

ТЕПЛОЕМКОСТЬ КАРБИДА ТАНТАЛА В СОСТОЯНИЯХ  
С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ ПОРЯДКА

В. Н. Липатников, А. А. Ремпель, А. И. Гусев

Известно [1], что в нестехиометрическом карбиде тантала  $TaC_y$  в области составов  $TaC_{0.81}$ — $TaC_{0.89}$  при температурах ниже 1300 К возможно образование сверхструктуры типа  $Ta_6C_5$ . Какие-либо данные о влиянии упорядочения на теплоемкость карбида тантала отсутствуют.

В настоящей работе с применением структурной нейтронографии и адиабатической калориметрии впервые проведено исследование низкотемпературной теплоемкости карбида тантала  $TaC_y$  в состояниях с разной степенью порядка. Измерения были выполнены в интервале температур 80—300 К, средняя ошибка измерений при данной температуре не превышала 1 %. Образцы карбида тантала  $TaC_y$  с различным содержанием углерода были синтезированы твердофазным спеканием. Химический и фазовый составы и гомогенность образцов контролировали химическим и рентгеновским анализами. Для получения образцов с разной степенью порядка полученные препараты были подвергнуты термообработке по двум режимам: закалка от температуры 1900 К со скоростью 2000 град/мин (режим *a*) и длительный отжиг при температуре 1300 К с последующим медленным охлаждением (режим *c*). На нейтронограммах образцов  $TaC_{0.81}$ ,  $TaC_{0.84}$  и  $TaC_{0.88}$ , обработанных по режиму *c*, наблюдаются сверхструктурные рефлексy, которые свидетельствуют об упорядоченном распределении атомов углерода и структурных вакансий и соответствуют сверхструктуре типа  $Ta_6C_5$ . Образцы, обработанные по режиму *a*, находились в неупорядоченном состоянии.

Измерения показали, что в исследованном интервале температур образцы карбида тантала в упорядоченном состоянии имеют большую теплоемкость, чем неупорядоченные образцы  $TaC_y$  того же состава.

Ранее [2] при исследовании теплоемкости нестехиометрического карбида ниобия была применена модель, позволяющая описать экспериментальные политермы теплоемкости суперпозицией эйнштейновского и дебаевского членов. Согласно суперпозиционной модели, теплоемкость нестехиометрического соединения  $MC_y$  записывается следующим образом:

$$C_p(y, T) = \frac{1+y}{2} \left[ C_D \left( \frac{\Theta_D}{T} \right) + C_E \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \right]. \quad (1)$$

Аппроксимация экспериментальных политерм теплоемкости функцией (1), выполненная на ЭВМ ЕС-1045, позволила получить численные значения температур Дебая и Эйнштейна  $\Theta_D$  и  $\Theta_E$  (см. таблицу) для упорядоченных и неупорядоченных образцов карбида тантала. Из таблицы видно, что характеристическая температура Дебая (соответствующая максимальной частоте упругого спектра) в три раза меньше характеристической температуры Эйнштейна. Большое различие  $\Theta_D$  и  $\Theta_E$  хорошо согласуется со взаимным расположением акустической и оптической ветвей колебаний решетки  $TaC_y$ , которые разделены широкой запрещенной зоной из-за большого различия масс атомов тантала и углерода.

Сравнение теплоемкости равновесного упорядоченного и закаленного неупорядоченного образцов  $TaC_y$  ( $0.81 \leq y \leq 0.88$ ) при  $T=300$  К (см. рисунок) показывает, что упорядочение атомов углерода и вакансий приводит к заметному увеличению теплоемкости. Максимум разности теплоемкостей  $\Delta C_p = C_p^{\text{ord}} - C_p^{\text{disord}}$  наблюдается для карбида  $TaC_{0.84}$ , наиболее близкого к стехиометрическому составу упорядоченной фазы  $Ta_6C_5$  ( $TaC_{0.83}$ ). При приближении к границам области гомогенности сверх-

Теплоемкость и характеристические температуры Дебая  $\Theta_D$  и Эйнштейна  $\Theta_E$  нестехиометрического карбида  $TaC_y$  в неупорядоченном (1) и упорядоченном (2) состояниях

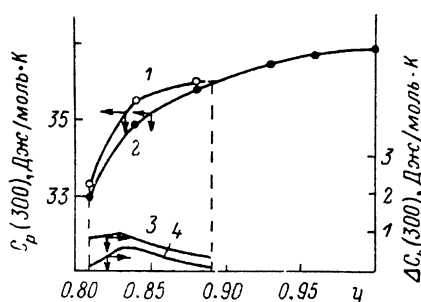
Состав	Состояние	$\Theta_D$ , К	$\Theta_E$ , К	$C_p(300)$ , Дж/моль · К	$\Delta C_p(300)$ , Дж/моль · К	
					эксп.	расч.
$TaC_{0.81}$	1	269	897	32.95	0.15	0.90
	2	265	889	33.10		
$TaC_{0.84}$	1	258	818	34.91	0.60	0.88
	2	243	788	35.51		
$TaC_{0.88}$	1	261	809	35.81	0.11	0.50
	2	259	803	35.92		
$TaC_{0.93}$	1	256	824	36.52	—	—
$TaC_{0.96}$	1	252	848	36.66	—	—
$TaC_{1.00}$	1	263	875	36.85	—	—

структуры  $Ta_6C_5$  величина  $\Delta C_p(300)$  уменьшается и составляет 0.15 и 0.11 Дж/моль · К для  $TaC_{0.81}$  и  $TaC_{0.88}$  соответственно.

Согласно [3], для неупорядоченного карбида тантала  $TaC_y$  температурно-концентрационная зависимость энтальпии описывается функцией  $H^{disord}(y, T) = H_0(T) + yH_1(T) + y^2H_2(T)$ . В этом случае, как показано в методе функционала параметров порядка [3], энтальпия соединения с любой степенью порядка имеет вид

$$H^{ord}(y, T) = H_0(T) + yH_1(T) + P_0^{(2)}H_2(T), \quad (2)$$

где  $P_0^{(2)}$  — вероятность образования в неметаллической подрешетке рассматриваемого соединения  $MX_y$  комплектной пары  $X-X$ ; для сверх-



Теплоемкость карбида тантала  $TaC_y$  в упорядоченном (1) и неупорядоченном (2) состояниях и расчетная (3) и экспериментальная (4) разности теплоемкости  $\Delta C_p = C_p^{ord} - C_p^{disord}$  при 300 К.

Штрихом показаны границы области гомогенности упорядоченной фазы  $Ta_6C_5$ .

структур типа  $M_6C_5$  вероятность  $P_0^{(2)} = y^2 - \eta^2/36$  [4] ( $\eta$  — параметр дальнего порядка).

Теплоемкость нестехиометрического соединения с любой степенью порядка можно найти дифференцированием уравнения (2). Поскольку  $\Delta C_p = \partial(H^{ord} - H^{disord})/\partial T$ , то с учетом уравнения (2) получим разность теплоемкостей упорядоченного и неупорядоченного соединений

$$\Delta C_p = -\frac{\eta^2}{36} \frac{\partial H_2(T)}{\partial T} - \frac{\eta H_2(T)}{18} \frac{\partial \eta}{\partial T}. \quad (3)$$

В нестехиометрическом карбиде тантала равновесный параметр дальнего порядка достигает наибольшего значения при  $T \sim 500-600$  К и при дальнейшем понижении температуры практически не меняется [5]. Отсюда следует, что при  $T=300$  К  $\partial \eta/\partial T \sim 0$  и вторым слагаемым в уравнении (3) можно пренебречь. С учетом этого по уравнению (3) были найдены теоретические значения  $\Delta C_p(300)$  для карбида тантала в равновесном упорядоченном и закаленном неупорядоченном состояниях (см. таблицу). Расчет показал, что экспериментальные значения  $\Delta C_p(300)$  меньше соответствующих теоретических значений. Причиной этого, по-видимому,

является то, что в упорядоченных образцах карбида тантала степень дальнего порядка была меньше, чем максимальная возможная величина  $\eta$ . Действительно, оценки параметра  $\eta$ , сделанные нами с использованием ранее полученных данных по магнитной восприимчивости упорядоченного карбида  $TaC_y$  [1], показали, что величина параметра дальнего порядка на 15—25 % меньше максимальных возможных значений.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Gusev A. I., Rempel A. A., Lipatnikov V. N. // Phys. St. Sol. (a). 1988. V. 106. N 2. P. 459—466.
- [2] Ремпель А. А., Гусев А. И. // ЖФХ. 1988. Т. 62. № 1. С. 2897—2901.
- [3] Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. М.: Наука, 1988. 308 с.
- [4] Gusev A. I., Rempel A. A. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 140. N 2. P. 335—346.
- [5] Липатников В. Н., Ремпель А. А., Гусев А. И. // ЖФХ. 1988. Т. 62. № 3. С. 589—593.

Институт химии УрО АН СССР  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
20 апреля 1989 г.

УДК 536.21 : 548.1.021

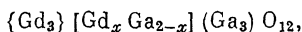
Физика твердого тела, том 31, в. 10, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 10, 1989

### АНИЗОТРОПИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГАДОЛИНИЙ-ГАЛЛИЕВОГО ГРАНАТА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 6—300 К

П. А. Попов, А. В. Антонов, И. А. Иванов, А. А. Сидоров

Развитие промышленной технологии выращивания монокристаллов гадолиний-галлиевого граната (ГГГ), используемых в качестве подложек запоминающих устройств на цилиндрических магнитных доменах (ЗУ на ЦМД), активных элементов лазеров большой мощности и рабочего тела низкотемпературных устройств требует уточнения теплофизических свойств и, в частности, теплопроводности ГГГ.

Гадолиний-галлиевые гранаты относятся к широкому классу синтетических и природных соединений, кристаллизующихся, по данным работы [1], в структурной группе  $Ia3d-O_h^0$  (№ 230) гексаэдрического класса кубической сингонии. Общая формула ГГГ может быть записана в виде



где скобками  $\{\}$  обозначены додекаэдрические положения, занимаемые ионами  $Gd^{3+}$ ;  $[\ ]$  — октаэдрические положения, занимаемые ионами  $Ga^{3+}$  и частично замещающими их ионами  $Gd^{3+}$ ;  $(\ )$  — тетраэдрические положения, занимаемые ионами  $Ga^{3+}$ . Степень октаэдрического замещения  $x$  определяет величину параметра решетки кристалла [2].

В отличие от работы [1] тщательные рентгеновские исследования монокристаллов ГГГ [3] показали наличие ромбоэдрического искажения решетки и необходимость ее описания структурной группой  $R\bar{3}$  с  $a_R = a_c$  и  $\alpha \approx 90^\circ$ . Авторы работы [3] указывают, что единственная ось симметрии  $\bar{3}$  решетки ГГГ совпадает с направлением роста монокристалла, выращиваемого методом Чохральского.

Следовательно, можно было ожидать разности теплопроводности ГГГ по направлениям  $\langle 111 \rangle$  (направление роста монокристалла) и  $\langle 11\bar{1} \rangle$  как результата ромбоэдричности решетки или направленности распределения примесей и других дефектов в процессе роста.