

Теплоемкость квазиодномерного суперионика LiCuVO_4

© И.А. Смирнов, Д. Волосевич*, А.В. Прокофьев**, В. Ассмус**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук,
50-950 Вроцлав, Польша

** Физический институт Университета им. И.-В. Гёте,
60054 Франкфурт-на-Майне, Германия

E-mail: igor.smirnov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2004 г.)

В интервале температур 80–310 К измерена теплоемкость при постоянном давлении поликристаллического образца LiCuVO_4 . Полученные результаты подтвердили сделанный ранее вывод о том, что этот материал является супериоником.

Работа выполнена в рамках двусторонних соглашений между Российской академией наук, Немецким научным обществом и Польской академией наук при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17657).

В [1,2] были получены температурные зависимости теплопроводности κ^a (в интервале 5–300 К), электропроводности σ^a (в интервале 300–500 К) и диэлектрической проницаемости ϵ^a (в интервале 300–390 К) для монокристаллов LiCuVO_4 ,¹ кристаллизующихся в орторомбически искаженной обратной структуре шпинели, в которой немагнитные ионы V^{5+} занимают тетраэдрические пустоты, а немагнитные ионы Li^+ и магнитные Cu^{2+} ($S = 1/2$) располагаются упорядоченным образом в октаэдрических пустотах анионной подрешетки [3]. CuO_6 - и LiO_6 -октаэдры образуют соответственно „магнитные“ и „немагнитные“ цепочки, которые располагаются в LiCuVO_4 вдоль кристаллографических направлений b и a .

На основании проведенных в [1,2] исследований было сделано заключение, что LiCuVO_4 является квазиодномерным супериоником.

На температурной зависимости теплопроводности LiCuVO_4 вдоль немагнитных литиевых цепочек [1] при $T > 150$ К был обнаружен рост κ^a (вместо ожидаемого падения теплопроводности кристаллической решетки), который мы по аналогии с данными работы [4] объяснили наличием в этом соединении суперионной проводимости.

В [4] проводилось исследование теплопроводности и теплоемкости ряда супериоников, включая квазиодномерный суперионик $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

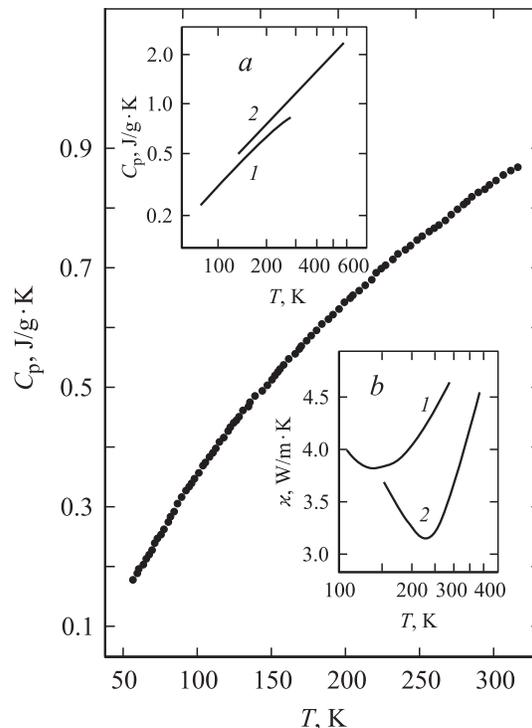
В $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (при $T > 250$ К), как и в LiCuVO_4 (при $T > 150$ К), наблюдался дополнительный вклад в теплопроводность, который авторы [4] связывали с наличием в этом соединении линейного роста теплоемкости при постоянном давлении C_p .

Провести аналогичное сравнение поведения $\kappa^a(T)$ и $C_p(T)$ для LiCuVO_4 в области высоких температур нам не удалось из-за отсутствия в литературе данных

¹ Индекс a означает, что измерения были проведены в LiCuVO_4 вдоль кристаллографического направления a .

по $C_p(T)$ для этой области температур. Теплоемкость LiCuVO_4 исследовалась лишь при низких температурах ($T \leq 100$ К) [5,6].

Поэтому цель настоящей работы состояла в следующем: 1) провести измерение $C_p(T)$ LiCuVO_4 для более широкой области температур (80–300 К); 2) сравнить полученные данные для $C_p(T)$ и $\kappa^a(T)$ LiCuVO_4 с аналогичными данными для родственного материала — квазиодномерного суперионика $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [4].



Температурная зависимость $C_p(T)$ LiCuVO_4 . На вставках: a — сравнение данных по $C_p(T)$: 1 — LiCuVO_4 (настоящая работа); 2 — $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [4]; b — сравнение данных по теплопроводности: 1 — $\kappa^a(T)$ LiCuVO_4 [1]; 2 — $\kappa(T)$ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [4].

Измерение теплоемкости C_p проводилось на установке, аналогичной использованной в [7], на поликристаллическом образце, спрессованном в виде таблетки размером $8 \times 8 \times 2$ mm. Порошкообразный образец был приготовлен методом твердотельного синтеза из порошков Li_2CO_3 (99.9%), CuO (99.99%) и V_2O_5 (99.5%), взятых в стехиометрическом соотношении. Реакция проводилась на воздухе при температуре 530°C в тигле из Al_2O_3 . Реакция и последующий отжиг проводились в течение десяти дней с семью промежуточными перетираниями и прессованиями. Дифрактограмма конечного продукта не содержала рефлексов инородных фаз. По составу, параметру ячейки и другим свойствам полученный материал, согласно терминологии, принятой в [1], можно отнести к „высокотемпературным“ кристаллам LiCuVO_4 .²

На рисунке приведены полученные экспериментальные данные для $C_p(T)$ LiCuVO_4 , а на вставках *a* и *b* проведено сравнение результатов для теплоемкости и теплопроводности LiCuVO_4 и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [4].

Как видно из рисунка, поведение $C_p(T)$ и $\kappa(T)$ для этих соединений аналогично. Поэтому можно заключить, что обнаруженный для LiCuVO_4 дополнительный вклад в теплопроводность при $T > 150$ K, так же как и для $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при $T > 230$ K, обусловлен ростом теплоемкости в указанной области температур, а LiCuVO_4 является достаточно хорошим суперионом.

Список литературы

- [1] Л.С. Парфеньева, А.И. Шелых, И.А. Смирнов, А.В. Прокофьев, В. Ассмус, Х. Миснорек, Я. Муха, А. Ежовский, И.Г. Васильева. ФТТ **45**, 11, 1191 (2003).
- [2] Л.С. Парфеньева, А.И. Шелых, И.А. Смирнов, А.В. Прокофьев, В. Ассмус. ФТТ **46**, 6, 998 (2004).
- [3] M.A. Lafontaine, M. Leblanc, G. Ferey. Acta Cryst. C **45**, 1205 (1989).
- [4] А.Э. Алиев, В.Ф. Криворотов, П.К. Хабибулаев. ФТТ **39**, 9, 1548 (1997).
- [5] M. Yamaguchi, T. Furuta, M. Ishikawa. J. Phys. Soc. Jap. **65**, 9, 2998 (1966).
- [6] R.K. Kremer, A. Prokofiev, C. Gross, W. Assmus. Physiker-tagung der DPG. Program and Abstracts. Hamburg (2001). P. 398.
- [7] D. Wloosewicz, T. Plackowski, K. Rogacki. Cryogenics **32**, 3, 265 (1992).

² Согласно химическому анализу большой партии „высокотемпературных“ кристаллов LiCuVO_4 , проведенному в [1], они имеют средний состав $\text{Li}_{0.92}\text{Cu}_{1.03}\text{VO}_4$, т.е. в них наблюдается отклонение от стехиометрии как по литию, так и по меди. Однако основным типом дефектов в них все же являются вакансии в подрешетке лития.