы данные [1] о деформациях кристалла вдоль осей  $x$  и  $z$  и сделана более точная аппроксимация экспериментальных данных для температурного изменения параметров решетки, что позволило получить следующие температурные зависимости ТКЛР:

$$\alpha_x = (62.6 + 332.12 \times 10^{-3} T - 584.49 \times 10^{-6} T^2) \times 10^{-6} (\text{K}^{-1}), \quad (4)$$

Табл.1. Значения ТКЛР кристалла LBO.

$T(\Delta T)$ (°C)	$\alpha_x$ ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	$\alpha_y$ ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	$\alpha_z$ ( $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	Литература
0	107.1	-95.4	33.7	[1]
0	62.6	-	29.86	[5]
25–150	66.4	-52.8	27.3	[6]
25–600	65.77	-62.51	29.08	[7]
25–783	57.96	-47.72	28.42	[7]
25–250	86.355	-64.477	34.741	[8]
20–530	101	-71	31	[9]
0	51.5	-43.5	22.6	Настоящая работа

$$\alpha_z = (29.859 + 28.308 \times 10^{-3} T - 88.008 \times 10^{-6} T^2) \times 10^{-6} (\text{K}^{-1}). \quad (5)$$

Значения ТКЛР при  $T = 0^\circ\text{C}$ , полученные в работе [5], приведены в табл.1. Эти данные были использованы при обработке измерений температурного изменения оптического пути и определения температурных производных показателей преломления. Получено хорошее согласие с экспериментально измеренными перестроечными по температуре характеристиками для различных процессов преобразования частоты.

Вслед за [5] была опубликована работа [6], в которой авторы для измерения температурных коэффициентов расширения использовали dilatometer. Хотя измерения проводились в диапазоне температур 20–500 °С и были приведены графики температурной зависимости для деформации кристалла (погрешность не более 3%), авторы ограничились приведением средних значений ТКЛР для диапазона температур 25–150 °С (табл.1). В работе [7] ТКЛР измерялись по дифракции рентгеновских лучей для образца размером 100 мкм в диапазоне температур 25–783 °С (данные приведены для двух температурных диапазонов, см. табл.1).

В работе [8] с использованием dilatometer измерялись ТКЛР для кристалла, который авторы определили как  $\text{Li}_2\text{O}(\text{B}_2\text{O}_3)_3$  (ЛОВО), структурно полностью эквивалентного кристаллу LBO. Полученные значения ТКЛР для диапазона 20–250 °С также приведены в табл.1. Там же указаны значения ТКЛР в диапазоне температур 20–530 °С, полученные при измерениях по дифракции рентгеновского излучения [9].

Сравнение результатов измерений ТКЛР, выполненных по разным методикам, показывает, что коэффициенты различаются в два и более раз. Этим и была обусловлена необходимость проведения независимых измерений.

### 3. Измерения температурных коэффициентов линейного расширения

В настоящей работе измерения ТКЛР кристалла LBO выполнялись двумя методиками – по изменению размеров образца на низкотемпературном dilatometer DIL-402 (ВИАМ) и температурному изменению положения дифракционного максимума рентгеновского излучения (Брянский государственный университет). Исследовались образцы кристаллов LBO, выращенные в Институте геологии и минералогии СО РАН с использованием метода изменения симметрии и вращения теплового поля [10] и характеризующиеся высоким оптическим качеством и весьма низким оптическим поглощением ( $\sim 10 \text{ ppm/cm}$  на длине волны 1064 нм).

Измерения в диапазоне температур 143–473 К проводились на dilatometer DIL-402 с криостатом. До выполнения эксперимента производилась калибровка установки по стандартным образцам корунда и кварца, скорость нагревания которых составила 60 К/ч. Образцы имели форму куба со стороной 10 мм, их грани были ориентированы перпендикулярно главным осям кристалла с погрешностью  $\pm 30'$ .

Для измерений в диапазоне температур 55–305 К применялся модернизированный рентгеновский аппарат ДРОН-3 вместе со специальной низкотемпературной камерой [11]. Съемка брэгговских рефлексов от кристал-

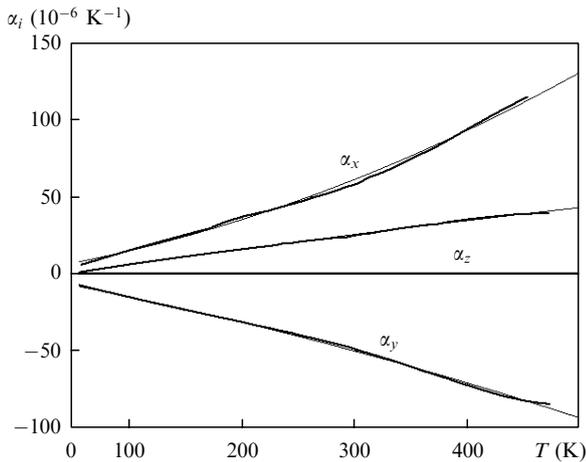


Рис.2. Зависимости ТКЛР кристалла LBO в диапазоне температур 50–480 К.

логографических плоскостей (001) велась в  $\alpha$ -линии излучения  $\text{Co}$  ( $\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$ ), от плоскостей (010) и (100) – в  $\beta$ -линии излучения  $\text{Co}$  ( $\lambda = 1.62075 \text{ \AA}$ ) со средним шагом по температуре около 3 К. Дифракционные максимумы для плоскостей (001), (010) и (100) находились на углах  $2\theta \approx 152^\circ$ ,  $2\theta \approx 140^\circ$  и  $2\theta \approx 148^\circ$  соответственно. Погрешность определения рассчитанного из уравнения Вульфа – Брэгга межплоскостного расстояния не превышала  $\pm 6 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ . Образцы кристалла LBO имели размеры  $4 \times 12.5 \times 1.5 \text{ мм}$ , скорость их нагрева была 60 К/ч.

Проведенные по разным методикам измерения хорошо согласуются между собой как по характеру полученной температурной зависимости ТКЛР, так и по их значениям. Результаты измерений ТКЛР в диапазоне температур 55–473 К приведены на рис.2. Важным отличием этих результатов от результатов [1] (см. рис.1) является рост значений всех температурных коэффициентов расширения по модулю с увеличением температуры.

При температуре  $T = 0$  получены следующие значения коэффициентов:  $\alpha_x = 51.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_y = -43.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_z = 22.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , которые в целом согласуются с результатами [5–7], но существенно отличаются от результатов [1], [8] и [9]. При температурах от  $-223$  до  $250^\circ\text{C}$  аппроксимация температурных зависимостей ТКЛР дает (ошибка аппроксимации не более 2%)\*

$$\alpha_x = (53.64 + 0.273T + 2.88 \times 10^{-4}T^2) \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}, \quad (6)$$

$$\alpha_y = -(44.87 + 0.191T + 1.02 \times 10^{-4}T^2) \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}, \quad (7)$$

$$\alpha_z = (23.04 + 0.094T - 0.26 \times 10^{-4}T^2) \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}. \quad (8)$$

Для практического использования более удобна аппроксимация при температурах от  $-20$  до  $230^\circ\text{C}$  (ошибка аппроксимации не более 0.2%):

$$\alpha_x = (51.37 + 0.258T + 5.51 \times 10^{-4}T^2) \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}, \quad (9)$$

$$\alpha_y = -(43.256 + 0.2317T - 0.85 \times 10^{-4}T^2) \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}, \quad (10)$$

$$\alpha_z = (22.465 + 0.112T - 1.17 \times 10^{-4}T^2) \times 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}. \quad (11)$$

\*Здесь и далее все аппроксимирующие выражения приводятся для температуры в единицах Цельсия.

#### 4. Измерения коэффициентов теплопроводности

Теплопроводность кристалла и ее температурная зависимость  $k(T)$  являются характеристиками, в значительной мере и сложным образом определяемыми структурными особенностями материала. Поэтому априорные предсказания зависимости  $k(T)$  являются ненадежными, и решающее значение имеют экспериментальные исследования. В работе [12] по результатам измерений приводится среднее значение коэффициента теплопроводности  $3.5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Измеренные в [13] коэффициенты теплопроводности при комнатной температуре равны  $3.03 \pm 0.05 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  вдоль оси  $z$  и  $3.97 \pm 0.05 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  перпендикулярно ей (вдоль оси  $x$  или  $y$  – точно не было определено). На сайтах различных организаций приводится, как правило, значение  $3.5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  без указания кристаллографического направления и температуры кристалла.

В настоящей работе измерения коэффициента теплопроводности проводились в Брянском государственном университете методом стационарного продольного теплового потока в диапазоне температур 50–300 К. Использовались образцы кристалла LBO с размерами  $4 \times 4 \times 40 \text{ мм}$ , грани которых были ориентированы вдоль главных осей кристалла (с погрешностью не более  $30'$ ). Аппаратура и методика измерений описаны в [14], погрешность определения коэффициента теплопроводности не превышала 5%. Результаты измерений  $k(T)$  трех оптически однородных образцов с ориентацией длинных осей вдоль кристаллографических осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  приведены на рис.3 (кривые 3, 2 и 1 соответственно). При  $T = 50 \text{ К}$  коэффициент  $k(T)$  вдоль оси  $z$  имеет наименьшее значение. В области  $T > 100 \text{ К}$ , напротив, наблюдается обычное для подобного рода кристаллов соответствие большего значения теплопроводности наивысшему порядку оси симметрии кристаллической решетки.

При  $T = 300 \text{ К}$  значения  $k$  для осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  составили  $3.49 \pm 0.17$ ,  $4.10 \pm 0.20$  и  $5.20 \pm 0.26 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  соответственно. Аппроксимации зависимостей 1–3 на рис.3 при температурах от  $-60$  до  $27^\circ\text{C}$  имеют следующий вид (ошибка аппроксимации не более 0.5%):

$$k_x = 1.9843 \frac{273.15 + T}{143.53 + T} \text{ (Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}, \quad (12)$$

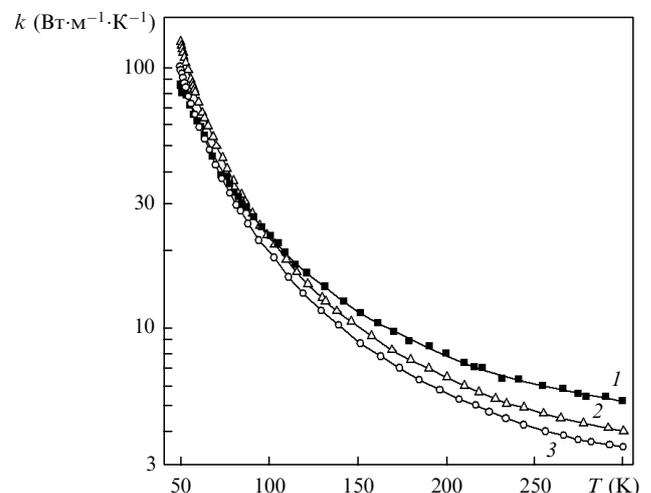


Рис.3. Зависимости коэффициента теплопроводности кристалла LBO в диапазоне температур 50–300 К.

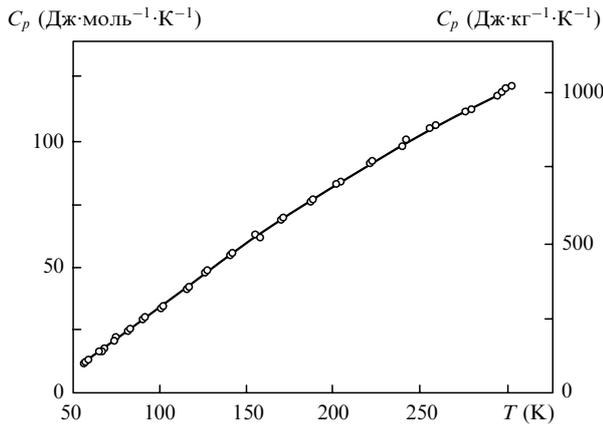


Рис.4. Зависимость теплоемкости кристалла LBO в диапазоне температур 50–300 К.

$$k_y = 2.3964 \frac{273.15 + T}{148.301 + T} \text{ (Вт·м}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)}, \quad (13)$$

$$k_z = 3.1166 \frac{273.15 + T}{151.8787 + T} \text{ (Вт·м}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)}. \quad (14)$$

Сильная температурная зависимость  $k(T)$  исследованных образцов определяется чистотой их химического состава и отсутствием в них существенного количества точечных структурных дефектов. Исследование теплопроводности двух ориентированных вдоль оси  $y$  образцов с различной степенью проявления так называемых полос роста не выявило их существенных отличий от характеристик эталонного кристалла. Это же относится и к образцу, содержащему поперечно расположенную относительно оси  $x$  образца малоугловую границу. Во всех случаях соответствующие различия не превосходили пределов воспроизводимости результатов  $\pm 3\%$ , определяющих возможности сравнения образцов на применяемой экспериментальной установке.

## 5. Измерение теплоемкости

Известны экспериментальная [15] и расчетная [16] работы по определению теплоемкости кристалла LBO. В соответствии с данными [15] в области температур 80–300 К теплоемкость монотонно возрастает от 24.74 до 121.63 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Рассчитанная в диапазоне температур 0–600 К теплоемкость LBO [16] хорошо согласуется с экспериментальными результатами [15].

В настоящей работе для измерений теплоемкости  $C_p(T)$  использовались исследованные на теплопроводность образцы кристалла LBO после их дробления. Измерения проводились в Брянском государственном университете методом адиабатической калориметрии со ступенчатым вводом тепла. Методика измерений  $C_p(T)$  описана в [17]. Погрешность определения теплоемкости не превышала 1% в температурном интервале 56–302 К. Полученные результаты измерений теплоемкости (рис.4) практически не отличаются от данных [15] в пересекающихся температурных интервалах. При температурах от  $-217^\circ\text{C}$  до  $27^\circ\text{C}$  аппроксимирующее приведенную на рис.4 зависимость выражение имеет следующий вид:

$$C_p = 950.02 + 3.153T - 0.00351T^2 \text{ (Дж·кг}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)}. \quad (15)$$

Изменение  $C_p(T)$  составило от 105 Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> ( $T = -217^\circ\text{C}$ ) до 1022 Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> ( $T = 29.3^\circ\text{C}$ ), или от 12.5 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> ( $T = 56.5\text{ K}$ ) до 123 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> ( $T = 302.4\text{ K}$ ). При температуре  $T = 0^\circ\text{C}$  величина  $C_p = 950$  Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

## 6. Заключение

Представлены известные из литературы и полученные в настоящей работе результаты измерений температурных коэффициентов линейного расширения, коэффициентов теплопроводности и теплоемкости для кристалла LBO в широком диапазоне температур. Измерения ТКЛР, для которых приводимые ранее значения сильно различались, выполнены в данной работе по двум различным методикам, и приведены аппроксимирующие выражения. Показано, что с ростом температуры значения всех ТКЛР по модулю увеличиваются, что качественно отличается от ранее полученных результатов. Представлены результаты измерений для коэффициентов теплопроводности и теплоемкости кристалла. При температуре  $T = 0^\circ\text{C}$  для ТКЛР получены следующие значения:  $\alpha_x = 51.5 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_y = -43.5 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_z = 22.6 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ . При  $T = 27^\circ\text{C}$  коэффициенты теплопроводности вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  составили соответственно  $3.49 \pm 0.17\text{ Вт·м}^{-1}\text{·К}^{-1}$ ,  $4.00 \pm 0.20\text{ Вт·м}^{-1}\text{·К}^{-1}$  и  $5.20 \pm 0.26\text{ Вт·м}^{-1}\text{·К}^{-1}$ . Теплоемкость  $C_p(T)$  изменяется от 105 Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> при  $T = -217^\circ\text{C}$  до 1022 Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> при  $T = 29.3^\circ\text{C}$ , при температуре  $T = 0^\circ\text{C}$  величина  $C_p = 950$  Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Поскольку измерения для температурных производных показателей преломления проводились, как правило, с учетом ранее опубликованных данных для ТКЛР, необходимо проведение их более точных измерений.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 09-02-12261-офи\_м.

1. Lin W., Dai G., Huang Q., Zhen A., Liang J. *J. Phys. D*, **23**, 1073 (1990)
2. Гречин С. Г., Дмитриев В. Г., Дьяков В. А., Прялкин В. И. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **66**, 1103 (2002).
3. Гречин С.Г., Дмитриев В.Г., Дьяков В.А., Прялкин В.И. *Квантовая электроника*, **34**, 565 (2004).
4. Гречин С.Г., Дмитриев В.Г., Дьяков В.А., Прялкин В.И. *Квантовая электроника*, **30**, 285 (2000).
5. Tang Y., Cui Y., Dunn M.H. *J. Opt. Soc. Am.*, **12**, 638 (1995).
6. Guo R., Markgraf S.A., Furukawa Y., Sato M., Bhalla A.S. *J. Appl. Phys.*, **78**, 7234 (1995).
7. M.D.Mathews, A.K.Tyagi, P.N.Moorthy. *Thermochim. Acta*, **319**, 113 (1998).
8. Xia H.R., Dong S.M., Lu Q.M., Ma C.Q., Liu W.L., Li L.X., Yang Z.H. *J. Raman Spectrosc.*, **35**, 148 (2004).
9. Shepelev Yu.F., Bubnova R.S., Filatov S.K., Sennova N.A., Pilneva N.A. *J. Solid State Chem.*, **178**, 2987 (2005).
10. Kokh A., Kononova N., Mennerat G., et al. *J. Crystal Growth*, **312**, 1774 (2010).
11. Сидоров А.А. *Автореф. канд. дисс.* (Брянск, Брянский ГПИ, 1978).
12. Beasley J.D. *Appl. Opt.*, **33**, 1000 (1994).
13. Анцыгин В.Д. *Автометрия*, № 1, 2 (1998).
14. Sirota N.N., Popov P.A., Ivanov I.A. *Cryst. Res. Technol.*, **27**, 535 (1992).
15. Шелег А.У., Декола Т.И., Теханович Н.П., Лугинец А.М. *ФТТ*, **39**, 624 (1997).
16. Maslyuk V.V., Bredow T., Pfnur H. *Europ. Phys. J. B*, **42**, 461 (2004).
17. Сирота Н.Н., Антюхов А.М., Новиков В.В., Федоров В.А. *ДАН СССР*, **259**, 362 (1981).