

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМАТА ЦИНКА

© 2024 г. А. Е. Мусихин^{а, *}, Е. Ф. Миллер^а, Н. В. Гельфонд^а, В. Н. Шлегель^а

^аИнститут неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: musikhin@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 07.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Получена теплоемкость вольфрамата цинка методом релаксационной калориметрии в интервале ~2.6–40 К. Выполнена экстраполяция теплоемкости к нулю температур и определена характеристическая температура Дебая при нуле. Сделана оценка представленных в литературе экспериментальных данных по теплоемкости. Получены уточненные значения термодинамических функций в интервале 0–301 К.

Ключевые слова: релаксационная калориметрия, теплоемкость, термодинамические функции, температура Дебая, криогенные сцинтилляторы, вольфрамат цинка

DOI: 10.31857/S0044453724090062, EDN: OOEDHY

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты и вольфраматы двухвалентных катионов являются перспективными материалами для использования в экспериментах по регистрации редких событий, включая поиск темной материи и обнаружение безнейтринного двойного бета-распада, а также для использования в качестве элементов лазеров, различных датчиков и сенсоров. Для их применения, особенно в качестве криогенных сцинтилляционных болометров, необходима возможность получения монокристаллов большого размера с высоким химическим и оптическим качеством, которые должны обладать низким собственным радиофоном и высоким энергетическим разрешением для обеспечения хорошей селективности при разделении сигналов. Это и обуславливает широкий интерес научного сообщества к этим объектам. Однако теплоемкость этих объектов, особенно в области низких температур, зачастую исследована не полностью, а значения термодинамических функций при стандартных температурах требует уточнения.

Исследуемый в данной работе вольфрамат цинка, $ZnWO_4$, соответствует описанным выше требованиям и является как лазерным, так и сцинтилляционным материалом и перспективным криогенным болометром [1–5]. Его дополнительными преимуществами являются негигроскопичность, тепловая и радиационная стабильность. Структура $ZnWO_4$ изучена [6–8], кристалл имеет моноклинную сингонию и относится к пространственной

группе вольфрамита (P2/c). Температура плавления составляет 1474 К [9]. В литературе представлены экспериментальные данные по теплоемкости в интервале 5–550 К [10,11] и 81–301 К [12], а также приращение энтальпии в высокотемпературном интервале до 1200 К [13]. Представленные в литературе данные имеют нетипичное поведение вблизи нуля и не согласуются друг с другом в рамках экспериментальной неопределенности. Это продиктовало необходимость повторного измерения данных вблизи нуля для подтверждения надежности литературных данных и уточнения термодинамических данных при стандартной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец

Монокристалл вольфрамата цинка высокого качества без оптических дефектов был выращен по методу Чохральского в условиях низких тепловых градиентов (LTG Cz). В рамках метода градиенты температуры в расплаве ограничиваются на уровне не более $\sim 1 \text{ К см}^{-1}$, коэффициент использования шихты достигает $\sim 95\%$, а выращенные кристаллы имеют высочайшее качество.

Экспериментальная теплоемкость

Теплоемкость вольфрамата цинка была измерена релаксационным методом на комплексе автоматизированных измерений физических свойств

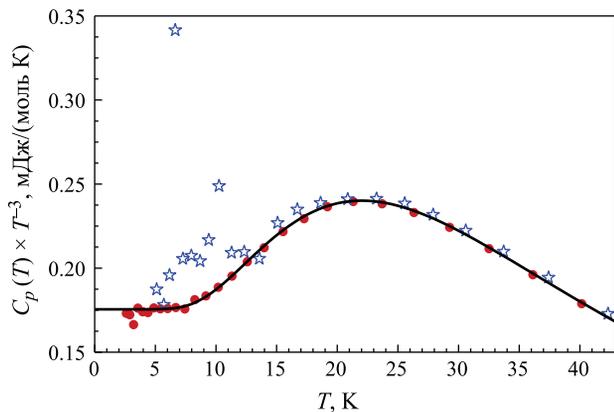


Рис. 1. Экспериментальные данные о теплоемкости ZnWO_4 : кружки – данные настоящей работы; звездочки – данные [11]; сплошная кривая – сглаженное описание экспериментальных данных.

материалов PPMS-9+Evercool II (Quantum Design, США) в Ресурсном центре “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники” Научного парка СПбГУ. Из выращенного монокристалла ZnWO_4 был изготовлен образец в форме прямоугольного параллелепипеда с основанием 2.0×2.0 мм и массой 46.16 мг. Экспериментальная теплоемкость образца измерялась как в режиме нагрева образца, так и в режиме охлаждения. Каждая серия составляла 27 точек интервала ~ 2.6 –40 К, разбиение по оси температур осуществлялось в логарифмическом масштабе. Используемая молярная масса вычислена из формулы ZnWO_4 как 313.22 г моль $^{-1}$. Относительная неопределенность измерений теплоемкости составляет $\sim 2.0\%$ или менее, и величина ее зависит от диапазона температур, в которых проводятся измерения [14]. Неопределенность по температуре составляет 0.5%. Результаты измерений приведены на рис. 1 совместно с литературными данными [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экстраполяция теплоемкости к нулю температур

Для вычисления интегральных термодинамических функций при стандартной температуре была сделана экстраполяция полученных данных по теплоемкости к нулю и получено сглаживание экспериментальной кривой $C_p(T)$. При этом мы полагали, что ниже 2.6 К теплоемкость ZnWO_4 не имеет аномальных вкладов.

Из рис. 1 видно, что теплоемкость, деленная на куб температуры, выходит на “полочку”, что значит, что экспериментальные точки теплоемкости вблизи нуля (ниже 8 К) принадлежат области

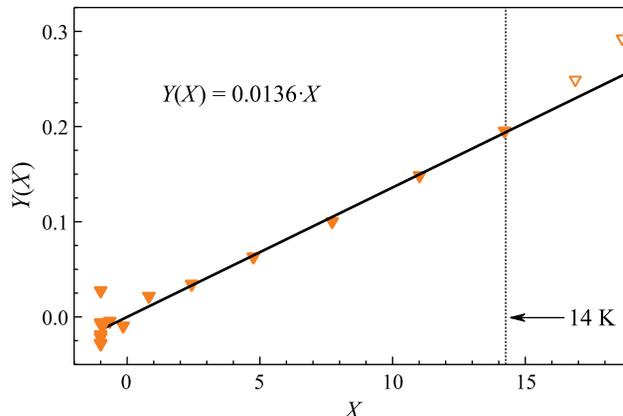


Рис. 2. Теплоемкость ZnWO_4 в координатах $Y(X)$: треугольники – экспериментальные значения; прямая линия – описание экспериментальных точек уравнением $Y(X) = 0.0136 \cdot X$, область справедливости которого лежит в интервале 0–14 К.

справедливости закона Дебая. Однако эта область характеризуется повышенным экспериментальным разбросом, что делает решение неустойчивым при варьировании начальной и конечной точек. Чтобы расширить экспериментальный интервал, на основе которого будет выполнена экстраполяция теплоемкости, была использована комбинация теплоемкостей модели Дебая $C_D(T, \theta_D)$ и Эйнштейна $C_E(T, \theta_E)$ [15, 16]:

$$\frac{C_p(T)}{3Rn} = (1 - \eta) \cdot C_D(T, \theta_D) + \eta \cdot C_E(T, \theta_E). \quad (1)$$

Путем замены переменных:

$$Y(\theta_D) = \frac{C_p}{C_D} - 1 \quad \text{и} \quad X(\theta_D, \theta_E) = \frac{C_E}{C_D} - 1$$

уравнение (1) может быть преобразовано к линейному виду:

$$Y(\theta_D) = \eta X(\theta_D, \theta_E) \quad (2)$$

Такая процедура делает решение более устойчивым, тем самым повышает достоверность поиска параметров, а также дает асимптотически верное описание вблизи нуля.

Область справедливости (1) определена как 0–14 К, наилучшее описание экспериментальных данных было достигнуто при значениях параметров $\theta_D = 403.1$ К, $\theta_E = 95.9$ К и $\eta = 0.0136$. При этом предполагалось, что ниже 2.6 К теплоемкость ZnWO_4 не имеет аномальных вкладов. Результат приведен на рис. 2 в специальных координатах $Y(X)$, относительное отклонение экспериментальных точек приведено на рис. 3 (треугольники). Экспериментальная точка #3 при 3.21 К статистически

значимо отклоняется (4.21%), поэтому она была исключена из рассмотрения при расчете. Соответствующее значение характеристической температуры Дебая при нуле $\Theta_D(0)$ для ZnWO_4 составило 405 К.

Описание теплоемкости в интервале 0–40 К

Для описания экспериментальной теплоемкости использован подход, когда теплоемкость представляется в виде теплоемкости модели Дебая и суммы теплоемкостей модели Эйнштейна. При этом из $3n$ колебательных мод три акустические моды описываются теплоемкостью Дебая $C_D(T, \theta_D)$ с характеристической частотой θ_D , а остальные моды являются оптическими и описываются теплоемкостями Эйнштейна $C_E(T, \theta_E)$ с соответствующей характеристической частотой θ_E . Величина n отражает количество атомов в молекуле и равна 6. Учитывая, что экспериментальная теплоемкость содержит ангармонический вклад, сумма колебательных мод, соответствующих теплоемкостям Эйнштейна не будет ограничиваться условием $3(n - 1)$. В итоге уравнение для описания теплоемкости имеет вид:

$$\frac{C_p(T)}{3Rn} = \frac{1}{n} C_D(T, \theta_D) + \sum_{i=1}^I a_i C_{E,i}(T, \theta_{E,i}). \quad (3)$$

Здесь коэффициент при теплоемкости Дебая равен $1/6$, а параметр $\theta_D = 222.9$ К соответствует найденной ранее характеристической температуре Дебая при нуле $\Theta_D(0) = 405$ К. Далее вклад теплоемкости Дебая вычитается из общей экспериментальной теплоемкости, и результат описывается набором теплоемкостей Эйнштейна $C_{E,i}(T)$. Нахождение параметров $\theta_{E,i}$ и a_i уравнения (3) осуществлялось для $i = 1, 2, 3$ ($I = 3$) исходя из минимума суммы квадратов отклонений, при этом значение первой характеристической частоты Эйнштейна $\theta_{E,1} = 95.9$ К определено ранее при экстраполяции теплоемкости к нулю и не варьировалось. Наилучший результат был достигнут при значениях параметров $\theta_{E,2} = 149$ К, $\theta_{E,3} = 314$ К и $a_1 = 0.01204$, $a_2 = 0.0356$, $a_3 = 0.2473$. Полученная функция теплоемкости приведена на рис. 1 в координатах C/T^3 от T (сплошная кривая). Относительные отклонения полученного описания от экспериментальных точек приведены на рис. 3 (кружки), относительное среднеквадратичное отклонение от экспериментальных данных составляет 1.0% в интервале 2.6–11 К и 0.17% в интервале 11–40 К.

Обзор литературных данных по теплоемкости

Проведено сравнение полученных нами результатов с представленными в литературе. Данные [11] систематически отклоняются от наших данных

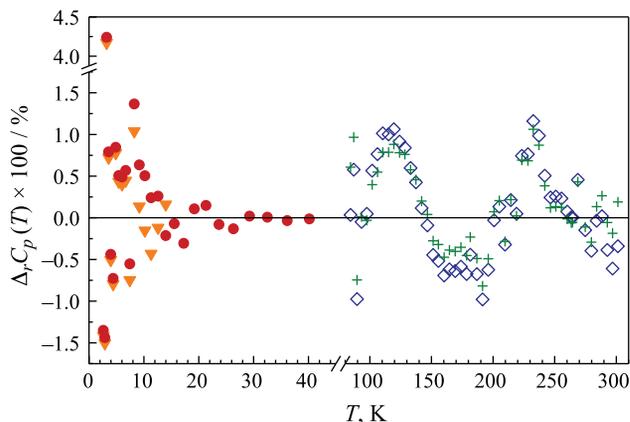


Рис. 3. Относительное отклонение экспериментальных значений от сглаженной теплоемкости (нулевая ордината) для ZnWO_4 : треугольники – описание уравнением (1) в интервале 2.6–14 К; кружки и ромбы – описание уравнением (3) данных настоящей работы в интервале 2.6–40 К и данных [12] при 81–301 К соответственно, плюсы – сглаженное описание экспериментальной теплоемкости полиномом по данным [12]. Экспериментальная точка #3 при 3.21 К статистически значимо отклоняется (треугольник и кружок, 4.2%), она была исключена из рассмотрения при нахождении сглаженного описания.

в большую сторону и эти отклонения составляют от 0.6 до 3.6% с аномальными выбросами до 94%. Анализ данных [11] показал, что в них ниже 15 К присутствует аномальный вклад, это хорошо видно, например, на рис. 1 (звездочки). Принимая во внимание, что у авторов [11] были проблемы с примесью оксида цинка (в предыдущей публикации [10] был использован образец ZnWO_4 , загрязненный примесью ZnO), можно предположить, что они не достигли своей цели в очистке образца. Он все еще содержал какое-то количество примесей, в том числе оксид цинка, который в низкотемпературной области имеет аномальный вклад в теплоемкость типа Шоттки [17]. Таким образом, полученная ими теплоемкость имеет стороннюю компоненту и, как следствие, некорректно нормирована. В литературе присутствуют данные [12], полученные адиабатическим методом в интервале 81–301 К. Исследуемый в работе [12] образец высокого качества и чистоты был выращен низкограддиентным методом Чохральского. Данные [11] также систематически отклоняются от данных [12] на 6–12%, что подтверждает присутствие в этих данных сторонней компоненты теплоемкости, связанной с возможным присутствием примесей в образце. Учитывая, что приращение энтальпии до 1200 К [13] измерялось тем же коллективом авторов, что и теплоемкость [10, 11], можно ожидать аналогичных проблем с представленными данными. Из сказанного следует, что данные о теплоемкости

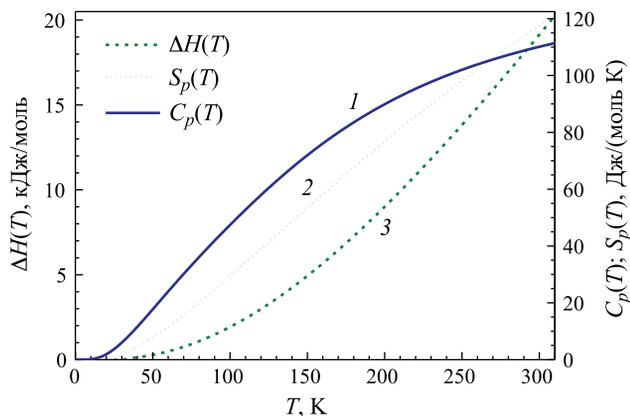


Рис. 4. Термодинамические функции ZnWO_4 в интервале 0–301 К: теплоемкость $C_p(T)$ (1), энтропия $S_p(T)$ (2) и энтальпия $\Delta H(T)$ (3).

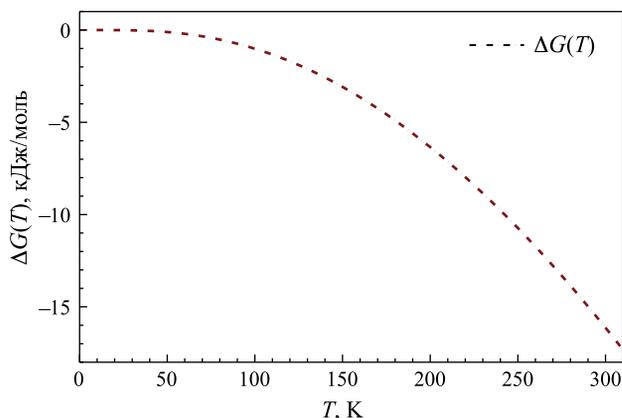


Рис. 5. Свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$ для ZnWO_4 в интервале 0–301 К.

и приращении энтальпии в интервале 300–1200 К требуют уточнения.

*Сглаженное описание теплоемкости
и термодинамические функции в интервале
0–301 К*

При совокупном рассмотрении данных настоящей работы и данных [12] в уравнение (3) добавляется еще один член с параметрами $\theta_{E,4} = 644$ К и $a_4 = 0.4357$. Таким образом, уравнение (3) с найденными параметрами является функцией, описывающей сглаженную теплоемкость ZnWO_4 в интервале 0–301 К. Относительное среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от полученного описания в интервале 81–301 К составляет 0.8%. Соответствующие относительные отклонения приведены на рис. 3 (ромбы), они повторяют характер отклонений сглаженного описания теплоемкости полиномом, приведенным в работе [12] (рис. 3, плюсы).

На основе сглаженной зависимости $C_p(T)$ в температурном интервале 0–301 К вычислены термодинамические функции вольфрамата цинка: энтропия $S_p(T)$, энтальпии $\Delta H(T)$ и свободная энергия Гиббса $\Delta G(T)$. Результаты приведены на рис. 4 и 5.

Уточненные значения термодинамических функций ZnWO_4 при стандартных условиях ($T = 298.15$ К, $p = 0.10$ МПа) составили:

$$C_p^\circ(T) = 109.9 \pm 1.0 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1},$$

$$S_p^\circ(T) = 116.9 \pm 1.3 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1},$$

$$\Delta_0^{298.15} H(T) = 18.94 \pm 0.18 \text{ кДж моль}^{-1},$$

$$\Delta_0^{298.15} G(T) = -15.92 \pm 0.20 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружено нетипичное поведение теплоемкости ниже 15 К в данных работы [11], которые были получены при измерении порошка ZnWO_4 адиабатическим методом. Для уточнения значений теплоемкости вблизи нулевых температур проведено экспериментальное исследование теплоемкости монокристаллического образца вольфрамата цинка в интервале 2.6–40 К релаксационным методом, впервые ниже 5 К. Исходя из экспериментальных данных получено описание теплоемкости ZnWO_4 в области низких температур на основе физически обоснованного уравнения и вычислена температура Дебая при нуле. Аномального поведения теплоемкости, связанного с присутствием каких-либо фазовых переходов, не обнаружено. Сопоставление с известными данными показало, что экспериментальная теплоемкость работы [11] систематически отклоняется как от полученной нами теплоемкости, так и от приведенной в работе [12]. Например, уточненное значение теплоемкости ZnWO_4 при 298.15 К составляет $109.9 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, оно совпадает с приведенным в работе [12] значением в рамках экспериментальной неопределенности и на 4.5% меньше приведенного в работе [11] значения. Эти факты позволяют сделать вывод о присутствии в теплоемкости образца [11] вклада, связанного с наличием примесных фаз, возможно, оксида цинка, примесь которого на уровне нескольких процентов могла быть не обнаружена на аналитическом оборудовании того времени. Теплоемкость ZnO имеет аномальную компоненту в области низких температур, связанную с эффектом Шоттке [16], вклад которой может дать обнаруженный эффект нетипичного поведения теплоемкости [11] вблизи нуля.

На основе совместного рассмотрения данных настоящей работы и литературных данных [12] получено сглаженное описание теплоемкости

в интервале 0–301 К. На основе этих данных вычислены термодинамические функции вольфрамата цинка: энтропия, приращение энтальпии и свободная энергия Гиббса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-79-00070.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xin Wang, Ze Fan, Haohai Yu et al.* Characterization of ZnWO₄ Raman crystal // *Optical Materials Express*. 2017. V. 7. P. 1732. <https://doi.org/10.1364/OME.7.001732>
2. *Danevich F.A., Kobychyev V.V., Nagornyyet S.S. et al.* ZnWO₄ crystals as detectors for 2β decay and dark matter experiments // *Nucl. Instr. Meth. A*. 2005. V. 544. P. 553. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.303>
3. *Kowalski Z., Kaczmarek S.M., Berkowski M. et al.* Growth and optical properties of ZnWO₄ single crystals pure and doped with Ca and Eu // *Journal of Crystal Growth*. 2016. V. 457. P. 117. <http://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.06.043>
4. *Belli P., Bernabei R., Borovlev Yu.A. et al.* New development of radiopure ZnWO₄ crystal scintillators // *Nucl. Instr. Meth. A*. 2019. V. 935. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.05.014>
5. *Belli P., Bernabei R., Borovlev Yu.A. et al.* Optical, luminescence, and scintillation properties of advanced ZnWO₄ crystal scintillators // *Nucl. Instr. Meth. A*. 2022. V. 1029. 166400. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2022.166400>
6. *Филипенко О.С., Победимская Е.А., Белов Н.В. и др.* Кристаллическая структура цинкового вольфрамата ZnWO₄ // *Кристаллография*. 1968. Т. 13. С. 163. (*Filipenko O.S., Pobedimskaya E.A., Belov N.V. et al.* Crystal structure of ZnWO₄ // *Soviet Physics – Crystallography*. 1968. V. 13. P. 127–129.)
7. *Schofield P.F., Knight K.S., Cressey G.* Neutron powder diffraction study of the scintillator material ZnWO₄ // *J. of Materials Science*. 1996. V. 31. P. 2873. <http://doi.org/10.1007/BF00355995>
8. *Trots D.M., Senyshyn A., Vasylechko L. et al.* Crystal structure of ZnWO₄ scintillator material in the range of 3–1423 K // *J. of Physics: Condensed Matter*. 2009. V. 21. P.325402. <http://doi.org/10.1088/0953-8984/21/32/325402>
9. *O'Hara S., McManus G.M.* Czochralski Growth of Low-Dislocation-Density Zinc Tungstate Crystals // *J. of Applied Physics*. 1965. V. 36. P. 1741. <https://doi.org/10.1063/1.1703120>
10. *Lyon W.G., Westrum E.F.* Heat capacities of zinc tungstate and ferrous tungstate from 5 to 550 K // *The J. of Chemical Thermodynamics*. 1974. V. 6. P. 763. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90141-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90141-4)
11. *Landee C.P., Westrum E.F.* Thermophysical measurements on transition-metal tungstates I. Heat capacity of zinc tungstate from 5 to 550 K // *The J. of Chemical Thermodynamics*. 1975. V. 7. P. 973. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(75\)90161-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(75)90161-5)
12. *Попов П.А., Скробов С.А., Матовников А.В. и др.* Теплопроводность и теплоемкость кристалла ZnWO₄ // *Физика твердого тела*, 2016, Т. 58. С. 827. (*Popov P.A., Skrobov S.A., Matovnikov A.V. et al.* Thermal conductivity and heat capacity of a ZnWO₄ crystal // *Physics of the Solid State*. 2016. V. 58. P. 853.) <https://doi.org/10.1134/S1063783416040193>
13. *Lyon W.G., Westrum E.F.* High-temperature thermal functions and the thermochemistry of zinc tungstate // *The J. of Chemical Thermodynamics*. 1974. V. 6. P. 781. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90142-6](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90142-6)
14. *Lashley J.C., Hundley M.F., Migliori A. et al.* Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system // *Cryogenics*. 2003. V. 43. P. 369. [https://doi.org/10.1016/S0011-2275\(03\)00092-4](https://doi.org/10.1016/S0011-2275(03)00092-4)
15. *Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A. et al.* Low-temperature properties of BaWO₄ based on experimental heat capacity in the range 5.7–304 K // *J. of Alloys and Compounds*. 2015. V. 639. P. 145. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.159>
16. *Musikhin A.E., Bespyatov M.A., Shlegel V.N. et al.* Low-temperature properties of BaWO₄ based on experimental heat capacity in the range 5.7–304 K // *J. of Alloys and Compounds*. 2019. V. 802. P. 235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.197>
17. *Lawless W.N., Gupta T.K.* Thermal properties of pure and varistor ZnO at low temperatures // *J. of Applied Physics*. 1986. V. 60. P. 607. <https://doi.org/10.1063/1.337455>