

05;12  
©1995

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ВАНДАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Ш.Б.Ибрагимов, С.Зайнабидинов, Л.Н.Коммиссарова,  
Е.Г.Заугольникова, Н.А.Мавлянов*

Для ванадия, подобно другим элементам, формирующим тетраэдрические анионы  $\text{VO}_4^{2-}$ , характерно образование двойных соединений типа  $\text{M}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$ , где М — однозарядный катион, Ln — элементы подгруппы скандия. Их изучение началось сравнительно недавно в связи с поиском новых лазерных, сегнето- и пьезоматериалов. Действительно, на кристаллах отдельных представителей этих соединений получена лазерная генерация, другие оказались перспективны для функциональной электроники [1]. Таким материалом являются соединения типа  $\text{K}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$  (Ln — весь лантаноидный ряд). Интерес к ним обусловлен тем, что электрические свойства материала зависят от вида редкоземельного элемента.

В работе [2] изучены электрофизические свойства соединений  $\text{K}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$ , но недостаточно уделено внимания фазовому переходу в высокотемпературной области, параметры которого зависят от природы редкоземельного иона.

Исследуемые образцы синтезировались твердофазным методом [3]. Фазовую структуру контролировали методом рентгеновского анализа.

Исследована температурная зависимость диэлектрической проницаемости и теплоемкости, которые представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, наблюдается аномальная зависимость  $\epsilon$  от температуры с максимумом при 450 К. Как и в случае диэлектрической проницаемости, температурная зависимость теплоемкости, измеренная в интервале 298–650 К, имеет скачок  $C_p$  в области 450 К, что подтверждает существование фазового перехода типа порядок-беспорядок (рис. 1). По-видимому, это вызвано флуктуацией состава, связанного с присутствием ванадия с низкой степенью окисления ( $\text{V}^{4+}$ ), определенного из спектров ЭПР для данных соединений [2]. На это указывает и тот факт, что при рентгенографических исследованиях не обнаружено скачкообразного структурного превращения в области 300–550 К.

Согласно термодинамическим представлениям фазовый переход сопровождается выделением (поглощением) скрытой теплоты перехода  $\Delta Q$ . Эту избыточную энергию, и тем

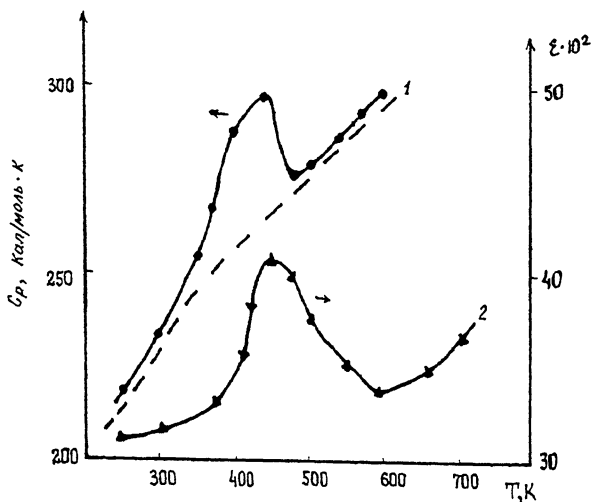


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости (1) и диэлектрической проницаемости (2) для соединения  $K_3Gd(VO_4)_2$ .

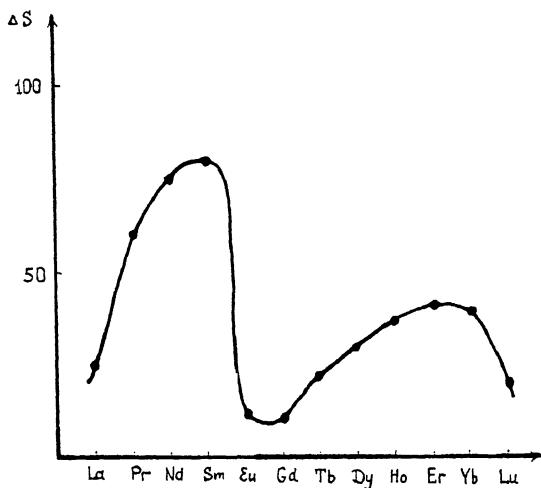


Рис. 2. Зависимость величины энтропии ( $\Delta S$ ) от вида редкоземельного элемента.

самым энтропию  $\Delta S$  перехода, можно рассчитать по следующим соотношениям:

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} (C_p - C_p^0) dT, \quad (1)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (C_p - C_p^0) / dT, \quad (2)$$

где  $C_p^0$  — нормальная решеточная теплоемкость,  $C_p$  — экспериментальное значение теплоемкости в окрестности  $T_c$ . Для того чтобы отделить область фазового перехода от решеточной составляющей, был применен метод эмпирических уравнений Майера-Келли для температурной зависимости теплоемкости

$$C_p = a + 2bT - cT^{-2}, \quad (3)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  — постоянные в рассматриваемом интервале температур. Наилучшие оценки параметров уравнения (3) определены методом наименьших квадратов, и в результате при 298–650 К получено следующее уравнение (рис. 1):

$$C_p = 223 + 0.17T - 0.38 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Вычисленное из уравнения (2) с учетом (3) значение энтропии зависит от вида редкоземельного иона (рис. 2). Как видно из рис. 2, наблюдается зависимость  $\Delta S$  от места в ряду редкоземельных ионов. Известно [4], что в ряду редкоземельных ионов устойчивое 3+ валентное, а с ним и энергетически стабильное состояние имеют те ионы, электронная конфигурация 4f-оболочки которых  $f^0$ ,  $f^7$  и  $f^{14}$ . Эта оболочка является внутренней, и любое изменение ее сказывается на энергетике и геометрических размерах, особенно верхних, экранируемых оболочек. Так как редкоземельный ион в данных соединениях входит в ковалентную связь типа Ln-O, осуществляемую внешними 5s и 5p оболочками, то очевидно, что чем более 4f-оболочка энергетически стабильна, тем сильнее Ln-O связь. Это играет большую роль при интерпретации природы фазового перехода в данных соединениях и является объектом дальнейших исследований.

#### Список литературы

- [1] Vlasse M., Parent C., Salmon R. // J. Solid State Chem. 1980. V. 35. P. 318–322.
- [2] Ибрагимов Ш.Б., Мельников П.П., Комиссарова Л.Н., Заугольникова Е.Г. // ДАН СССР. 1987. Т. 295. № 4. С. 911–914.
- [3] Мельников П.П., Комиссарова Л.Н., Ибрагимов Ш.Б., Заугольникова Е.Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. С. 2076–2078.
- [4] Бандуркин Г.А., Джуринский Б.Ф., Тананаев И.В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. М.: Наука, 1984. С. 227.