

УДК 536.21+546.161+661.833+546.66

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_1 - x\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$

© 2023 г. П. А. Попов¹, А. А. Зенцова¹, А. А. Круговых¹, П. П. Федоров², *

¹Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского, ул. Бежицкая, 14, Брянск, 241036 Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 25.06.2023 г.

Принята к публикации 26.06.2023 г.

Абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале температур 50–300 К измерена теплопроводность k серии монокристаллов твердого раствора $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_1 - x\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $x = 0–0.5$. Температурная зависимость теплопроводности всех исследованных образцов характерна для разупорядоченных материалов. При комнатной температуре теплопроводность твердых растворов низка и составляет $k = 1.1–1.4$ Вт/(м К).

Ключевые слова: твердый раствор, фторид натрия-иттрия, неодим, теплопроводность, температурная зависимость, концентрационная зависимость

DOI: 10.31857/S0002337X23090105, **EDN:** GZHASY

ВВЕДЕНИЕ

Фазы переменного состава $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с кубической структурой типа флюорита, образующиеся в системах $\text{NaF}-\text{RF}_3$, где R — редкоземельные элементы (РЗЭ) [1], являются основой кристаллических материалов, которые представляют интерес для фотоники как матрицы твердотельных лазеров различного диапазона спектра [2–8] и магнитооптики [9]. Кроме того, они обладают заметной фтор-ионной проводимостью [10–12]. Наличие максимумов на кривых плавления этих фаз облегчает выращивание из расплава монокристаллов высокого качества [13, 14]. Положение точки максимума в системе $\text{NaF}-\text{YF}_3$ отвечает конгруэнтно плавящемуся составу $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (60 ± 1 мол. % YF_3) [15].

В этих фазах возможны широкие изоморфные замещения катионов [11]. Предложены уравнения, связывающие параметр кубической решетки фаз $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с содержанием РЗЭ и ионными радиусами катионов [16].

Фазы $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ являются высокотемпературными. При понижении температуры они становятся термодинамически неустойчивыми и уступают место на диаграммах состояния фазам гексагональной структуры (структурный тип гагаринита) с идеализированным составом NaRF_4 . Кроме того, при понижении температуры в $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ имеют место процессы упорядочения структурных дефектов с образованием

упорядоченных флюоритоподобных фаз различной симметрии и состава. Процессы распада и упорядочения заторможены (их скорость резко уменьшается при переходе от гадолиния к лютецию), и соответствующие монокристаллы, выращенные из расплава, могут использоваться в качестве функциональных и конструкционных материалов.

Соответствующие лазерные материалы имеют аббревиатуру NYF. Использование в некоторых работах обозначения типа $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$ [2, 7] восходит к старым работам [17, 18] и не имеет физического смысла.

Как показывают предварительные данные [19, 20], эти материалы характеризуются специфическим поведением теплопроводности, которая монотонно возрастает с повышением температуры. Такое стеклоподобное поведение теплопроводности кристаллов данного семейства объясняется наличием в их структуре характерных многочисленных и разнообразных дефектов [10, 21]. Особая роль в рассеянии фононов в таких кристаллах принадлежит крупным кластерам дефектов типа R_6F_{36} (R — трехвалентные ионы, в данном случае Y^{3+} и Nd^{3+}), неупорядоченно встраиваемых во флюоритовую структуру. Кроме того, в случае твердых растворов $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_1 - x\text{R}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$ значительное различие конкурирующих ионов Y^{3+} и R^{3+} является еще одной из причин рассеяния фононов.

Целью работы является исследование влияния катионного замещения в кристаллах твердого рас-

Таблица 1. Теплопроводность твердого раствора $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $x = 0-0.5$ для различных температур

T, K	$k, \text{Вт}/(\text{м К})$							
	0	0.002	0.005	0.01	0.05	0.1	0.25	0.5
50	0.51	0.49	0.49	0.49	0.49	0.48	0.49	0.49
100	0.76	0.75	0.73	0.72	0.72	0.72	0.71	0.69
150	0.97	0.95	0.92	0.90	0.90	0.90	0.88	0.83
200	1.15	1.11	1.06	1.04	1.03	1.04	1.00	0.94
250	1.30	1.22	1.16	1.14	1.13	1.14	1.10	1.02
300	1.41	1.29	1.24	1.20	1.21	1.22	1.18	1.11

твора $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$ на температурную зависимость теплопроводности $k(T)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы твердого раствора $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_2$ с $x = 0.002-0.5$ выращены методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Стокбаргера) в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере [22]. Составы исследованных кристаллов приведены в табл. 1. Составы образцов с $x = 0, 0.25$ и 0.50 соответствуют формульным выражениям $\text{Na}_{0.38}\text{Y}_{0.62}\text{F}_{2.24}$, $\text{Na}_{0.38}(\text{Y}_{0.75}\text{Nd}_{0.25})_{0.62}\text{F}_{2.24}$ и $\text{Na}_{0.37}(\text{Y}_{0.5}\text{Nd}_{0.5})_{0.63}\text{F}_{2.26}$. Для остальных образцов составы не уточнялись.

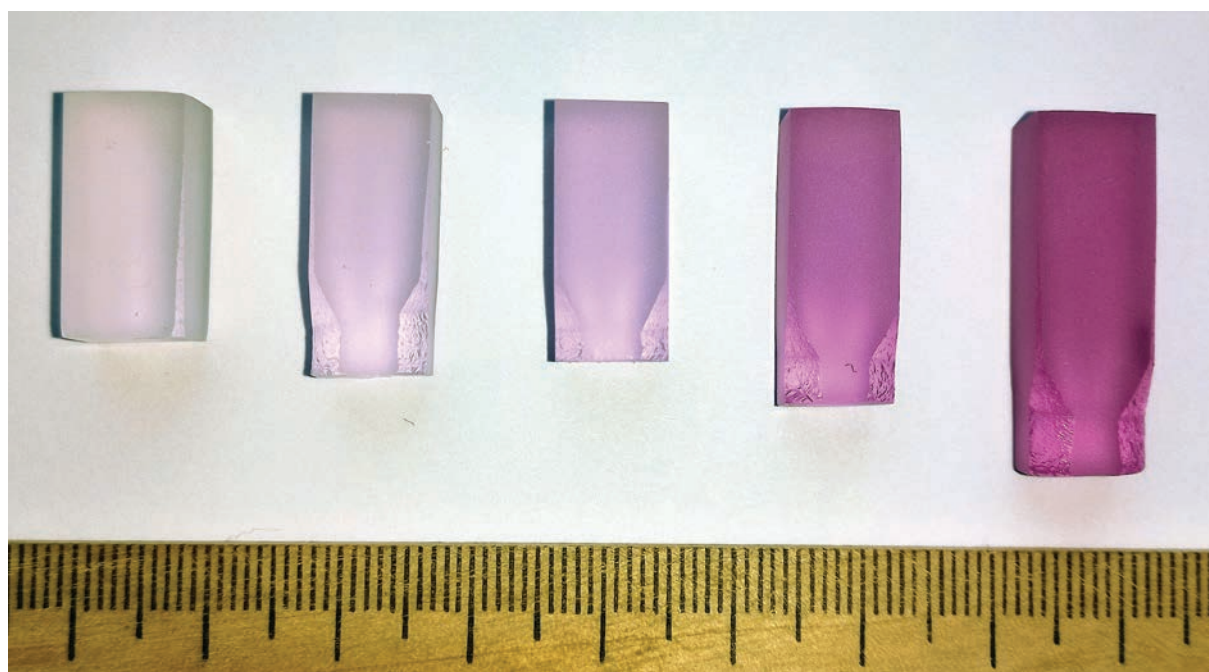
Измерение теплопроводности $k(T)$ кристаллов проводили в интервале $T = 50-300 \text{ К}$ стационарным методом продольного теплового потока. Описание

аппаратуры и методики измерений приведено в [23]. Для измерений использовали образцы в виде крупных параллелепипедов (на рис. 1 представлены фотографии пяти из восьми исследованных образцов). Погрешность определения абсолютной величины теплопроводности находилась в пределах $\pm 6\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты представлены в виде графиков температурной $k(T)$ и концентрационной $k(x)$ зависимостей на рис. 2, 3, в табл. 1 приведены численные значения теплопроводности.

В целом исследованные кристаллы характеризуются весьма низкой теплопроводностью. При 50 К теплопроводность всех содержащих Nd образцов составляет $k_{300} = 0.49 \pm 0.01 \text{ Вт}/(\text{м К})$. При

**Рис. 1.** Фотография образцов твердого раствора $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $x = 0.002, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1$ (слева направо).

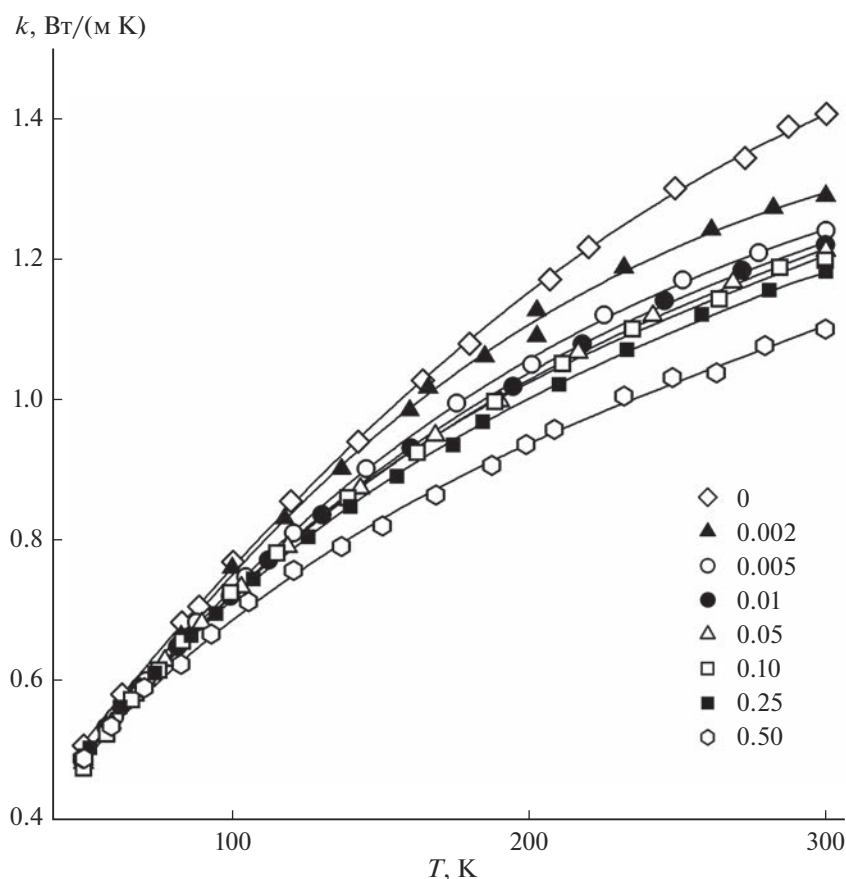


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности монокристаллов твердого раствора $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $x = 0-0.5$.

300 К измеренные величины k лежат в диапазоне 1.1–1.4 Вт/(м К). Для сравнения у кристалла флюорита $k_{300} = 10.3$ Вт/(м К) [24]. Для всех образцов теплопроводность монотонно возрастает с повышением температуры. Такое поведение присуще стеклам и не характерно для кристаллов. Для обычных кристаллов наблюдается возрастание теплопроводности с понижением температуры, которая проходит через максимум при приближении к гелиевым температурам [25].

Температурная зависимость теплопроводности стеклообразного типа реализуется также для разупорядоченных кристаллических материалов, которые характеризуются наличием дальнего порядка, но сильными флуктуациями ближнего. Для таких веществ предложен термин “антистекла” [26, 27], типичными представителями которых являются гетеровалентные твердые растворы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, где М – щелочноземельные элементы (Са, Sr, Ва), характеризующиеся наличием сложных кластеров дефектов. При образовании таких гетеровалентных твердых растворов с увеличением концентрации легирующей добавки и, соответственно, дефектности кристаллической решетки и неодно-

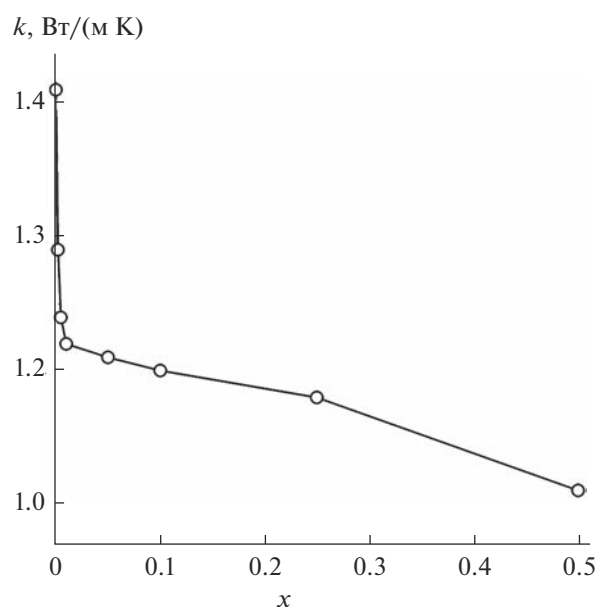


Рис. 3. Концентрационная зависимость теплопроводности твердого раствора $\text{Na}_{0.4}(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.6}\text{F}_{2.2}$ при $T = 300$ К.

родности фононного спектра наблюдаются ухудшение теплопроводности, сглаживание низкотемпературного максимума теплопроводности, при этом начиная с определенной концентрации RF_3 появляется монотонная стеклоподобная зависимость теплопроводности от температуры [28]. Детально этот процесс исследован для флюоритового твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ [29].

Низкая абсолютная величина теплопроводности кристаллов данного твердого раствора и стеклоподобный характер ее температурной зависимости соответствуют значительной разупорядоченности их структуры и свидетельствуют об интенсивном фонон-дефектном рассеянии. Как показывают структурные исследования [10, 21], в фазах $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ РЗЭ в основном собраны в кластеры типа R_6F_{36} , которые естественным путем неупорядоченно встраиваются в решетку флюорита. Образование таких же кластеров характерно и для твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ в системах фторидов кальция и стронция с фторидами РЗЭ иттриевой подгруппы [30]. Полностью упорядоченное расположение таких кластеров во флюоритовых фазах, образующихся в системах их фторидов щелочных металлов и РЗЭ, приводит к соединениям типа KY_3F_{10} , которые имеют флюоритоподобную структуру с удвоенным параметром решетки [1]. Кристаллы соответствующих фаз имеют кристаллический тип зависимости теплопроводности от температуры [20].

В исследованной температурной области экспериментальные зависимости $k(T)$ с высокой точностью аппроксимируются полиномами 3-й степени и удовлетворительно, в пределах погрешности, полиномами 2-й степени. В рамках фононной модели теплопереноса можно считать, что на фоне снизившейся вследствие интенсивного фононного рассеяния до минимальных значений средней длины свободного пробега фононов поведение коэффициента теплопроводности определяется в основном ростом с температурой теплоемкости кристалла. При $T = 50$ К результаты измерений практически неразличимы и наибольшие различия значений теплопроводности наблюдаются в области комнатной температуры. Это можно связать с различиями плотности ρ кристаллов. В рамках фононной модели теплопереноса коэффициент теплопроводности $k = C_V \nu l / 3$, где C_V — теплоемкость единицы объема, ν — средняя скорость распространения фононов (звука), l — средняя длина свободного пробега фононов [25]. При условии слабой зависимости от состава упругих характеристик и молярной теплоемкости скорость звука обратно пропорциональна $\sqrt{\rho}$, а величина C_V , связанная с молярной теплоемкостью C выражением $C_V = C \frac{\rho}{M}$, где M — молярная масса, от плотности практически не зависит. Определя-

ющая в значительной степени величину l эффективность фонон-дефектного рассеяния обычно убывает с ростом температуры [25]. Перечисленные обстоятельства делают выявленную в данном случае (при стеклоподобном характере теплопроводности) убывающую концентрационную зависимость $k(x)$ ожидаемой.

Высокая степень беспорядка в кристаллических фазах проявляется в ряде аномальных свойств [26, 27]. В частности, стеклоподобное поведение теплопроводности обычно коррелирует с высокой ионной проводимостью [26, 27, 31]. Имеющиеся данные по электропроводности фаз $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ [10–12] подтверждают это.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измеренные величины теплопроводности показывают, что по этому параметру монокристаллы данного семейства не оптимальны для использования в лазерной технике. Однако исследованные материалы можно отнести к классу термических изоляторов и они представляют интерес для создания низкотемпературных термобарьерных покрытий.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП Брянского госуниверситета им. акад. И.Г. Петровского.

Монокристаллы были выращены А.А. Быстровой в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров П.П. Системы из фторидов щелочных и редкоземельных элементов // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1792–1818.
2. Багдасаров Х.С., Каминский А.А., Соболев Б.П. Оптический квантовый генератор на основе кубических кристаллов $5\text{NaF} \cdot 9\text{YF}_3 \cdot \text{Nd}^{3+}$ // Кристаллография. 1968. Т. 13. № 5. С. 900–901.
3. Заморянская М.В., Петрова М.А., Семенова Т.С. Исследование состава и катодолюминесценции кристаллов некоторых двойных фторидов, активированных редкоземельными ионами // Неорган. материалы 1998. Т. 34. № 6. С. 752–757.
4. Иванова С.Э., Ткачук А.М., Жубер А.М., Гийо М.-Ф., Ги С. Спектроскопическое исследование активированных неодимом кристаллов двойного фторида натрия-иттрия $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2} \cdot \text{Nd}^{3+}$ // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 89. № 4. С. 587–600.
5. Karimov D.N., Kirm M., Makhov V.N., Ouyarova T.V., Vielhauer S., Zimmer G. VUV Spectroscopy of a New Fluoride System $\text{NaF}(\text{Er}, \text{Y})\text{F}_3$ // Opt. Mater. 2001. V. 16. P. 437–444.
6. Blistanov A.A., Chernov S.P., Karimov D.N., Ouyarova T.V. Peculiarities of the Growth of Disordered Na, R-Fluorite (R = Y, Ce-Lu) Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237–239. P. 899–9003.

7. Yang Qiao, Xiong Zhou, Haiping Xia, Jianxu Hu, Jianli Zhang, Baojiu Chen. Enhanced 2.0 μm Emission and Lowered up-Conversion Emission in $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ Tri-Doped $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$ Single Crystals // *Opt. Laser Technol.* 2019. V. 120. P. 105695.
8. Furuya Y., Tanaka H., Fukuda K., Kawaguchi N., Yokota Y., Yanagida T., Chani V., Yoshikawa A. Growth and Luminescence Properties of Eu-Doped $(\text{Na}_{0.425-x}\text{Lu}_{0.575+x})\text{F}_{2.15+2x}$ Single Crystals // *J. Cryst. Growth.* 2011. V. 318. P. 549–552.
9. Боугас Х., Йума Ж., Техада Х., Кривандина Е.А., Соболев Б.П. Магнитная восприимчивость натрий-редкоземельных флюоритов $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ и упорядоченных фаз // *Кристаллография.* 2001. Т. 46. № 3. С. 534–539.
10. Pontonnier L., Patrat G., Aleonard S., Capponi J.J., Brunel M., de Bergevin F. An Approach to the Local Arrangement of the Fluorine Atoms in the Anionic Conductors with the Fluorite Structure // *Solid State Ionics.* 1983. V. 9, 10. P. 549–554.
11. Сорокин Н.И., Быстрова А.А., Кривандина Е.А., Федоров П.П., Соболев Б.П. Анионная проводимость монокристаллов $\text{Na}_{0.5-x}(\text{R}, \text{R}^*)_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($\text{R}, \text{R}^* = \text{P3}\bar{\text{Э}}$) с дефектной структурой типа флюорита // *Кристаллография.* 1999. Т. 44. № 1. С. 128–132.
12. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Волчков И.С., Григорьев Ю.В., Соболев Б.П. Фтор-ионная проводимость кристаллов суперионного проводника $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$ // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 4. С. 601–605.
13. Федоров П.П. Морфологическая устойчивость фронта кристаллизации бинарных твердых растворов вблизи точек минимумов и максимумов на кривых ликвидуса // *Неорган. материалы.* 2001. Т. 37. № 1. С. 95–103.
14. Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Morphological Stability of Solid-Liquid Interface during Melt Crystallization of Solid Solutions $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. № 13. P. 1434–1458 (Supplement). <https://doi.org/10.1134/S0020168508130037>
15. Федоров П.П., Соболев Б.П., Белов С.Ф. Изучение диаграммы плавкости системы $\text{NaF}-\text{YF}_3$ и разреза $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}-\text{YOF}$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1979. Т. 15. № 5. С. 816–819.
16. Федоров П.П., Александров В.Б., Бондарева О.С., Бучинская И.И., Вальковский М.Д., Соболев Б.П. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек нестехиометрических флюоритовых фаз $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ (R – редкоземельные элементы) // *Кристаллография.* 2001. Т. 46. № 2. С. 280–286.
17. Thoma R.E., Hebert G.M., Insley H., Weaver C.F. The Equilibria in the System Sodium Fluoride-Yttrium Fluoride // *Inorg. Chem.* 1963. V. 2. P. 1005–1012.
18. Thoma R.E. The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. P. 1222–1229.
19. Ясюкевич А.С., Мандрик А.В., Кулешов Н.В., Гордеев Е.Ю., Кораблева С.Л., Наумов А.К., Семашко В.В., Попов П.А. Выращивание и спектрально-кинетические характеристики кристаллов $\text{Yb}^{3+}:\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{2.2}$ и $\text{Yb}^{3+}:\text{LiLuF}_4$ // *Журн. прикл. спектроскопии.* 2007. Т. 74. № 6. С. 761–766.
20. Попов П.А., Федоров П.П., Семашко В.В., Кораблева С.Л., Марисов М.А., Гордеев Е.Ю., Рейтеров В.М., Осико В.В. Теплопроводность кристаллов флюоритоподобных фаз в системах $\text{MF}-\text{RF}_3$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{R} = \text{P3}\bar{\text{Э}}$ // *Докл. РАН.* 2009. Т. 426. № 1. С. 32–35.
21. Журова Е.А., Максимов Б.А., Хал С., Вильсон С.С., Соболев Б.П., Симонов В.И. Особенности дефектной структуры кристаллов $\text{Na}_{0.39}\text{Y}_{0.61}\text{F}_{2.22}$ // *Кристаллография.* 1997. Т. 42. № 2. С. 277–282.
22. Fedorov P.P., Osiko V.V. Crystal Growth of Fluorides // *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials* / Ed. Capper P. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. Chichester: Wiley, 2005. P. 339–356.
23. Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A., Anishchenko A.M., Avetisov I.Sh., Sorokin N.I., Fedorov P.P. Thermal Conductivity and Expansion of PbF_2 Single Crystal // *Ionics.* 2017. V. 23. № 1. P. 233–239. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
24. Попов П.А., Дукельский К.В., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Смолянский П.А., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность оптической керамики из CaF_2 // *Докл. РАН.* 2007. Т. 412. № 2. С. 185–187.
25. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
26. Fedorov P.P. Heterovalent Isomorphism and Solid Solutions with a Variable Number of Ions in the Unit Cell // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2000. V.45. Suppl. 3. P. S268–S291.
27. Федоров П.П., Попов П.А. Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2013. Т. 4(1). С. 148–159.
28. Попов П.А., Федоров П.П., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Басиев Т.Т. Переход от кристаллического к стеклообразному характеру температурной зависимости теплопроводности в твердом растворе $\text{Sr}_{0.16}\text{Ba}_{0.54}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$ // *Неорган. материалы.* 2010. Т. 46. № 5. С. 621–625.
29. Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ // *Докл. РАН.* 2008. Т. 419. № 5. С. 615–617.
30. Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: группа компаний “Десяточка”, 2012. 210 с. ISBN 978-5-91877-093-1
31. Федоров П.П., Сорокин Н.И., Попов П.А. Обратная корреляция ионной проводимости и теплопроводности монокристаллов твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{R}$ – редкоземельные элементы) флюоритовой структуры // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 6. С. 626–632.