

## Теплоемкость квазиодномерного суперионика $\text{LiCuVO}_4$

© 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  $\text{LiCuVO}_4$ . 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  $\kappa^a$  (в интервале 5–300 К), электропроводности  $\sigma^a$  (в интервале 300–500 К) и диэлектрической проницаемости  $\epsilon^a$  (в интервале 300–390 К) для монокристаллов  $\text{LiCuVO}_4$ ,<sup>1</sup> кристаллизующихся в орторомбически искаженной обратной структуре шпинели, в которой немагнитные ионы  $\text{V}^{5+}$  занимают тетраэдрические пустоты, а немагнитные ионы  $\text{Li}^+$  и магнитные  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) располагаются упорядоченным образом в октаэдрических пустотах анионной подрешетки [3].  $\text{CuO}_6$ - и  $\text{LiO}_6$ -октаэдры образуют соответственно „магнитные“ и „немагнитные“ цепочки, которые располагаются в  $\text{LiCuVO}_4$  вдоль кристаллографических направлений  $b$  и  $a$ .

На основании проведенных в [1,2] исследований было сделано заключение, что  $\text{LiCuVO}_4$  является квазиодномерным супериоником.

На температурной зависимости теплопроводности  $\text{LiCuVO}_4$  вдоль немагнитных литиевых цепочек [1] при  $T > 150$  К был обнаружен рост  $\kappa^a$  (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  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

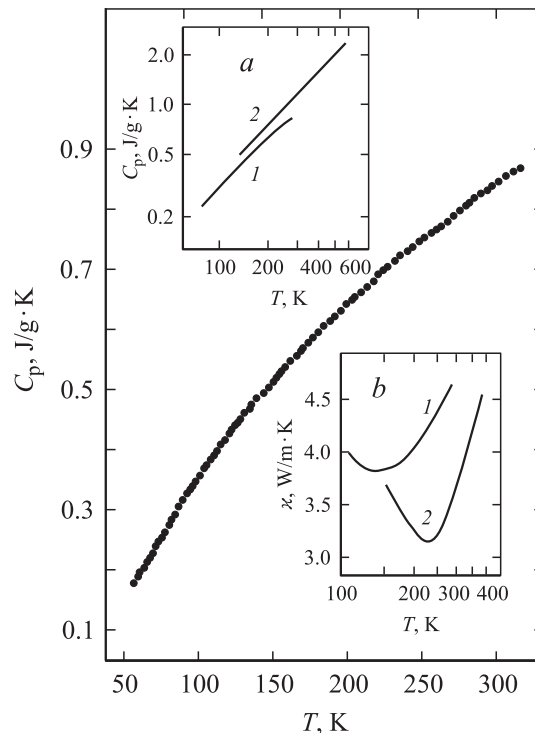
В  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (при  $T > 250$  К), как и в  $\text{LiCuVO}_4$  (при  $T > 150$  К), наблюдался дополнительный вклад в теплопроводность, который авторы [4] связывали с наличием в этом соединении линейного роста теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$ .

Провести аналогичное сравнение поведения  $\kappa^a(T)$  и  $C_p(T)$  для  $\text{LiCuVO}_4$  в области высоких температур нам не удалось из-за отсутствия в литературе данных

<sup>1</sup> Индекс  $a$  означает, что измерения были проведены в  $\text{LiCuVO}_4$  вдоль кристаллографического направления  $a$ .

по  $C_p(T)$  для этой области температур. Теплоемкость  $\text{LiCuVO}_4$  исследовалась лишь при низких температурах ( $T \leq 100$  К) [5,6].

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



Температурная зависимость  $C_p(T)$   $\text{LiCuVO}_4$ . На вставках:  $a$  — сравнение данных по  $C_p(T)$ : 1 —  $\text{LiCuVO}_4$  (настоящая работа); 2 —  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  [4];  $b$  — сравнение данных по теплопроводности: 1 —  $\kappa^a(T)$   $\text{LiCuVO}_4$  [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  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99.9%),  $\text{CuO}$  (99.99%) и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (99.5%), взятых в стехиометрическом соотношении. Реакция проводилась на воздухе при температуре  $530^\circ\text{C}$  в тигле из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{LiCuVO}_4$ .<sup>2</sup>

На рисунке приведены полученные экспериментальные данные для  $C_p(T)$   $\text{LiCuVO}_4$ , а на вставках *a* и *b* проведено сравнение результатов для теплоемкости и теплопроводности  $\text{LiCuVO}_4$  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  $\text{LiCuVO}_4$  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  $\text{LiCuVO}_4$  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).

<sup>2</sup> Согласно химическому анализу большой партии „высокотемпературных“ кристаллов  $\text{LiCuVO}_4$ , 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.