

19,10

## Теплопроводность кристалла $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$

© П.А. Попов<sup>1</sup>, С.А. Скробов<sup>1</sup>, Н.В. Митрошенков<sup>1</sup>,  
В.Н. Шлегель<sup>2</sup>, В.Д. Григорьева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского,  
Брянск, Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: tfbgubry@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 декабря 2015 г.

В окончательной редакции 18 февраля 2016 г.)

В интервале температур 50–573 К экспериментально исследована теплопроводность монокристалла  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  вдоль основных кристаллографических направлений. Выявленная низкая теплопроводность коррелирует с большим различием катионов по массе.

Работа выполнена с использованием оборудования Центров коллективного пользования Брянского государственного университета им. акад. И.Г. Петровского и Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в рамках выполнения госзадания № 3.105.2014/К.

### 1. Введение

Двойной вольфрамат натрия  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  (пр.гр. *Стса*,  $a = 7.22 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.9 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.7 \text{ \AA}$ ,  $Z = 8$ ) кристаллизуется в виде псевдогексагональных призм (комбинации пинакоида  $\{100\}$  и ромбической призмы  $\{110\}$ ), вытянутых вдоль направления  $[001]$  [1–3], соединение плавится конгруэнтно при  $T_m = 1011 \text{ К}$ .

Кристалл  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  был впервые выращен в 2009 г. методом Бриджмена в China Jiliang University [4]. Был получен кристалл небольшого размера, на элементе  $14 \times 7 \times 6 \text{ mm}$  измерены сцинтилляционные свойства. Световыход у  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  оказался почти в 2 раза выше, чем в случае кристалла-сцинтиллятора  $\text{PbWO}_4$  [4].

Теплопроводность является важной физической характеристикой кристалла, определяющей возможности его применения в качестве оптического материала и, особенно, в качестве лазерного. Кроме того, вследствие существенной зависимости этой величины от особенностей кристаллической структуры ее можно отнести к структурным характеристикам материала. Априорные оценки теплопроводности кристаллической матрицы, обладающей невысокой симметрией структуры, как минимум, ненадежны. Литературных данных о теплопроводности кристалла  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  мы не обнаружили. Поэтому экспериментальное определение теплопроводности этого соединения в широком интервале температур представляет практический и научный интерес.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование возможных особенностей поведения температурной зависимости теплопроводности кристалла  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  и ее анизотропии в широкой температурной области. Объектом исследования служил номинально чистый монокристалл  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ .

### 2. Эксперимент

В качестве исходных веществ использовались  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  квалификации осч 5-4 (ТУ 6-093-588-78) и высокочистый  $\text{WO}_3$ , полученный в лаборатории роста кристаллов ИНХ СО РАН. Результаты количественного химического анализа  $\text{WO}_3$  на содержание примесей приведены в таблице. Для анализа использовался химико-атомно-эмиссионный спектральный метод с концентрированием примесей отгонкой основы пробы в виде оксохлоридов. Аппаратура — дуга постоянного тока, спектрограф PGS-2. Погрешность определения концентраций характеризуется относительным стандартным отклонением 0.2–0.3.

Перед процессом роста исходные реактивы выдерживались в сушильном шкафу при 473 К в течение суток

Результаты химического анализа  $\text{WO}_3$  (в скобках указан предел обнаружения)

Элемент	Содержание **, wt%
Ag, Be	н/о ( $1 \cdot 10^{-7}$ )
Al	$3 \cdot 10^{-6}$
Ba	н/о ( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Ca	$2 \cdot 10^{-5}$
Co	н/о ( $2 \cdot 10^{-6}$ )
Cr	$5 \cdot 10^{-6}$
Cu*	н/о ( $2 \cdot 10^{-7}$ )
Mg	$4 \cdot 10^{-6}$
Mn	$2 \cdot 10^{-7}$
Ni	н/о ( $2 \cdot 10^{-5}$ )
P	$3 \cdot 10^{-4}$
Pt	н/о ( $4 \cdot 10^{-6}$ )

\* Предел обнаружения ограничен контрольным опытом.

\*\* В том случае, если содержание элемента ниже предела обнаружения, используется обозначение н/о (не обнаружен).

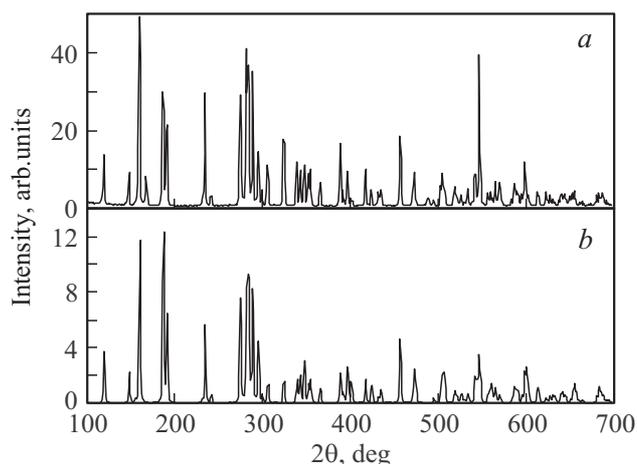


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ . *a* — эталонный спектр, *b* — спектр, полученный при анализе.

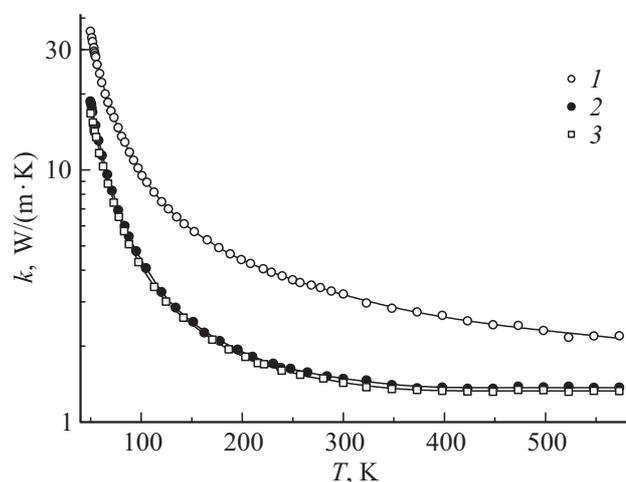


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности кристалла  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  вдоль кристаллографических направлений [100] (1), [010] (2) и [001] (3).

для удаления остатков влаги. Твердофазный синтез соединения  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  из тщательно перемешанных исходных веществ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{WO}_3$ ) проводился в муфельной печи с двумя этапами выдержки при 823 и 923 К в течение 8 и 12 ч соответственно. Состав полученного спека контролировался при помощи рентгенофазового анализа (рис. 1).

Выращивание кристаллов  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  проводилось низогradientным методом Чохральского, скорость кристаллизации составляла 1.5–2.5 мм/ч. Длина полученных кристаллов составляла до 60 мм при диаметре 30 мм. Процесс выращивания описан в [5].

В интервале температур 50–300 К теплопроводность  $k(T)$  измерялась методом стационарного продольного потока. Три образца для измерений представляли собой параллелепипеды с размерами, мало отличающимися от  $8 \times 8 \times 20$  мм. Длинные оси параллелепипедов совпа-

дали с направлением кристаллографических осей [100], [010] или [001]. Соответствующая аппаратура и методика измерений описаны в [6]. Для обеспечения плоской формы изотермических поверхностей резистивный нагреватель проклеивался по торцевой поверхности образца. Погрешность определения величины теплопроводности в интервале 50–300 К не превышала  $\pm 6\%$ .

Для измерений теплопроводности в высокотемпературной области 323–573 К использовалась установка ИТЛ-400 с точностью результатов не хуже  $\pm 10\%$ . Образцы в этом случае имели форму дисков диаметром 15 мм и толщиной около 5 мм.

На рис. 2 приведены экспериментальные температурные зависимости теплопроводности  $k(T)$  кристалла  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ . Особенность полученных результатов состоит в том, что величина теплопроводности исследованного нелегированного кристалла является сравнительно низкой. При  $T = 300$  К значения теплопроводности составили  $3.20 \pm 0.19$ ,  $1.49 \pm 0.09$  и  $1.43 \pm 0.09$   $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  для кристаллографических направлений [100], [010] и [001] соответственно.

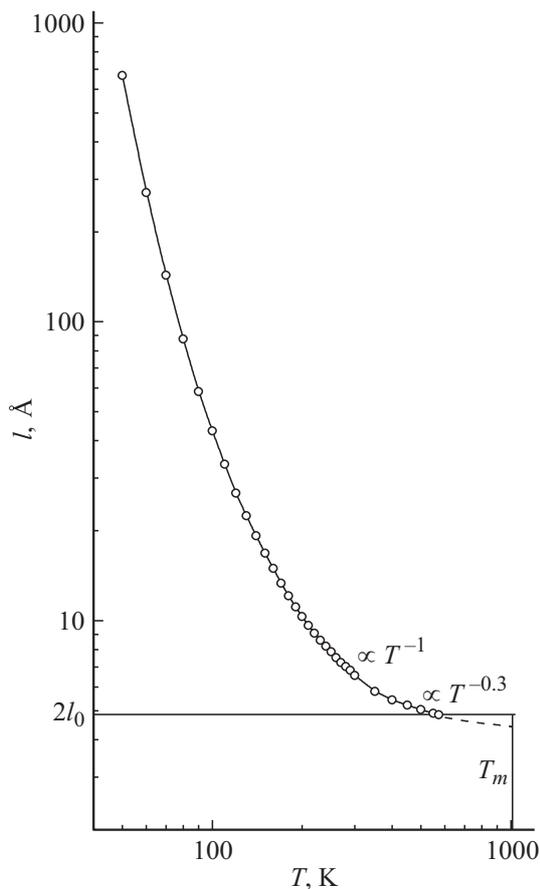
Слабой является и температурная зависимость теплопроводности  $k(T)$ . Анизотропия теплопроводности этого соединения характерна для кристаллов с более высокой симметрией решетки: кристаллографические направления [010] и [001] в отношении теплопроводности различаются слабо, но существенно уступают по этому параметру направлению [100].

### 3. Обсуждение результатов

В рамках фоновой модели теплопереноса величина теплопроводности определяется теплоемкостью  $C$  единицы объема, средней скоростью  $v$  распространения фононов (звука) и их средней длиной  $l$  свободного пробега:  $k = Cv/3$  [7]. Мы рассчитали температурную зависимость  $l(T)$  для образца с ориентацией [001], используя калориметрические данные [8,9] и приняв  $v = 3$  км/с.

Полученная зависимость  $l(T)$  приведена на рис. 3. Величина  $l$  во всем исследованном температурном интервале изменяется немногим более чем на два порядка. При увеличении температуры выше комнатной значение  $l$  опускается ниже значений параметров элементарной ячейки кристалла. При  $T = 573$  К величина  $l$  оказалась равной удвоенному междоузельному расстоянию в данном соединении:  $l = 2l_0 = 4.86$  Å. Поскольку в этой температурной области все еще продолжается снижение  $l$  по закону  $l \propto T^{-0.3}$ , следует ожидать немногим более низкого значения этой величины при повышении температуры до точки плавления (см. экстраполяцию штриховой линией на рис. 3).

В исследованном монокристалле  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  отсутствовали значительные количества неконтролируемых примесей, структурные дефекты и центры окраски (последнее свидетельствует об отсутствии существенных количеств ионов вольфрама в возможных состояниях со



**Рис. 3.** Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов вдоль оси [001] кристалла  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ .

степенью окисления, меньшей +6). Учитывая эти обстоятельства и характер полученной зависимости  $l(T)$ , в качестве обоснования сравнительно низкой теплопроводности данного соединения можно предложить следующее.

Присутствие в составе кристалла  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  значительно различающихся по массе ионов предполагает высокую степень ангармоничности тепловых колебаний решетки, что коррелирует с невысокими значениями температуры плавления и твердости. Ангармонизм колебаний связан с высокой эффективностью процессов фонон-фононного рассеяния. Кроме того, логично ожидать существенную долю оптических мод колебаний, вклад которых в теплопроводность обычно меньше, чем вклад акустических. Указанные факторы делают низкую теплопроводность кристалла  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  и слабость ее температурной зависимости предсказуемыми. Приблизительно такое же соотношение перечисленных характеристик и теплопроводности отмечено в случае кристаллов вольфрамата цинка  $\text{ZnWO}_4$  [10] и ортогерманата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  [11].

Выявленный вид анизотропии теплопроводности  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  при отсутствии данных об упругих характеристиках этого кристалла объяснить затруднительно.

Отметим только, что наиболее выгодное в плане теплопроводности кристаллографическое направление [100] в  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  соответствует параметру элементарной ячейки  $a$ , значительно уступающему двум другим параметрам ( $b$  и  $c$ ).

#### 4. Заключение

Таким образом, в результате экспериментального исследования определены температурные зависимости коэффициента теплопроводности монокристалла вольфрамата натрия  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  в основных кристаллографических направлениях. Практическое использование этого кристалла требует учета низких значений и существенной анизотропии его теплопроводности.

#### Список литературы

- [1] K. Okada, H. Morikawa, F. Marumo, S. Iwai. Acta Cryst. B **31**, 1200 (1975).
- [2] S. Chatterjee, P.K. Mahapatra, R.N.P. Choudhary, A.K. Thakur. Phys. Status Solidi A **201**, 588 (2004).
- [3] D.J. Jovanović, I.L.J. Validžić, M. Mitrić, J.M. Nedeljković. Bull. Mater. Sci. **36**, 149 (2013).
- [4] Q. Wei, H. Shi, X. Cheng, L. Qin, G. Ren, K. Shu. J. Cryst. Growth **312**, 1883 (2010).
- [5] T.A. Gavrilova, N.V. Ivannikova, V.N. Shlegel, V.D. Grigorieva, S.F. Solodovnikov, T.B. Bekker, V.V. Atuchin. Solid State Phenom. **213**, 160 (2014).
- [6] N.N. Sirota, P.A. Popov, I.A. Ivanov. Cryst. Res. Technol. **27**, 533 (1992).
- [7] R. Berman. Thermal conduction in solids. Clarendon Press, Oxford (1976). 206 p. [Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. Мир, М. (1979). 286 с.].
- [8] W.W. Weller, K.K. Kelley. US Bur. Mines Rep. N 6191 (1961).
- [9] Sh. Liu, Q. Chen, P. Zhang. Thermochim. Acta. **371**, 7 (2001).
- [10] П.А. Попов, С.А. Скробов, А.В. Матовников, Н.В. Митрошенков, В.Н. Шлегель, Ю.А. Боровлев. ФТТ **58**, 827 (2016).
- [11] П.А. Попов, Н.В. Мойсеев, В.Н. Шлегель, Н.В. Иванникова. ФТТ **52**, 1729 (2010).