

ОРТОВАНАДАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Монография

Институт цветных металлов
и материаловедения



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

Министерство образования и науки Российской Федерации
Сибирский федеральный университет

ОРТОВАНАДАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Монография

Красноярск
СФУ
2016

УДК 546.6
ББК 24.123.4
О-703

Рецензенты:

С. А. Истомина, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физической химии металлургических процессов ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»;

В. Г. Шевченко, доктор химических наук, заведующий лабораторией физико-химии дисперсных систем ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

О-703 **Ортованадаты** редкоземельных металлов : монография / Л. Т. Денисова, Н. В. Белоусова, Ю. Ф. Каргин, В. М. Денисов. – Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2016. – 128 с.
ISBN 978-5-7638-3408-6

Обобщен материал зарубежных и отечественных ученых, занимающихся исследованием ортованадатов редкоземельных металлов. Рассмотрены фазовые равновесия в системах R_2O_3 ($R = La-Lu, Y, Sc$) – V_2O_5 . Подробно описаны методы синтеза и выращивания монокристаллов RVO_4 , кристаллохимия, структура и физико-химические свойства соединений, образующихся в этих системах, а также применение подобных материалов в науке и технике. Представлены результаты исследования высокотемпературных термодинамических свойств ортованадатов РЗМ.

Предназначена научным работникам и аспирантам, занимающимся изучением и производством лазеров, люминофоров и катализаторов на основе ортованадатов РЗМ. Может быть полезна студентам направлений подготовки «Химия», «Физика, химия и механика материалов», «Материаловедение и технологии материалов», «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники».

Электронный вариант издания см.:
<http://catalog.sfu-kras.ru>

УДК 546.6
ББК 24.123.4

ISBN 978-5-7638-3408-6

© Сибирский федеральный университет, 2016

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из наиболее динамично развивающихся областей современных высоких технологий является фотоника. Связано это с тем, что она в существенной степени определяет развитие научного и медицинского приборостроения, новых технологий обработки материалов. Значительный прогресс в развитии лазерно-оптических методов, начавшийся сразу после открытия лазеров, особенно ярко выражен в области биологии и медицины. Одно из таких применений в биологии и медицине – действие УФ-лазерного излучения низкой интенсивности на различные микроорганизмы. Разработан метод эндовакитарного лазерного облучения для лечения больных туберкулезом легких. Установлено, что более эффективным для этих целей является комбинированное воздействие многоволнового лазерного излучения в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах длин волн. Разработана многоволновая лазерная установка бактерицидного и терапевтического действия для лечения инфекционных заболеваний «Ливадия», выполненная на основе композитных кристаллов ванадатов $\text{Nd:YVO}_4 - \text{YVO}_4$. Она предназначена для подавления развития патогенной микрофлоры в очагах гнойно-воспалительных процессов в мягких тканях, слизистой оболочке и внутренних органах человека.

Среди оксидных соединений ортованадаты редкоземельных элементов привлекают внимание в первую очередь тем, что кристаллы RVO_4 ($\text{R} = (\text{Ce-Lu}), \text{Sc}, \text{Y}$) обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве лазерных материалов. Среди них наибольший интерес представляют YVO_4 , GdVO_4 и LuVO_4 , поскольку они не имеют собственных полос поглощения в видимой и ультрафиолетовых областях спектра. Несмотря на очевидные успехи в применении ортованадатов в технике, науке, медицине, они до сих пор не получили широкого распространения, так как получение монокристаллов большого размера и высокого оптического качества вызывает определенные трудности. При этом требования к оптическому совершенству материалов, используемых в лазерной технике, исключительно высоки.

Было сообщено о выращивании монокристаллов YVO_4 и отмечено, что кристаллы Nd:YVO_4 обладают достаточно высоким сечением излучения. Тем не менее наличие лазерных материалов с лучшими термомеханическими свойствами, а также технологические трудности получения монокристаллов YVO_4 , связанные с его высокой температурой плавления и изменением валентности ванадия, сильно ограничили его применение. Многие трудности со временем были преодолены за счет усовершенствования технологии выращивания монокристаллов. Кроме того, с использованием диодной накачки, когда свойства кристаллов не так критичны, возник повышенный интерес к кристаллам RVO_4 для их использования в качестве лазерного материала.

Известно об использовании таких материалов для создания лазеров. Так, например, создан компактный лазер на основе Nd:YVO₄ с возбуждением лазерным диодом, акустическим модулятором добротности и внутрирезонаторным ВКР-преобразователем на кристалле BaWO₄, работающий в безопасном для глаз спектральном диапазоне. Возможности их применения возрастают за счет заполнения лазерным излучением новых спектральных диапазонов при нелинейно-оптическом преобразовании частоты лазерного излучения.

Большое количество вариантов химических составов матриц смешанных ванадатов в сочетании с широким диапазоном концентраций наиболее часто применяемых легирующих ионов Nd³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺ дают возможность получения новых лазерных кристаллов. Такие ванадаты имеют общую химическую формулу R'_{1-x}R''_xVO₄, где R' и R'' – два и более ионов из ряда La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺, Sc³⁺, Y³⁺. Наличие подобного многообразия составов смешанных ванадатов является следствием изоморфного взаимного замещения редкоземельных ионов Gd³⁺, Lu³⁺, Sc³⁺, Y³⁺ при сохранении структурного типа кристаллической решетки.

В кристаллах YVO₄ и GdVO₄ открыт эффект вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). На основе этих ванадатов, содержащих лазатионы Nd³⁺ и Yb³⁺, созданы само-ВКР-лазеры, в которых эти кристаллы одновременно исполняют роль генератора стимулированного излучения (СИ) и $\chi^{(3)}$ -нелинейного преобразователя возбужденного СИ в сдвинутое по частоте стоксовое лазерное излучение. К известным ВКР-активным кристаллам RVO₄ и обнаруженным в них при комнатной температуре $\chi^{(3)}$ -нелинейным оптическим эффектам относятся YVO₄, GdVO₄, ErVO₄, YbVO₄, LuVO₄, Y_{0.5}Gd_{0.5}VO₄ и Gd_{0.5}Lu_{0.5}VO₄.

Люминофоры на основе ванадиевых соединений представляют собой особый класс люминесцентных материалов. Разработаны люминесцентные методы анализа препаратов иттрия, гадолиния, лютеция и скандия. Большим достоинством дозиметров ионизирующего излучения на основе ортованадатов редкоземельных элементов является возможность регистрации с их помощью рентгеновского излучения большой мощности. Люминесцентные материалы на основе RVO₄ перспективны для применения в медицине, в качестве скрытых масок для защиты документов, преобразователей УФ-излучения светодиодов и в концентраторах солнечной энергии.

В последнее время в технологии получения и использования редкоземельных ортованадатов достигнут значительный прогресс, но нет работ, которые обобщили бы имеющиеся данные в указанной области. Успешное развитие различных областей науки и техники связано с накоплением практических результатов по физико-химическим свойствам соответствующих объектов. В этом направлении в последние годы получен обширный экспериментальный материал, который разбросан по многочисленным источни-

кам. Необходимость их обобщения связана еще с тем, что соответствующие монографии [1–3] изданы давно и не отражают современное состояние вопроса.

При написании данной монографии авторы использовали экспериментальные результаты как своих собственных исследований, так и современных отечественных и зарубежных ученых.

Монография представляет интерес для специалистов и аспирантов, занимающихся изучением и производством лазеров, люминофоров и катализаторов, а также студентов, обучающихся по направлениям подготовки «Химия», «Физика, химия и механика материалов», «Материаловедение и технологии материалов», «Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники».

1. ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ R-V-O

Создание новых материалов с наперед заданными свойствами на основе сложных оксидных соединений и усовершенствование уже существующих технологий их получения базируется на диаграммах фазовых равновесий и фундаментальных исследованиях «состав–структура–свойства» [4]. При подобном рассмотрении будем исходить из того, что к числу редкоземельных элементов (РЗЭ) относят Sc, Y, La и лантаноиды [5].

Отметим, что подобный анализ фазовых равновесий в системах R–V–O проведен в монографиях [1, 7] и обзоре [6]. Поэтому рассмотрим только последние данные, а также особенности взаимодействия в системах R_2O_3 – V_2O_5 .

По данным [1], во всех системах R_2O_3 – V_2O_5 установлено образование ортованадатов RVO_4 . Наличие подобных соединений отмечено и для систем Y_2O_3 – V_2O_5 [7, 8], Sc_2O_3 – V_2O_5 [9, 10], La_2O_3 – V_2O_5 [11–14].

В системе Y_2O_3 – V_2O_5 отмечено образование еще двух соединений: $4Y_2O_3 \cdot V_2O_5$ и $5Y_2O_3 \cdot V_2O_5$ [7].

В системе La–V–O кроме $LaVO_4$ установлено образование $LaVO_3$ [15]. Поликристаллы $LaVO_3$ получены прокаливанием $LaVO_4$ в атмосфере водорода при 1173 К в течение 6 часов. Наличие соединения $LaVO_3$ подтверждено и в работе [16]. О получении LaV_3O_9 сообщено в [17].

Результаты термического анализа системы Nd_2O_3 – V_2O_5 свидетельствуют об образовании пяти соединений: $Nd_2V_4O_{12}$ (разлагается при 918 К), $NdVO_4$ (температура конгруэнтного плавления 1768 К, претерпевает полиморфное превращение при 1183 К), $Nd_2V_2O_{11}$ (температура плавления 1833 К), $Nd_8V_2O_{17}$ и $Nd_2V_2O_{23}$ [18]. Существует мнение [3], что в системе Nd_2O_3 – V_2O_5 при $T = 1473$ К имеются только три соединения ($NdVO_4$, $Nd_6V_2O_{11}$ и $Nd_8V_2O_{17}$), а фазовая диаграмма нуждается в уточнении.

При взаимодействии Sm_2O_3 – V_2O_5 образуются три соединения: $Sm_2V_4O_{13}$ (разлагается по перитектической реакции при 913 К), $SmVO_4$ и Sm_3VO_7 (плавятся конгруэнтно при температурах 1713 и 1783 К соответственно) [18]. Ортованадат самария претерпевает полиморфное превращение при 993 К, а Sm_3VO_7 – при 1653 К.

Диаграмма состояния системы Gd_2O_3 – V_2O_5 исследована в [19]. Она отличается от предыдущих диаграмм состояния тем, что при взаимодействии Gd_2O_3 с V_2O_5 образуется только два химических соединения: конгруэнтно плавящееся $GdVO_4$ при температуре 2073 К и инконгруэнтно плавящееся $Gd_8V_2O_{17}$ (температура разложения 2223 К).

Сведения о диаграмме состояния системы Dy_2O_3 – V_2O_5 приведены в [20–22]. Установлено образование двух соединений (как и в системе Gd_2O_3 – V_2O_5): конгруэнтно плавящийся ортованадат $DyVO_4$ (1943 К) и инконгруэнтно плавящийся оксиванадат $Dy_8V_2O_{17}$ (температура перитектики 2103 К).

Подобное образование соединений HoVO_4 ($T_{\text{пл}} = 1943 \text{ K}$) и $\text{Ho}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ (температура перитектики 2073 K) происходит и в системе $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ [23, 24]. В последних работах исследованы фазовые соотношения в системе $\text{Er}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$. Температуры конгруэнтного (ErVO_4) и инконгруэнтного ($\text{Er}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$) плавления равны соответственно 1953 и 2153 K .

Фазовая диаграмма системы $\text{Tm}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ в интервале от 0 до 50 моль. % Tm_2O_3 простого эвтектического типа [20]. Температура плавления ортованадата равна 2073 K . Оксиванадат и ортованадат образуют эвтектику, состав которой 60 моль. % Tm_2O_3 [21]. Температура эвтектического превращения 1903 K .

Фазовые диаграммы $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ в интервале концентраций от 0 до 50 моль. % Yb_2O_3 (Lu_2O_3) также простого эвтектического типа [20]. Температуры конгруэнтного плавления YbVO_4 и LuVO_4 равны 2093 и 2073 K соответственно. Во всем интервале составов этих систем фазовые равновесия исследованы в [25].

Характер фазовых взаимоотношений в системах $\text{R}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ определяется природой R_2O_3 . Следует отметить, что за почти 30-летний период со времени выхода монографий [1, 3], в которых обобщены сведения о фазовых равновесиях в системах $\text{R}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$, число исследований, посвященных уточнению фазовых диаграмм, весьма незначительно.

По числу образующихся промежуточных соединений системы $\text{R}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ можно разделить на 3 группы:

- 1) системы с двумя промежуточными соединениями ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$);
- 2) системы с тремя промежуточными соединениями ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}$);
- 3) система с неодимом (пять промежуточных соединений).

Наиболее характерные типы фазовых равновесий в этих системах показаны на рис. 1.1–1.3.

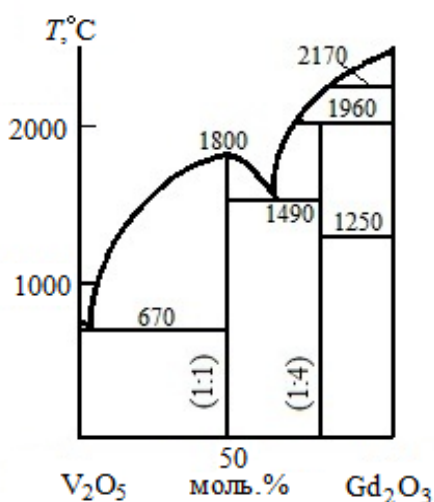


Рис. 1.1. Фазовая диаграмма системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Gd}_2\text{O}_3$ [19]

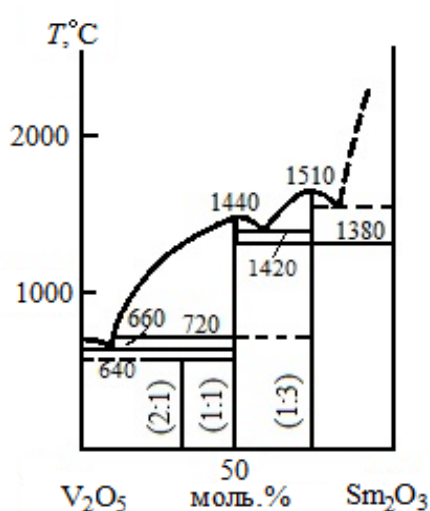


Рис. 1.2. Диаграмма состояния системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Sm}_2\text{O}_3$ [18]

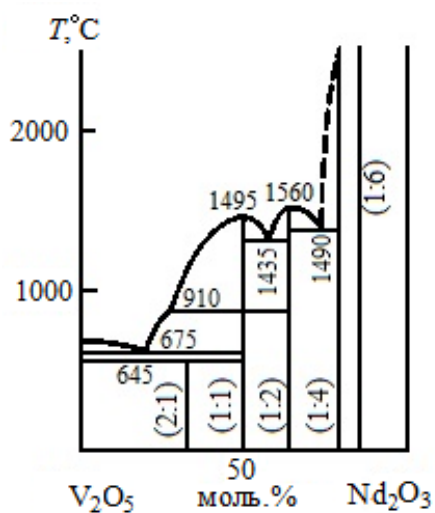


Рис. 1.3. Диаграмма состояния системы $V_2O_5 - Nd_2O_3$ [18]

Имеются сведения о многокомпонентных диаграммах состояния на основе R_2O_3 и V_2O_5 :

$La_2O_3-V_2O_3-V_2O_5$ ($R = Pr, Tb, Y$) [25];

$BaO-La_2O_3-V_2O_5$ [27];

$La_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ [28];

$Sc_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ [9];

$Y_2O_3(La_2O_3)-V_2O_5-B_2O_3$ [4];

$Dy_2O_3(Ho_2O_3)-V_2O_3-V_2O_5$ [29];

$Tm_2O_3-V_2O_3-V_2O_5$ [30];

$Ag_3VO_4-ScVO_4$ [31];

$Ca_3(VO_4)_2-K_3VO_4-NdVO_4$ [32] и др. [1].

2. СИНТЕЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОВАНАДАТОВ И ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

В монографиях [1, 3] рассмотрены методы синтеза редкоземельных ортованадатов: твердофазный, гидрохимический и синтез в присутствии расплава. В последнее время были получены новые данные, позволившие повысить качество полученных соединений за счет изменения технологических режимов синтеза. Приняв это во внимание, приведем только данные, полученные после выхода этих монографий.

Твердофазный синтез. Достаточно простым и универсальным методом синтеза оксидных материалов является керамический, но и он имеет недостатки термодинамического и кинетического характера [33]. Первые связаны со значительными различиями термодинамических свойств индивидуальных оксидов (в частности, температур плавления и свободных энергий их образования из простых веществ), вторые – с неизбежностью образования промежуточных фаз из-за сложного характера и невысокой скорости фазовых превращений. Тем не менее данный метод достаточно широко используется для синтеза редкоземельных ортованадатов.

Синтез YVO_4 в [34] проведен отжигом стехиометрической смеси $Y_2O_3 + V_2O_5$ при температурах 873 К (15 ч), 973–1173 К с шагом 100 К в течение 10 ч. Окончательный отжиг проводили при 1273 К в течение 20 ч. Установлено, что параметры синтезированного YVO_4 (пр. гр. $I4_1/amd$, $V = 318,811(7) \text{ \AA}^3$) хорошо согласуются с имеющимися данными в литературе.

Авторами работы [35] с использованием твердофазного синтеза получен однородный мелкодисперсный порошок белого цвета YVO_4 прокаливанием стехиометрических количеств NH_4VO_3 и Y_2O_3 при температурах 573, 773 и 1173 К в течение не менее 24 ч на каждой стадии. На дифрактограммах синтезированного образца присутствовали только рефлексы, отвечающие YVO_4 .

По такой же технологии были синтезированы $LaVO_4$, $LuVO_4$ [36] и $GdVO_4$ [37].

В [31] для получения $ScVO_4$ была разработана методика твердофазного синтеза. Для этого методами рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа было исследовано влияние температуры отжига на взаимодействие оксидов Sc_2O_3 и V_2O_5 . Установлено, что оптимальными условиями для протекания реакции



являются следующие: отжиг при $T = 673 \text{ К}$ в течение 24 ч; отжиг при $T = 973 \text{ К}$ в течение 72 ч. В результате получен однофазный ортованадат скандия.

Ортованадаты Pr, Nd, Sm, Eu, Gd и Tb в работе [38] получали прессованием стехиометрических количеств исходных оксидов с последующим отжи-

гом на воздухе в течение 3 ч при $T = 1270$ К. После этого полученные образцы измельчали в яшмовой ступке, снова прессовали, затем подвергали вторичному отжигу при 1620 К в течение 3 ч на воздухе.

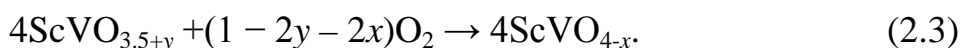
Предложенные разными авторами [10, 35–39] варианты твердофазного синтеза ортованадатов отличаются между собой временем и температурами отжига, количеством перетираний. Данный метод синтеза используется и при получении сложных ортованадатов, например $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{VO}_4$ [40]. Тем не менее, несмотря на его широкое применение, он обладает рядом недостатков: продолжительность процесса, трудность обеспечения точной стехиометрии [3, 33].

Ортованадаты Ce, Pr и Nd со структурой монацита получены окислением на воздухе при 573–623 К соответствующих ортованадатов [41]. Это позволило исключить воздействие на процесс формирования кристаллической структуры каких-либо примесей. Отмечено, что при данном методе получения ортованадатов соединение NdVO_4 представляет собой смесь двух полиморфных форм – монацита и циркона.

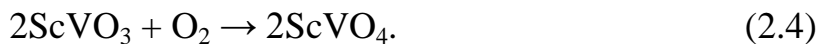
Согласно [42], на воздухе при 573 К за 3 ч протекает реакция



При 773 К в течение 12 ч идет превращение



Ортованадат ScVO_4 получается окислением ScVO_3 при 1273 К:



Заметим, что свойства соединений RVO_3 исследованы в работах [16, 43, 44].

В [45] сообщено о получении соединений шеелит-фазы RVO_4 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$) под давлением до 25 ГПа из структуры циркона. Эти соединения со структурой циркона были получены методом твердофазной реакции. Образцы прессовали под давлением до 25 ГПа в течение 2 ч, а затем нормировали давление к условиям окружающей среды. Определение фаз осуществлялось методом рентгеновской дифракции. Установлено, что после этого соединения имели структуру шеелита.

Образцы CeVO_4 получены с помощью твердофазной реакции из стехиометрических количеств Ce_2O_3 и V_2O_5 [46]. Спрессованную смесь оксидов выдерживали при 1073 К в течение 24 ч, затем охлаждали до температуры окружающей среды. Далее таблетки перетирали и снова отжигали при температуре 1373 К в течение 24 ч. Результаты рентгенофазового анализа показали одну фазу CeVO_4 со структурой типа циркона. Установлено, что при $P = 5,3$ ГПа начинается необратимый фазовый переход из циркона в структуру монацита.

Авторы работы [91] осуществили механохимический синтез редкоземельных ортованадатов ($\text{R} = \text{La}, \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) из исходных порошков R_2O_3

и V_2O_5 . Исходные оксиды La_2O_3 и V_2O_5 смешивали в соотношении 1:1. Для измельчения такой смеси использовали планетарную шаровую мельницу. Измельчение проводили на воздухе при 700 об/мин в тигле из ZrO_2 с семью шарами из ZrO_2 . После измельчения определяли количество непрореагировавшего V_2O_5 .

На рис. 2.1 приведены рентгенограммы измельченной смеси $La_2O_3 + V_2O_5$ в течение различных периодов времени.

Замечено, что на рентгенограммах появляются новые пики при $24,4$ и $27,7^\circ$ для образцов, подвергнутых измельчению в течение 15 мин. Они были приписаны образованию в качестве продукта моноклинного $LaVO_4$ [47]. Интенсивность этих пиков возрастает с увеличением времени измельчения. Особо подчеркнуто, что для исходных материалов эти пики не наблюдались при измельчении в течение 30 мин и более.

На рис. 2.2 показаны ИК-спектры образцов после измельчения в течение различных периодов времени.

Полоса ИК-поглощения при 1385 см^{-1} отнесена к колебаниям ОН-группы и является следствием поглощения воды, поскольку мелко дисперсный La_2O_3 хорошо поглощает влагу, образуя гидроксид [5]. Несмотря на то, что интенсивность этого пика уменьшается с увеличением времени измельчения, его наличие наблюдается даже в спектре образца, измельченного в течение 120 мин. Это, по мнению [47], свидетельствует о непрореагировавшем La_2O_3 . Полоса поглощения при 1025 см^{-1} связана с наличием V_2O_5 . ИК-полосы при 438 и 837 см^{-1} в образцах после измельчения в течение 30 мин и более приписаны симметричным и асимметричным колебаниям связи V–O в $LaVO_4$ соответственно, а полосы при 873 , 802 , 821 и 852 см^{-1} в измельченных образцах связаны с образованием $LaVO_4$.

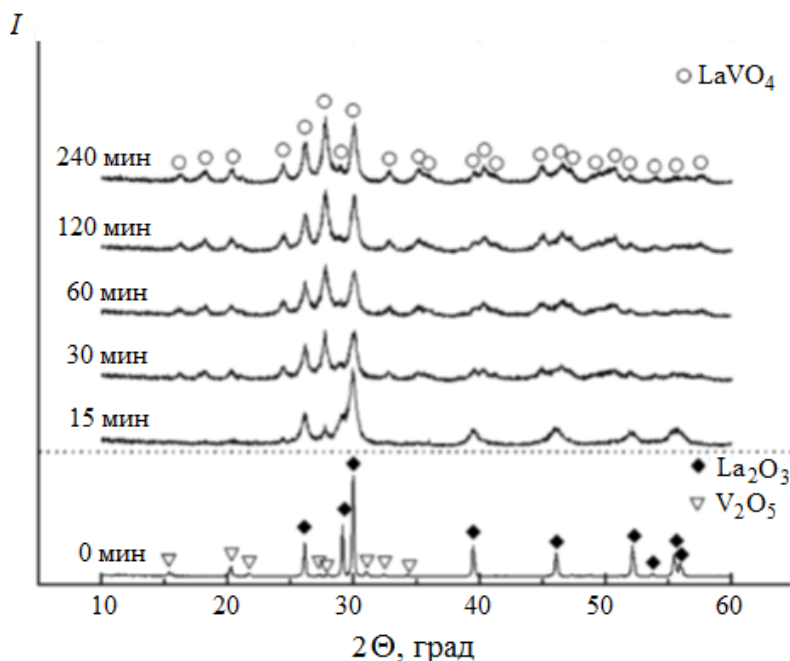


Рис. 2.1. Рентгенограммы измельченной смеси $La_2O_3 + V_2O_5$ в течение различных периодов времени [47]

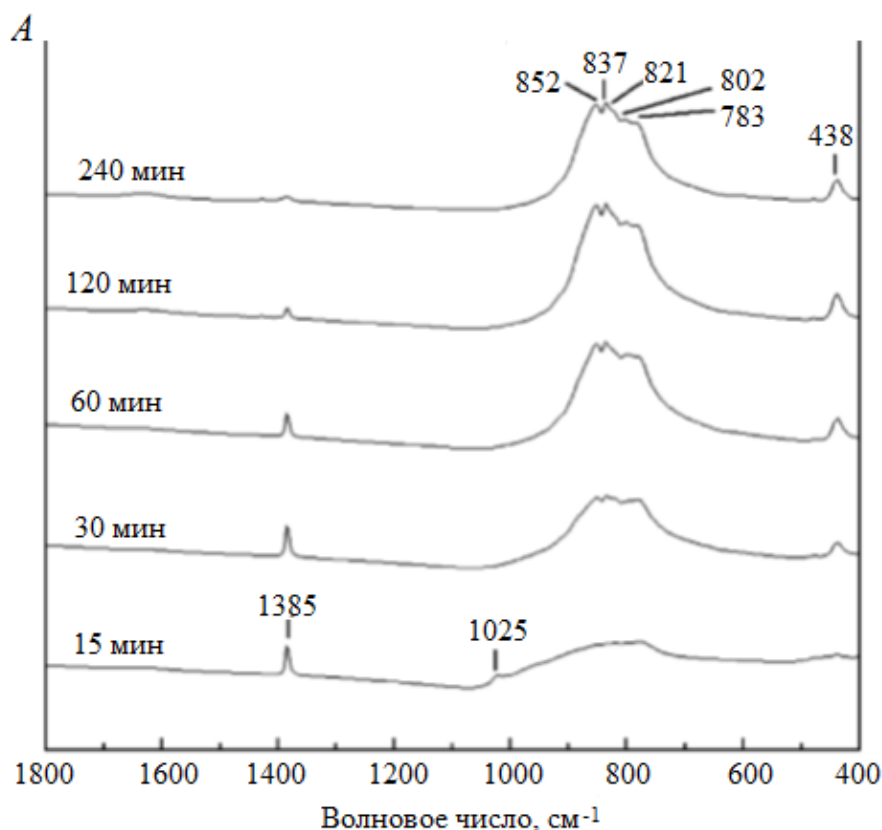
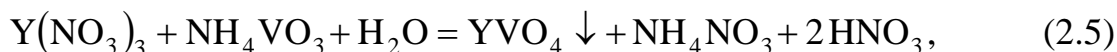


Рис. 2.2. ИК-спектры образцов $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ после измельчения в течение различных периодов времени [47]

Эта же методика была использована для синтеза RVO_4 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) [47]. Было установлено, что все образуемые редкоземельные ортованадаты имеют структуру циркон-типа. Кроме того, наблюдалось образование соединений со структурой шеелита. Образец $\text{Er}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ (1:1), измельченный в течение 30 мин, содержал три фазы: циркон-типа ErVO_4 , шеелит и Er_2O_3 . Это, по мнению [47], означает, что ErVO_4 циркон-типа был синтезирован из исходной смеси, а фазовый переход циркон-шеелит одновременно произошел во время операции измельчения. С увеличением времени измельчения пик интенсивности на рентгенограммах для ErVO_4 шеелит-типа увеличивается, а циркон-типа уменьшается.

Гидрохимические методы синтеза. Ортованадат иттрия, легированный иттербием, синтезирован в [48]. Поликристаллические образцы Yb:YVO_4 получены методом осаждения из раствора. В качестве исходных материалов использовали NH_4VO_3 , Y_2O_3 и Yb_2O_3 . Ванадат аммония растворяли в дистиллированной воде при 373 К, затем отфильтровывали. Оксиды Y_2O_3 и Yb_2O_3 растворяли в разбавленной азотной кислоте при 373 К, чтобы получить раствор нитратов $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$. После этого растворы NH_4VO_3 и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ разбавляли горячей водой до концентрации 0,1–0,2 моль/л соответственно, смешивали их, при этом с помощью аммиака регулировали pH,

устанавливая его значение на уровне 7,0. Белые осадки YVO_4 и $YbVO_4$ образовывались по реакциям



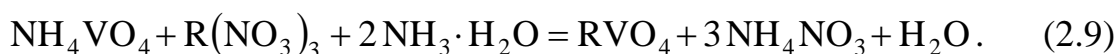
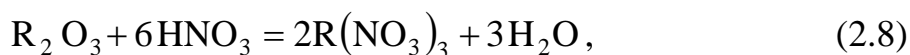
Осадок $YVO_4:YbVO_4$ центрифугировали, высушивали, а затем спекали в потоке O_2 при 1273 К в течение 8 ч, в результате чего получали белый поликристаллический $YVO_4:YbVO_4$.

По реакциям типа (2.5) и (2.6) в [49] получены $ScVO_4$ и $NdVO_4$. Ванадат аммония получен растворением V_2O_5 в горячем аммиаке:



Синтез полуаморфного YVO_4 в [8] проведен в процессе низкотемпературного растворения – осаждения. Исходными материалами служили растворы метаванадата аммония ($4 \cdot 10^{-2}$ М) и нитрата иттрия (0,5 М), взятые в стехиометрическом количестве ($Y / V = 1:1$). Значение pH поддерживалось на уровне 2,7. Время реакции составляло 10 мин. Осадок отделяли от раствора центрифугированием, затем его несколько раз промывали водой и ацетоном для полного удаления нитрата аммония. После этого осадок высушивали в печи при 323 К в течение 12–20 ч. Результаты рентгенофазового анализа показали, что образовывались кристаллы YVO_4 , которые характеризовались уширенными и не очень интенсивными дифракционными максимумами.

Ортованадаты YVO_4 и $GdVO_4$, легированные Tm^{3+}/Yb^{3+} , в [50] и [51] получали при осуществлении реакций:



Систематическое исследование синтеза высококачественных монокристаллических наностержней ортованадатов RVO_4 ($R = La, Nd, Sm, Eu, Dy$) с использованием гидротермального метода синтеза проведено в [52]. В качестве примера приведен синтез $LaVO_4$. Для этого 16 мл водного раствора $NaVO_3$ (0,2 М) вносили в 8 мл водного раствора $La(NO_3)_3$ (0,4 М) при комнатной температуре при интенсивном перемешивании. Раствор сразу после добавления $NaVO_3$ приобрел желтую окраску. Полученную желтую суспензию перемешивали в течение 10 мин, а затем добавляли 4,8 мл 1М водного раствора $NaOH$ для доведения pH до 4,5. Полученную желтую суспензию разделяли на две равные части. Первую половину отфильтровывали, промывали дистилли-

рованной водой и чистым этанолом, затем сушили при комнатной температуре в вакууме. В результате получен продукт в виде желтых призматических кристаллов. Проведенный анализ показал, что это моноклинный LaVO_4 . Вторую часть выливали в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием. Автоклав герметизировали и выдерживали при 453 К в течение 48 ч, а затем охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Полученный продукт (LaVO_4) фильтровали, промывали дистиллированной водой и чистым спиртом. Затем сушили на воздухе при 353 К. Полученный белый порошок представлял собой тетрагональный LaVO_4 .

Подобным методом получены наностержни RVO_4 ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}$) с тетрагональной структурой. При этом pH доводили до определенного значения (4,5–5,5), используя 1М водный раствор NaOH .

Заметим, что в [53] наночастицы YVO_4 синтезированы разложением металлополимерного геля в среде расплавленной инертной соли. Установлено, что применение солевого расплава KCl позволяет получать наночастицы ванадата иттрия менее агломерированными, чем синтез стандартным методом Печини. Размер наночастиц и их форма зависят от температуры и длительности прокаливания в солевом расплаве.

Выращивание монокристаллов ортованадатов RVO_4 . Выращивание монокристаллов редкоземельных ортованадатов осуществляют следующими методами: Чохральского, Вернейля, зонной плавки, Бриджмена [54], из раствора-расплава [55, 56], из расплава вытягиванием вниз [57] (известным как $\mu - PD$ (micro pulling down) [58]). В последнее время наиболее используемыми являются метод Чохральского (Cz) [48, 50, 51, 54, 59–76] и плавающей зоны (floating – zone (FZ)) [77–82].

Выращивание монокристаллов RVO_4 методом Чохральского проводится разными авторами, как правило, из иридиевых тиглей. Различие в условиях выращивания монокристаллов заключается главным образом в используемой атмосфере: $\text{N}_2 + \text{O}_2$ [48, 51, 59–61, 63, 65, 67, 68, 71–74], инертный газ + O_2 [62, 64], $\text{N}_2 + \text{CO}_2$ [48, 51], инертный газ [50, 65], скорости роста (1 мм/ч [76], 1–2 мм/ч [59–61, 71–74], 1,5–2,5 мм/ч [62], 1,5–2,0 мм/ч [48, 51], 1,0–1,5 мм/ч [65], 2 мм/ч [50, 70], 1–4 мм/ч [67], 0,5–3,0 мм/ч [68]).

На рис. 2.3–2.7 приведены фотографии различных монокристаллов RVO_4 , выращенных методом Чохральского.

Выращивание монокристаллов GdVO_4 из расплава методом вытягивания вниз проведено авторами работы [57]. К достоинствам этого метода было отнесено следующее:

- низкая конвекция расплава на фронте кристаллизации;
- близкий к единице эффективный коэффициент распределения легирующих примесей.



Рис. 2.3. Монокристалл YVO_4 [62]

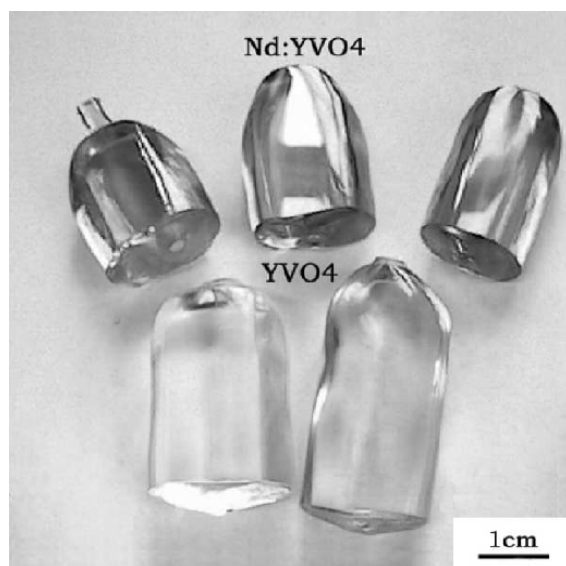


Рис. 2.4. Кристаллы Nd:YVO_4 и YVO_4 , выращенные методом Чохральского [54]

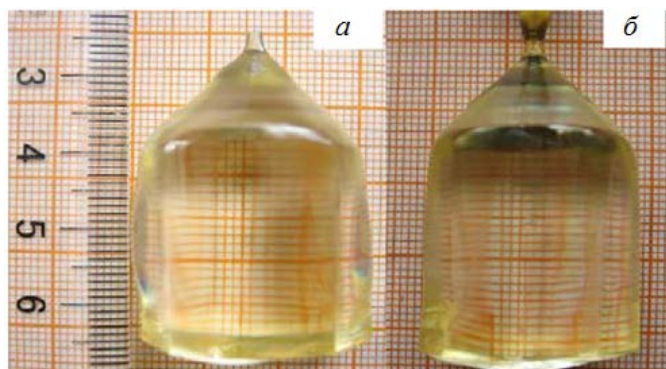


Рис. 2.5. Кристаллы Yb:YVO_4 с низким содержанием Yb , ат. %:
 $a - 0,5$; $б - 0,2$ [76]

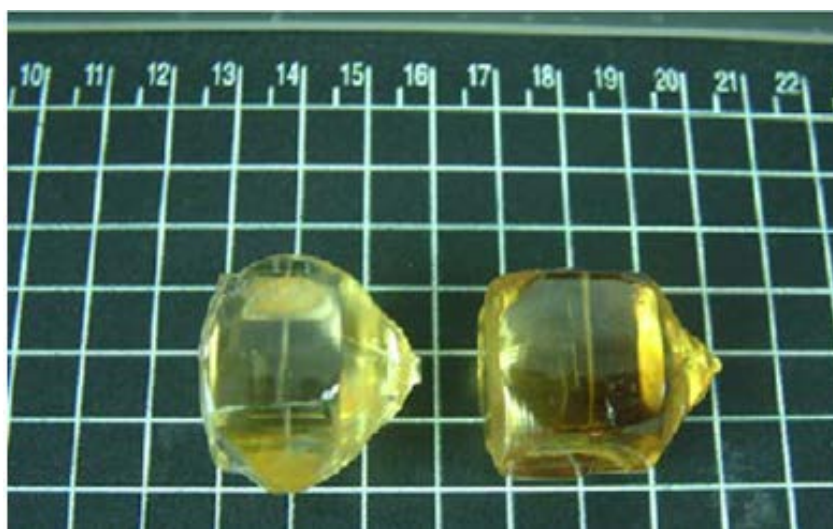


Рис. 2.6. Выращенные методом Чохральского монокристаллы YbVO_4 [74]

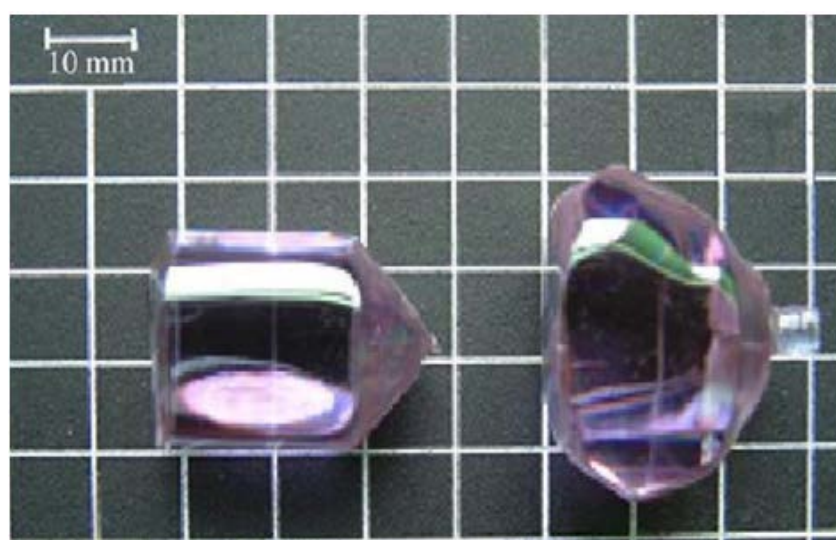


Рис. 2.7. Фотография кристаллов Nd:YbVO_4 [73]

При выращивании GdVO_4 использовали иридиевый тигель диаметром 20 мм с капиллярным отверстием диаметром 0,3–0,4 мм в днище. Кристаллы, выращенные в атмосфере азота, были непрозрачны и имели насыщенную окраску (рентгенофазовый анализ показал наличие посторонних фаз), в то время как кристаллы, выращенные в атмосфере $\text{N}_2 + (1-3) \% \text{O}_2$, были однофазными и имели бледно-желтую окраску при отсутствии легирующей добавки и голубую окраску при легировании неодимом. Особо подчеркивается высокая смачиваемость расплавами редкоземельных ортованадатов поверхности иридия, что вызывает некоторую сложность для выращивания кристаллов вытягиванием вниз [57]. Для преодоления этой проблемы была разработана конструкция формообразователя с вогнутой поверхностью и острым краем

(рис. 2.8). Отмечено, что такая технология может быть использована для выращивания других оксидных кристаллов, расплав которых хорошо смачивает поверхность иридия.

Из приведенных выше данных следует, что выращивание монокристаллов ортованадатов редкоземельных элементов различными методами проводят в присутствии кислорода в газовой фазе. В этом случае необходимо учитывать следующее. Исследование взаимодействия расплавов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с иридием проводили в атмосфере аргона [83]. При этом учитывали, что при использовании Ir в качестве тигельного материала для выращивания монокристаллов оксидных соединений рекомендуют применять инертную или слабоокислительную газовую среду [84, 85]. Согласно [86] частичное разрушение тигельного материала определяется его химическим взаимодействием с кислородсодержащими компонентами, присутствующими в газовой фазе (в том числе – в инертной атмосфере), а также распадом нестабильных летучих оксидов иридия [87]. Кроме того, состав газовой фазы существенно влияет на смачивание оксидными расплавами металлической подложки [83, 88, 89]. Так, например, на воздухе или в атмосфере азота с примесью кислорода расплав $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ полностью растекается по поверхности иридия, в то время как в инертной атмосфере этот расплав на Ir образует большой краевой угол смачивания ($70 \pm 5^\circ$). Сказанное выше позволяет заключить, что хорошее смачивание иридия расплавами ортованадатов редкоземельных элементов, отмеченное в [57], связано с присутствием кислорода в газовой фазе. Согласно [90] при определении состава кристаллизационной атмосферы пользуются следующим правилом: в качестве атмосферы кристаллизации предпочтительной является атмосфера, содержащая летучие компоненты кристаллизующего вещества. Из этого следует, что при выращивании оксидных соединений предпочтительной будет кислородсодержащая атмосфера. В то же время в [90] при получении монокристаллов простых оксидов, молибдатов, вольфрамов, гранатов и других оксидных соединений при использовании иридия в качестве тигельного материала рекомендуют вакуум, инертную и восстановительную атмосферу кристаллизации.

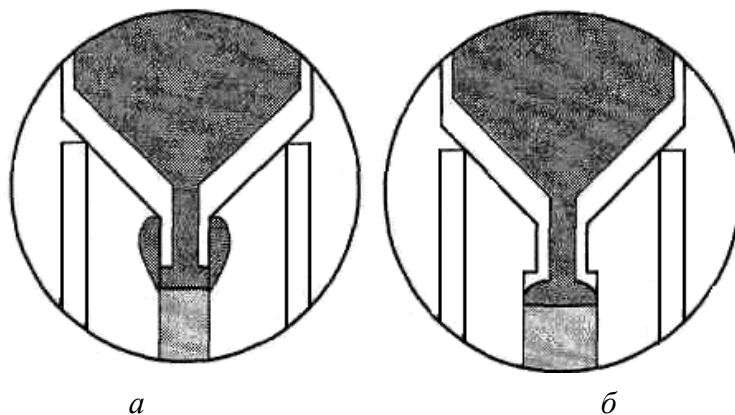


Рис. 2.8. Стандартный (а) и модифицированный (б) формообразователь [57]

Смачиваемость и адгезия в системе «металл – оксид» возрастают с повышением сродства жидкого металла к кислороду и уменьшением связи между атомами металла и кислорода в оксиде. Поэтому химическое взаимодействие металла с поверхностью оксида рассматривают как взаимодействие этого металла с кислородом оксида [91].

Смачивание характеризуется величиной краевого угла – угла между поверхностями жидкости и твердого тела на границе с окружающей средой. При этом различают равновесные Θ и неравновесные Θ_n краевые углы. Значение Θ зависит только от термодинамических свойств системы и определяется только удельными поверхностными энергиями фаз, участвующих в смачивании [92]:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}, \quad (2.10)$$

где σ_{13} , σ_{23} , σ_{12} – межфазные энергии на границах раздела фаз «твердое – газ», «твердое – жидкое» и «жидкое – газ» соответственно. Энергетическим параметром взаимодействия «твердое – жидкое» является работа адгезии W_a , которая, согласно уравнению Дюпре, определяется выражением

$$W_a = \sigma_{12} + \sigma_{13} - \sigma_{23}. \quad (2.11)$$

С учетом уравнения Юнга (2.10) уравнение (2.11) имеет следующий вид:

$$W_a = \sigma_{12}(1 + \cos \Theta). \quad (2.12)$$

При смачивании твердого тела жидкостью на границе раздела устанавливаются различные типы межатомных связей, которые в общем виде разделяют [92, 93] на физические (индукционные, дисперсионные, ориентационные) и химические (ионные и гомеопольярные). Если σ_{12} велико – порядка 10^3 мДж/м² (объемный эквивалент 10 – 10^2 кДж/моль), то хорошее смачивание и растекание в таких системах возможны лишь при действии химических сил. Для расплавов оксидов характерно более низкое значение σ_{12} – около 10^2 мДж/м² (объемный эквивалент – единицы кДж/моль). Поэтому в последних системах высокая степень смачивания возможна и под действием физических сил [93, 94].

Исходя из этого следует, что расплавы оксидов должны хорошо ($\Theta < 90$ град) смачивать твердые тела, что подтверждено экспериментально (табл. 2.1).

Таблица 2.1

**Краевые углы смачивания и адгезия жидких оксидов
к различным твердым телам при 1173 К [94]**

Подложка	B ₂ O ₃		Na ₂ O·2SiO ₂		
	Θ, град	W _a , мДж/м ²	Θ _{экс} , град	Θ _{расч} , град	W _a , мДж/м ²
Mo	23	162	14	74	570
Fe	9	167	42	73,5	480
Au	20	163	82	74	330
Pt	6	168	42	73	504
Графит	35	153	80	76	340
Алмаз	10	167	83	73,5	324
Al ₂ O ₃	13	166	38	73,7	417

Можно отметить, что W_a по порядку величины соответствует энергии физических сил связи. Из табл. 2.1 следует, что B₂O₃ по сравнению с Na₂O·2SiO₂ лучше смачивает твердую фазу. Для одного и того же твердого тела, экспериментально определив величину ($\sigma_{12}-\sigma_{23}$), например для B₂O₃ (по данным Θ и σ_{23}), и принимая во внимание, что данная величина сохранится и для другой жидкости, можно оценить Θ для другой жидкости (в данном случае бисиликата натрия), см. табл. 2.1.

При контакте твердых металлов (M') с расплавами оксидов ($M''O_y$) на границе раздела фаз могут устанавливаться новые связи $M' - O$ [93, 94]. Вследствие этого степень смачивания металлической подложки и адгезии к ней расплава оксида должна увеличиваться по мере возрастания по абсолютной величине ΔG образования соответствующих промежуточных оксидов. Тем не менее строгая корреляция Θ , $W_a - \Delta G$ не наблюдается, что можно объяснить сложностью процессов, протекающих на межфазной границе в такого типа контактных системах. Так, помимо установления связей $M' - O$ в зоне контакта и образования промежуточного оксида, возможно его растворение в расплаве оксида, смачивающего твердую подложку. Так, например, в [94] при изучении смачивания кобальта жидкими B₂O₃ и Na₂O·2SiO₂ наблюдали фиолетовую окраску расплава, никеля – светло-коричневую, молибдена – коричневую, титана – темно-коричневую, железа – зеленовато-голубую, меди – коричневую.

Данный процесс изменения состава промежуточной оксидной фазы, а также ее растворения в смачивающем расплаве приводят к ослаблению связи расплава оксида с исследуемой твердой фазой. Это, в свою очередь, приводит к зависимости степени смачиваемости в такой системе от интенсивности процесса растворения в зоне контакта [94].

В то же время условием прочной связи твердого тела с расплавом является отсутствие процесса растворения образовавшегося промежуточного оксида в расплаве и наличие достаточно сильных связей между атомами твердой фазы [95]. Таким образом, для реализации прочной связи твердого тела с расплавом оксида контакт «твердое – жидкое» должен осуществляться по схеме $M' - M' - O - M'' - O$ [94].

Ввиду того, что оксидные пленки в большинстве случаев представляют собой полупроводники, необходимо учитывать существование поверхностных зарядов. Так как такие пленки в нормальных условиях электрически нейтральны, то поверхностный заряд должен быть скомпенсирован равным по величине и обратным по знаку зарядом в приповерхностном слое полупроводника, который экранирует объем заряда образца от проникновения в него электрического поля [91].

Монокристаллы Tm:Ho:YVO_4 были выращены методом плавающей зоны со скоростью 5–10 мм/ч [77]. Отмечено влияние скорости вращения не только на форму границы раздела «твердое – жидкое», но и на образование дефектов. Ключевая проблема выращивания кристаллов Tm:Ho:YVO_4 – подходящий температурный градиент, в противном случае появляются включения и межзеренные границы.

Этот же метод был использован в [78] для выращивания монокристаллов Er:YVO_4 . Исходные Y_2O_3 , V_2O_5 , Er_2O_3 брали в необходимом соотношении и смешивали в спирте. Затем порошки высушивали на воздухе и прессовали в форме стержней диаметром 6 мм и длиной 60 мм, которые спекали в течение 25 ч при температуре 1473 К. Отмечено, что рост кристаллов Er:YVO_4 зависит от таких факторов, как однородная плотность перекристаллизуемого стержня, стабилизированный порошок и подходящие скорости вращения и выращивания.

Методом плавающей зоны выращены монокристаллы ScVO_4 , легированные неодимом [75], Nd:LaVO_4 [82], R:LuVO_4 ($\text{R} = \text{Nd, Tm, Yb}$) [80]. На рис. 2.9 показаны монокристаллы RVO_4 ($\text{R} = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$), выращенные методом плавающей зоны [81].

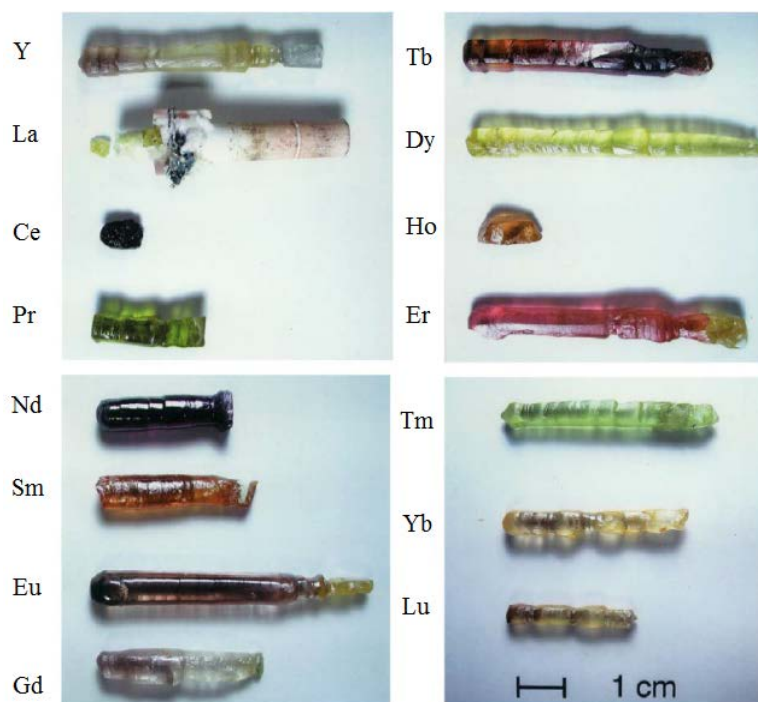


Рис. 2.9. Монокристаллы RVO_4 ($\text{R} = \text{Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$), выращенные методом плавающей зоны [81]

Для выращивания монокристаллов редкоземельных ортованадатов используют метод пьедестала с лазерным нагревом (laser-heated pedestal growth (LHPG)) [96, 97]. В [97] этим методом выращены монокристаллические волокна $R_{1-x}La_xVO_4$ ($R = Gd, Y; x = 0.2; 0.4$ и 1.0). Схема реализации метода показана на рис. 2.10. Скорость вытягивания изменялась от 9 до 18 мм/ч. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха. Полученные волокна имели диаметр 400–700 мкм и длину до 40 мм. Установлено, что все полученные волокна, содержащие лантан, были полностью прозрачными и не содержали никаких микроскопических включений. В то время как чистые и легированные волокна $GdVO_4$ и YVO_4 имели плохое оптическое качество и непрозрачный черный цвет. Кроме того, во всех случаях застывшая зона расплава была черной и непрозрачной.

Данные рентгеноструктурного анализа и направления роста исследованных волокон представлены в табл. 2.2. Выращенные волокна были монокристаллическими с такой же симметрией, как и у объемных монокристаллов RVO_4 (пр. гр. $I4_1 / amd$), за исключением волокон $LaVO_4$, которые имели симметрию $P2_1 / n$.

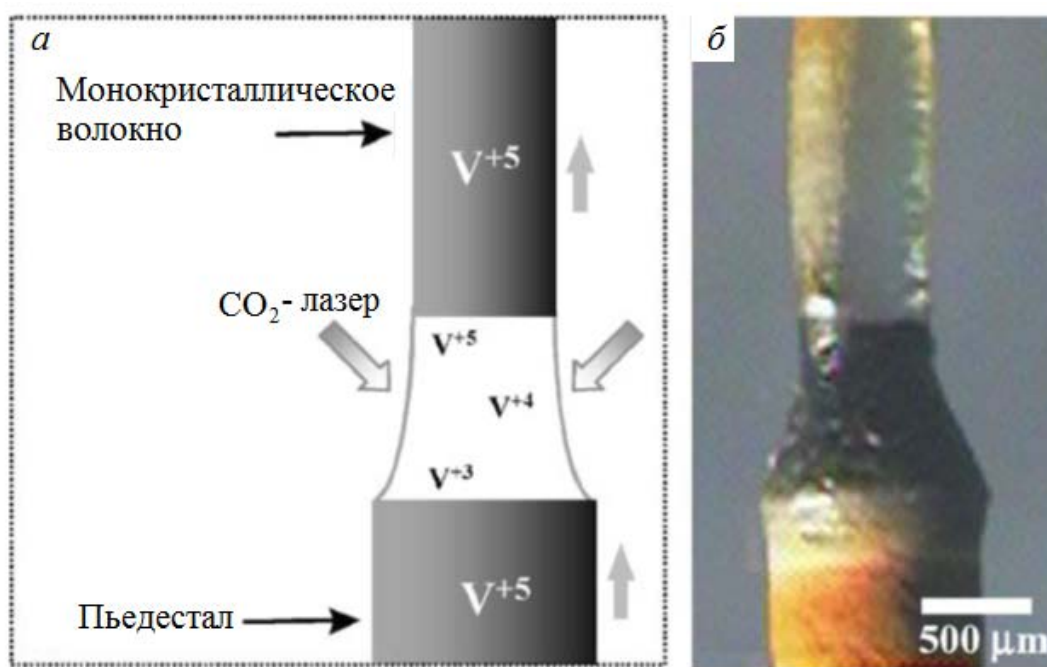


Рис. 2.10. Процесс роста $R_{1-x}La_xVO_4$ ($R = Gd, Y, x = 0.2, 0.4, 1.0$) [97]:

a – схема процесса роста вблизи расплавленной зоны;

б – фотография застывшей расплавленной зоны
в процессе роста волокна $Gd_{0.8}La_{0.2}VO_4$

**Рентгеноструктурный анализ
и направления роста $R_{1-x}La_xVO_4$ ($R = Gd, Y$)**

Параметры	$Gd_{0,8}La_{0,2}VO_4$	$Y_{0,8}La_{0,2}VO_4$	$Y_{0,6}La_{0,4}VO_4$	$LaVO_4$	YVO_4	$GdVO_4$
Пр.гр.	$I4_1/amd$	$I4_1/amd$	$I4_1/amd$	$P2_1/n$	$I4_1/amd$	$I4_1/amd$
$a, \text{\AA}$	7,247(3)	7,159(7)	7,248(13)	7,031(2)	7,1183	7,122(6)
$b, \text{\AA}$	7,247(3)	7,159(7)	7,248(13)	7,262(3)	7,1183	7,122(6)
$c, \text{\AA}$	6,385(2)	6,334(2)	6,400(4)	6,712(4)	6,2893	6,348(3)
Направление роста	(001)	(00 $\bar{1}$)	(0 $\bar{1}$ $\bar{1}$)	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)	—	—
Процесс роста / прозрачность	ст/пр	ст/пр	ст/пр	ст/пр	нс/ч	нс/ч

Примечание: ст/пр – стабильный / прозрачный, нс/ч – нестабильный / черный

Монокристаллы RVO_4 могут быть выращены из раствора-расплава. Так, например, монокристаллы YVO_4 получают при использовании в качестве растворителя $NaVO_3$, $Na_2B_4O_7$ [55] и V_2O_5 [90, 98], $LaVO_4$ – $Pb_2V_2O_7$, $Pb_3(VO_4)_2$ и $Na_2V_2O_7$ [55]. Тем не менее кристаллизация из растворов – расплавов имеет некоторые недостатки по сравнению с кристаллизацией из расплавов [99]:

- полученные кристаллы загрязнены растворителем до величин, определяющихся растворимостью в твердой фазе растущего кристалла при температуре кристаллизации;
- скорость роста кристаллов существенно ниже, чем при кристаллизации расплава.

3. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ОРТОВАНАДАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Большинство ортованадатов редкоземельных элементов имеют структуру типа циркона ZrSiO_4 (рис. 3.1) с тетрагональной сингонией, пространственной группой $I4_1 / amd$ [3, 10, 56, 100–102]. В качестве примера на рис. 3.2 показана структура циркон-типа YVO_4 [103].

Ортованадат лантана LaVO_4 имеет структуру типа монацита, пространственная группа $P2_1 / n$ [3, 101, 104, 105]. Полученные CeVO_4 , PrVO_4 и NdVO_4 окислением соответствующих ортованадитов при 573–623 К имеют структуру монацита [41]. Отмечено, что связь $\text{R}^{3+} - \text{VO}_4^{3-}$ в моноците слабее, чем в цирконе, а участие атомов V в формировании сверхобменного взаимодействия по цепи $\text{R} - \text{O} - \text{V} - \text{O} - \text{R}$ (как это наблюдается в ортованадатах со структурой циркона) маловероятно.

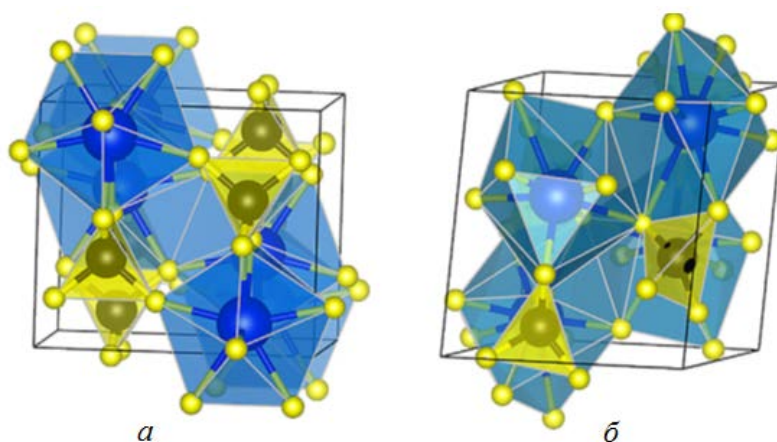


Рис. 3.1. Схематическое изображение структуры циркона (а) и монацита (б).
Большая синяя сфера – РЗМ-атом, черные сферы среднего размера – V,
небольшие желтые сферы – O [100]

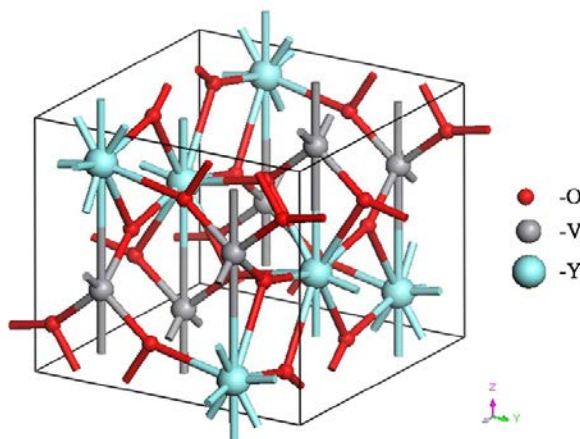


Рис. 3.2. Кристаллическая структура YVO_4 циркон-типа [103]

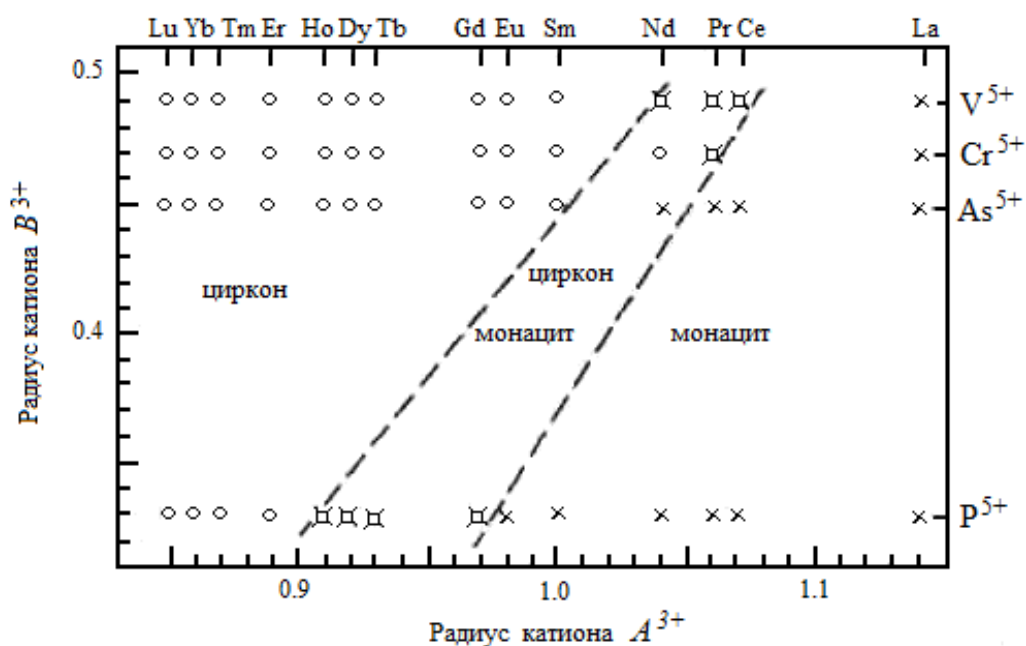


Рис.3.3. Диаграмма полей устойчивости соединений ABO_4 ,
 A – редкоземельный элемент или Y , B – P^{5+} , As^{5+} , Cr^{5+} , V^{5+} [41]

На диаграмме полей устойчивости типа $R_{A^{3+}} - R_{B^{5+}}$ для соединений ABO_4 (A – редкоземельный элемент или Y , B – P^{5+} , As^{5+} , Cr^{5+} , V^{5+}), приведенной на рис. 3.3, выделены области со структурами циркона, монацита и область, включающая в себя соединения, обладающие диморфизмом. Сделано заключение о том, что граница между монацитовою и цирконовою структурными типами для соединений ABO_4 расположена на границе элементов, в ряду которых в последовательности $La - Ce - Pr - Nd$ происходит понижение устойчивости структуры монацита.

Подобные результаты для соединений ABO_4 получены и авторами работы [106].

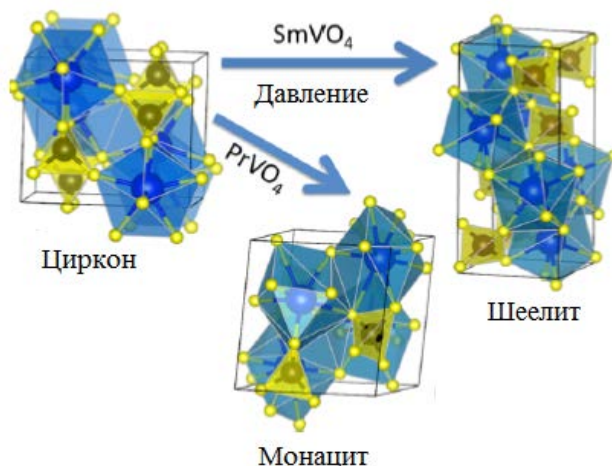


Рис. 3.4. Схема структурных переходов [107]

Согласно [101], при повышенных давлениях РЗЭ-фосфаты не претерпевают никаких изменений в типе структуры, в то время как в большинстве арсенатов и ванадатов РЗЭ наблюдается переход из структуры циркон-типа в структуру шеелит-типа. Схема возможных таких переходов показана на рис. 3.4 [107]. Эти данные подтверждены в ряде работ [108–111]. Структура YVO_4 шеелит-типа приведена на рис. 3.5. По данным [113] в $LuVO_4$ под давлением наблюдается последовательность фазовых переходов «циркон \rightarrow шеелит \rightarrow фергусонит».

Влияние давления на параметры решетки $LuVO_4$ и $ScVO_4$ показано в табл. 3.1. Особо отмечено, что выше 8,3 ГПа шеелит-фаза для $ScVO_4$ становится нестабильной по отношению к фергусонит-фазе, но эксперименты не выявили второго фазового перехода.

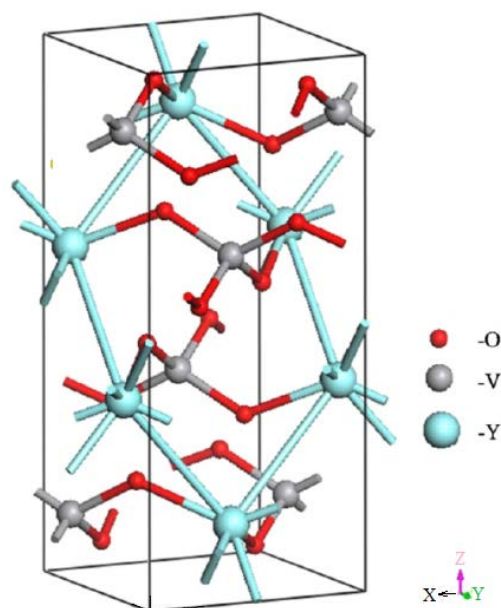


Рис. 3.5. Структура YVO_4 шеелит-типа [112]

Таблица 3.1

Рассчитанные параметры решетки a, b, c (Å) и β (град) для структур циркона, шеелита и фергусонита при различных давлениях для ортованадатов $LuVO_4$ и $ScVO_4$

Ванадат	Структура	Давление, ГПа	Параметры	Расчет [111]	Эксперимент
$LuVO_4$	Циркон	0	a, c	7,109; 6,727	7,027; 6,239 [113]
	Шеелит	17,4	a, c	4,892; 10,697	4,864; 10,580 [113]
	Фергусонит	30,4	a, c, b, β	4,945; 10,341; 4,705; 94,95	4,883; 10,376; 4,707; 94,172 [113]
$ScVO_4$	Циркон	0	a, c	6,859; 6,167	6,777; 6,131 [110]
	Шеелит	9,3	a, c	4,832; 10,481	4,811; 10,678 [75]
	Фергусонит	15,8	a, c, b, β	4,886; 10,256; 4,691; 95,72	4,886; 10,256; 4,691; 95,72 [111]

Параметры элементарной ячейки RVO_4 уменьшаются с ростом ионного радиуса катиона (табл. 3.2). Несмотря на некоторый разброс экспериментальных значений, полученных разными авторами, эта зависимость близка к линейной.

Таблица 3.2

**Параметры элементарной ячейки ортованадатов РЗЭ,
кристаллизующихся в структуре циркона**

Ортованадат	a , Å	c , Å	c/a	Источник
1	2	3	4	5
ScVO ₄	6,7803	6,1349	0,905	[3]
	6,770	6,136	0,906	[10]
	6,77761(5)	6,14045(8)	0,906	[42]
	6,7885 (3)	6,1392(6)	0,904	[49]
	6,7805	6,1336	0,905	[75]
	6,7804(1)	6,1345	0,905	[100]
	6,7805(2)	6,13461(3)	0,905	[110]
	6,8149(3)	6,1192(2)	0,898	[114]
	6,773(1)	6,126(1)	0,904	[115]
	6,77989(5)	6,13414(4)	0,905	[116]
YVO ₄	7,12	6,29	0,883	[78]
	7,1193	6,2892	0,883	[3]
	7,114	6,2892	0,880	[10]
	7,115(12)	6,327(13)	0,883	[26]
	7,11939(7)	6,28996(4)	0,883	[34]
	7,118	6,293	0,884	[35]
	7,1183(1)	6,2893(1)	0,884	[100]
	7,123	6,291	0,883	[116]
	7,123	6,292	0,883	[117]
LaVO ₄	7,1260	6,2950	0,883	[118]
	7,44	6,50	0,874	[3]
	7,49	6,59	0,880	[14]
CeVO ₄	7,4578(7)	6,5417(9)	0,877	[17]
	7,4013	6,4980	0,878	[3]
	7,390	6,491	0,878	[10]
	7,400(1)	6,495(1)	0,878	[40]
	7,4004(2)	6,4972(1)	0,878	[100]
	7,3990	6,4960	0,878	[117]
	7,3574	6,4668	0,879	[119]
	7,3668(5)	6,4852(5)	0,880	[120]
	7,4004(1)	6,4982(6)	0,878	[121]
	7,399	6,496	0,878	[122]
	7,399(2)	6,496(2)	0,878	[123]
	7,40	6,497	0,878	[124]
	7,4016	6,4980	0,878	[125]
	7,383(1)	6,485(1)	0,878	[126]
PrVO ₄	7,3640	6,4654	0,878	[3]
	7,363(1)	6,464(1)	0,878	[26]
	7,3631(1)	6,4650(1)	0,878	[100]
	7,3633	6,4652	0,878	[117]
	7,3365(3)	6,4410(5)	0,878	[120]
	7,3657	6,4707	0,878	[127]
	7,3641(1)	6,4649(2)	0,878	[128]

Продолжение табл. 3.2

1	2	3	4	5
NdVO ₄	7,3315	6,4359	0,878	[3]
	7,326	6,426	0,877	[10]
	7,335	6,431	0,877	[52]
	7,3308(1)	6,4356(1)	0,878	[100]
	7,3290	6,4356	0,878	[117]
	7,3391	6,4241	0,875	[119]
	7,3607(5)	6,463(5)	0,878	[120]
	7,33	6,435	0,866	[124]
	7,3333	6,4365	0,868	[127]
SmVO ₄	7,2654	6,3876	0,879	[3]
	7,265	6,389	0,879	[52]
	7,2652	6,3894	0,879	[117]
	7,1780	6,3194	0,880	[119]
	7,26	6,38	0,879	[124]
	7,2467(3)	6,3722(4)	0,879	[129]
	7,26577{6}	6,38807(6)	0,879	[130]
EuVO ₄	7,2373	6,3661	0,880	[3]
	7,236	6,367	0,880	[52]
	7,2357(1)	6,3657(1)	0,880	[110]
	7,2365	6,3675	0,880	[117]
	7,2132	6,3075	0,874	[119]
	7,235	6,362	0,879	[124]
GdVO ₄	7,2126	6,3483	0,880	[60]
	7,2131	6,3491	0,880	[3]
	7,196	6,345	0,882	[10]
	7,213(1)	6,350(1)	0,880	[37]
	7,218(1)	6,353(2)	0,880	[64]
	7,213(1)	6,348(2)	0,880	[66]
	7,211	6,350	0,881	[69]
	7,212	6,348	0,880	[70]
	7,2126	6,3483	0,880	[117]
	7,2132	6,3546	0,881	[119]
	7,216(2)	6,351(3)	0,880	[123]
	7,212	6,346	0,880	[124]
	7,212	6,346	0,880	[127]
	7,1926(2)	6,3392(3)	0,881	[129]
	7,2122(7)	6,346(2)	0,880	[131]
	7,213(1)	6,3353	0,880	[132]
TbVO ₄	7,1770	6,3263	0,881	[3]
	7,1774(1)	6,3264(1)	0,881	[100]
	7,1772	6,3289	0,882	[117]
	7,171(2)	6,323(3)	0,882	[123]
	7,1789	6,3254	0,881	[127]

1	2	3	4	5
DyVO ₄	7,1480	6,3067	0,882	[3]
	7,140	6,311	0,884	[52]
	7,1434	6,3130	0,884	[117]
	7,142	6,30	0,882	[124]
	7,1485	6,3071	0,882	[127]
	7,1324(2)	6,2972(3)	0,883	[129]
	7,1429(8)	6,300(2)	0,882	[131]
	7,1466(4)	6,3090(7)	0,883	[132]
HoVO ₄	7,1237	6,2890	0,883	[3]
	7,1227(1)	6,2891(1)	0,883	[100]
	7,1214	6,2926	0,884	[117]
	7,122	6,289	0,883	[124]
	7,1244	6,2878	0,883	[127]
	7,1189(2)	6,2839(2)	0,882	[129]
ErVO ₄	7,0973	6,2721	0,884	[3]
	7,102(1)	6,275(1)	0,884	[65]
	7,102(1)	6,275(1)	0,884	[66]
	7,0957(2)	6,2729(1)	0,884	[100]
	7,0975	6,2723	0,884	[117]
	7,101(2)	6,274(3)	0,884	[123]
TmVO ₄	7,071(1)	6,260(1)	0,885	[30]
	7,0682(1)	6,2593(1)	0,886	[100]
	7,0712	6,2606	0,885	[117]
	7,062(2)	6,252(3)	0,885	[123]
	7,068	6,259	0,886	[124]
	7,0705	6,2573	0,886	[127]
YbVO ₄	7,0439	6,2470	0,887	[3]
	7,043(1)	6,242(1)	0,886	[66]
	7,042	6,247	0,887	[72]
	7,0427(1)	6,2472(1)	0,887	[100]
	7,0435	6,2470	0,887	[117]
	7,046(2)	6,249(3)	0,887	[123]
LuVO ₄	7,0263	6,2329	0,887	[3]
	7,026(1)	6,233(1)	0,887	[36]
	7,026(3)	6,234(2)	0,887	[65]
	7,026(2)	6,234(2)	0,887	[66]
	7,0243	6,2316	0,887	[71]
	7,0254(1)	6,2347(1)	0,888	[100]
	7,0230(1)	6,2305(1)	0,887	[110]
	7,0243	6,2316	0,887	[117]
	7,025(2)	6,233(2)	0,887	[123]
	7,025	6,234	0,887	[124]
	7,0230(1)	6,2305	0,887	[134]

Структурные характеристики ортованадатов, кристаллизующихся в структуре монацита, приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

**Кристаллоструктурные характеристики
редкоземельных ортованадатов со структурой типа монацита**

Ортованадат	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	Источник
LaVO ₄	7,047	7,286	6,726	104,85	[3]
	7,0447	7,286	6,725	104,85	[14]
	7,043(1)	7,279(1)	6,717(1)	104,9	[40]
	7,0434(1)	7,280(1)	6,7224(1)	104,864(1)	[135]
	7,0534	7,2825	6,7047		[136]
	7,0434(5)	7,2793(7)	6,7211(6)		[137]
CeVO ₄	7,02	7,26	6,72	105,4	[3]
PrVO ₄	7,00	7,22	6,69	105,4	[3]
NdVO ₄	6,94	7,16	6,66	105,4	[3]

Большое количество работ посвящено исследованию влияния температуры на структурные характеристики ортованадатов: ScVO₄ [114], YVO₄ [118], LaVO₄ [136], DyVO₄ [138–140], HoVO₄ [140, 141], RVO₄ (R = Gd–Tm) [140], LuVO₄ [134], RVO₄ (R = La–Lu, Sc, Y) [116, 142], YbVO₄ [143, 144]. Установлено, что для анализируемых ортованадатов со структурой циркона наблюдается существенная разница в расширении параметров элементарной ячейки a и c . Так, например, для ScVO₄ при температуре 300 К эти параметры равны 6,8149 и 6,1192 Å соответственно (табл. 3.4) [114]. Повышение температуры до 634 К увеличивает значение a до 6,8358 Å, а c – до 6,1422 Å ($\Delta a = 0,0209$ Å, $\Delta c = 0,0230$ Å). Это приводит к тому, что коэффициент термического расширения α_c в интервале температур 300–634 К имеет большее значение, чем α_a ($11,27 \cdot 10^{-6}$ и $9,16 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ соответственно; $\alpha_c/\alpha_a = 1,23$). Для YVO₄ при 301 К $a = 7,1260$ Å, $c = 6,2950$ Å (табл. 3.4), в то время как при 943 К эти параметры равны 7,1403 и 6,3239 Å соответственно ($\Delta a = 0,0143$ Å, $\Delta c = 0,0289$ Å) [118].

В случае DyVO₄ в интервале температур 303–877 К изменения параметров элементарной ячейки следующие $\Delta a = 0,0177$ Å, $\Delta c = 0,0408$ Å (табл. 3.4) [138].

Таблица 3.4

**Влияние температуры на параметры элементарной
ячейки ScVO₄ [114], YVO₄ [118] и DyVO₄ [138]**

ScVO ₄			YVO ₄			DyVO ₄		
T , К	a , Å	c , Å	T , К	a , Å	c , Å	T , К	a , Å	c , Å
300	6,8149	6,1192	301	7,1260	6,2950	303	7,1483	6,3075
420	6,8201	6,1234	373	7,1267	6,2986	373	7,1516	6,3128
473	6,8229	6,1262	473	7,1280	6,3034	473	7,1516	6,3196
524	6,8255	6,1301	578	7,1298	6,3084	591	7,1527	6,3276
578	6,8308	6,1349	691	7,1324	6,3137	697	7,1598	6,3325
634	6,8358	6,1422	809	7,1357	6,3190	783	7,1590	6,3392
			943	7,1403	6,3239	877	7,1660	6,3483

Исследовано влияние температуры на термическое расширение LuVO_4 [134]. Установлено, что в области 298–1273 К изменения параметров ячейки могут быть описаны следующими уравнениями:

$$a(\text{\AA}) = 7,0214(3) + 2,60(5) \cdot 10^{-5} T, \quad (3.1)$$

$$c(\text{\AA}) = 6,2277(3) + 7,42(5) \cdot 10^{-5} T. \quad (3.2)$$

Из уравнений (3.1) и (3.2) следует, что для LuVO_4 наблюдается еще большая анизотропия изменения Δa и Δc .

В [140] проведены систематические экспериментальные и теоретические исследования теплового расширения редкоземельных ванадатов $R\text{VO}_4$ ($R = \text{Gd} - \text{Tm}$). Некоторые данные показаны на рис. 3.6–3.8.

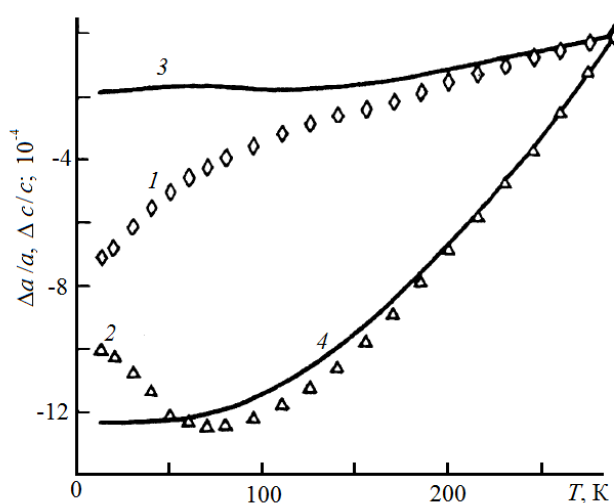


Рис.3.6. Влияние температуры на параметры тетрагональной элементарной ячейки HoVO_4 : $\Delta a/a$ (1) и $\Delta c/c$ (2), GdVO_4 : $\Delta a/a$ (3) и $\Delta c/c$ (4)

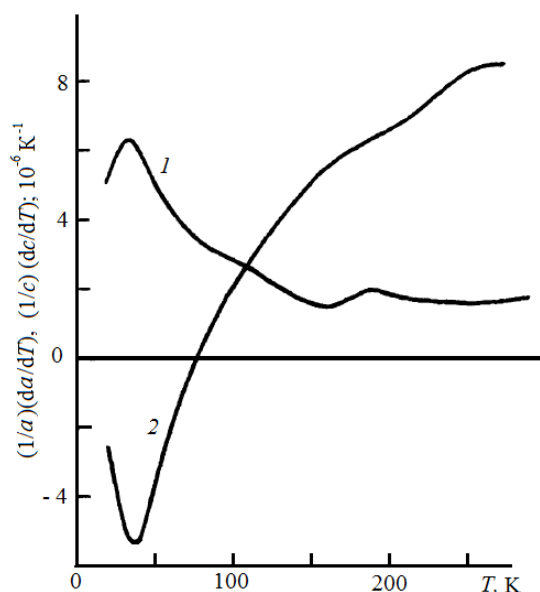


Рис. 3.7. Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения HoVO_4 : 1 – $(1/a)(da/dT)$, 2 – $(1/c)(dc/dT)$

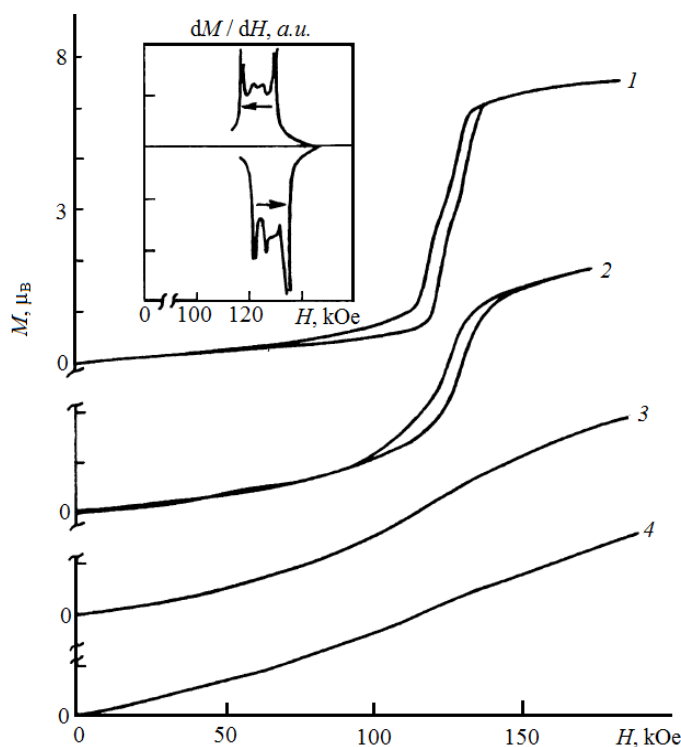


Рис. 3.8. Изотермы намагниченности HoVO_4 для магнитного поля вдоль тетрагональной оси: 1 – 4,2; 2 – 9; 3 – 19; 4 – 29 К. На вставке – дифференциальная восприимчивость при 4,2 К

Для сравнения в [140] приведены относительные изменения, нормированные на их значения при комнатной температуре: $\Delta a / a = a(T) / a_0 - 1$; $\Delta c / c = c(T) / c_0 - 1$ ($a_0 = a(290 \text{ К})$, $c_0 = c(290 \text{ К})$). Отмечено, что относительное изменение параметров элементарной ячейки GdVO_4 вдоль и перпендикулярно тетрагональной оси в интервале температур 10–290 К составляет $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ и $\sim 12,5 \cdot 10^{-4}$ соответственно. Подчеркнуто, что этим ортованадаты со структурой циркона отличаются от соответствующих редкоземельных фосфатов RPO_4 . На основании проведенных исследований в [140] сделано заключение о значительном магнитоупругом вкладе редкоземельных ионов в тепловое расширение ортованадатов, а также о существенном различии этого вклада для ванадатов и фосфатов. В работе [141] подобное отмечено и для HoVO_4 . Аномалии теплового расширения DyVO_4 , обусловленные квадрупольным упорядочением, отмечены авторами работы [139].

На рис. 3.9 показаны влияние температуры на параметры a и c кристалла YbVO_4 и для сравнения аналогичные зависимости для GdVO_4 [144]. Видно, что кривая $\Delta a / a$ для этого соединения при всех исследованных температурах проходит ниже соответствующей кривой для GdVO_4 . Отмечено, что при этом температурная зависимость отличается от дебаевской, для которой изменения невелики. Установлено, что на кривой $\Delta a / a$ при $T \sim 50 \text{ К}$ имеется особенность, характеризующаяся максимумом коэффициента теплового расширения $\alpha_a = (1/a) da / dT$ (рис. 3.10). Температурная зависимость $\Delta c / c$ ортованадата

YbVO_4 имеет немонотонный характер с минимумом в области 120 К [144]. В то же время коэффициент теплового расширения вдоль тетрагональной оси $\alpha_c = (1/c)dc/dT$ изменяет знак при ~ 120 К и имеет экстремум при ~ 50 К, совпадающий с максимумом коэффициента α_a (рис. 3.10). Подчеркнуто, что во всей исследованной области температур структура YbVO_4 остается тетрагональной, лишь изменяется немонотонно с температурой степень тетрагональности, определяемая величиной $\Delta c/c - \Delta a/a$ (рис. 3.9, кривая 4).

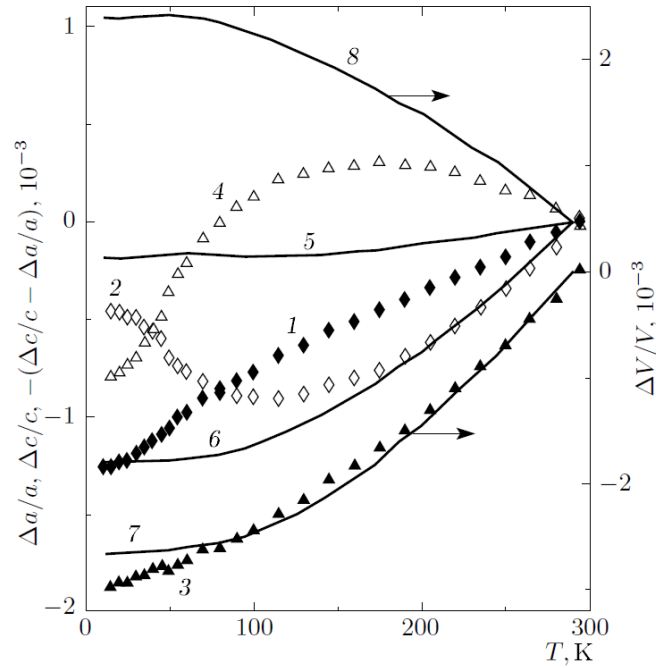


Рис.3.9. Влияние температуры на относительные изменения параметров ($\Delta a/a$) (1, 5), ($\Delta c/c$) (2, 6), объема $\Delta V/V$ (3, 7) и степени тетрагональности ($\Delta c/c - \Delta a/a$) (4, 8) элементарных ячеек YbVO_4 (1–4) и GdVO_4 (5–8)

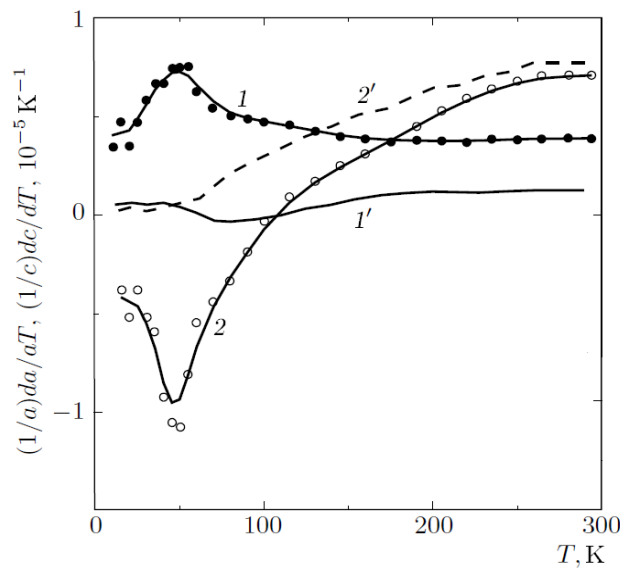


Рис. 3.10. Коэффициенты теплового расширения вдоль $(1/c)(dc/dT)$ (2, 2') и перпендикулярно $(1/a)(da/dT)$ (1, 1') тетрагональными осями YbVO_4 (1, 2) и GdVO_4 (1', 2')

Аномальные термические расширения YbVO_4 и TbVO_4 отмечены в работах [143] и [145].

В табл. 3.5 и на рис. 3.11 показано влияние температуры на параметры элементарной ячейки LuVO_4 и LuPO_4 [134].

Таблица 3.5

Сравнение влияния температуры на кристаллографические параметры структур LuVO_4 и LuPO_4

LuVO_4				LuPO_4		
T, K	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
298	7,0230(1)	6,2305(1)	307,31(1)	6,7895(3)	5,9560(4)	274,56(2)
373	7,0242(1)	6,2355(1)	307,66(1)	6,7914(3)	5,9585(4)	274,82(2)
473	7,0265(1)	6,2423(1)	308,19(1)	6,7951(4)	5,9618(5)	275,28(3)
573	7,0228(1)	6,2494(1)	308,71(1)	6,7989(3)	5,9664(4)	275,80(3)
673	7,0331(1)	6,2570(1)	309,34(1)	6,8050(3)	5,9725(4)	276,58(3)
773	7,0340(1)	6,2643(1)	309,94(1)	6,8090(3)	5,9768(4)	277,10(3)
873	7,0367(1)	6,2718(1)	310,55(1)	6,8132(3)	5,9814(4)	277,65(3)
973	7,0395(1)	6,2796(2)	311,18(1)	6,8171(4)	5,9859(4)	278,18(3)
1073	7,0422(1)	6,2873(2)	311,80(1)	6,8214(4)	5,9893(4)	278,69(3)
1173	7,0454(1)	6,2951(2)	312,47(1)	6,8249(4)	5,9932(4)	279,16(3)
1273	7,0478(1)	6,3022(2)	313,04(1)	6,8295(3)	5,9981(4)	279,76(3)

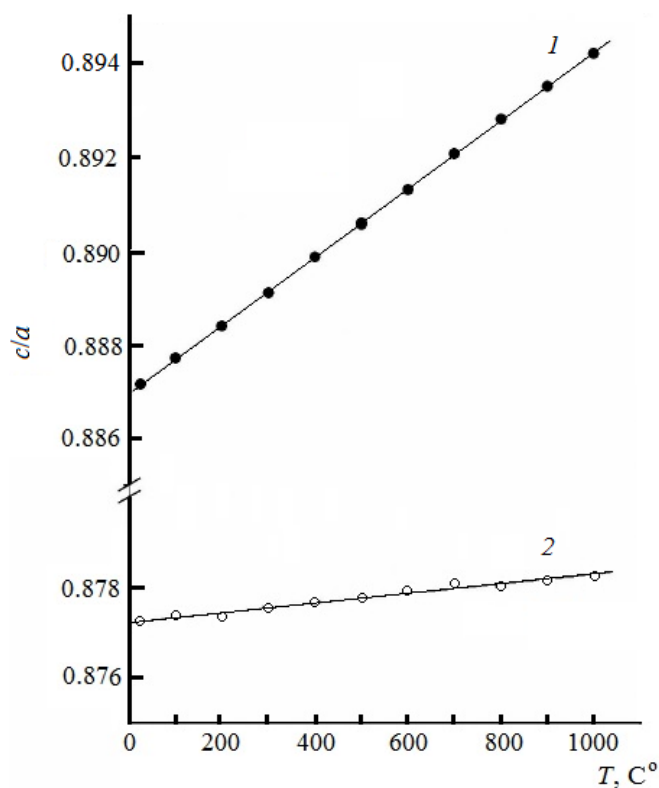


Рис. 3.11. Влияние температуры на параметры элементарной ячейки c/a :
1 – LuVO_4 , 2 – LuPO_4

Полученные значения аппроксимированы следующими уравнениями:

• LuVO_4

$$a(\text{\AA}) = 7,0214(3) + 2,60(5) \cdot 10^{-5}T, \quad (3.3)$$

$$c(\text{\AA}) = 6,2277(3) + 7,42(5) \cdot 10^{-5}T, \quad (3.4)$$

$$V(\text{\AA}^3) = 307,02(4) + ,0060(7) T; \quad (3.5)$$

• LuPO_4

$$a(\text{\AA}) = 6,7875(4) + 4,21(7) \cdot 10^{-5}T, \quad (3.6)$$

$$c(\text{\AA}) = 5,9542(4) + 4,41(8) \cdot 10^{-5}T, \quad (3.7)$$

$$V(\text{\AA}^3) = 274,30(5) + 0,0055(9)T. \quad (3.8)$$

Из табл. 3.5 следует, что для LuVO_4 значения Δa и Δc равны соответственно 0,0248 и 0,0717 \AA , в то время как для LuPO_4 они равны 0,0400 и 0,0421 \AA соответственно. Видно, что для LuPO_4 Δa и Δc близки между собой, в то время как для LuVO_4 наблюдается значительная анизотропия теплового расширения.

Связь теплового расширения со структурой оксидных соединений ABO_4 рассмотрена авторами работы [146]. Установлено, что при термическом расширении таких соединений доминирует расширение связи $A - O$.

Как указано выше, монокристаллы ортованадатов редкоземельных элементов получают при высоких температурах из расплава. Вследствие этого они могут содержать дефекты, вызванные термоактивационными процессами. Их наличие может приводить к неоднородному расщеплению и уширению спектральных линий редкоземельных активаторов, а также вызывать изменение формы комбинационного рассеяния света в таких материалах, что, в свою очередь, отразится на их лазерных характеристиках [147]. Характерной особенностью ортованадатов со структурой циркона является наличие в их кристаллических решетках $[\text{VO}]_4$ -групп в виде изолированных тетраэдров [1]. Прочная ковалентная связь внутри этих группировок дает возможность рассматривать их как отдельные структурные элементы, внутренние колебательные спектры которых дают информацию о строении и совершенстве решетки кристалла. Принимая это во внимание, авторы работы [147] исследовали структурное разупорядочение в кристаллах YVO_4 , GdVO_4 и CaWO_4 методом спектроскопии комбинационного рассеяния света в интервале температур 14–800 К. Установлено, что эффекты разориентации молекулярных фрагментов под действием термоактивированных процессов свойственны не только легкоплавким кристаллам (нитраты щелочных и щелочно-земельных металлов), но и ряду тугоплавких ванадатов и CaWO_4 . В GdVO_4 и CaWO_4 они наблюдаются при $T \sim 77$ К, в то время как для YVO_4 процесс разупорядочения становится заметным при температуре выше 600 К [147].

В [130] исследована структура SmVO_4 при 298 и 973 К. Установлено, что с увеличением температуры происходит изменение параметров элементарной ячейки ортованадата самария: $a = 7,28099(7) \text{\AA}$ ($\Delta a = 0,01522 \text{\AA}$), $c =$

6,3112(7) Å ($\Delta c = 0.04305$ Å), $V = 340,932(7)$ Å³ ($\Delta V = 3,697$ Å³). Другие данные о влиянии температуры на структуру SmVO₄ приведены в табл. 3.6. Эти результаты подтверждают выводы, приведенные в работе [146].

Согласно [100], связь между параметрами кристаллической структуры RVO₄ циркон-типа и ионными радиусами лантаноидов r^{3+} может быть описана эмпирическими уравнениями:

$$a(\text{Å}) = 2,6809 + 6,3244r^{3+} - 1,9221(r^{3+})^2, \quad (3.9)$$

$$c(\text{Å}) = 6,2173 - 1,3048r^{3+} + 1,3548(r^{3+})^2. \quad (3.10)$$

Значения r^{3+} для уравнений (3.9) и (3.10) взяты из [148].

Таблица 3.6

Влияние температуры на параметры структуры SmVO₄ (расстояние – Å; угол – град)

<i>T</i>	298 K	973 K
Sm – O	2,369(4)	2,385(5)
Sm – O ^I	2,480(4)	2,497(5)
V – O	1,713(4)	1,707(5)
O – Sm – O ^I	70,17(15)	70,79(18)
O – Sm – O ^{II}	92,59(4)	92,68(5)
O – Sm – O ^{III}	79,62(8)	79,39(10)
O – Sm – O ^{IV}	115,44(18)	155,0(2)
O – Sm – O ^V	134,40(11)	134,21(14)
O ⁱ – Sm – O ^{III}	135,84(12)	136,36(15)
O ⁱ – Sm – O ^V	64,23(19)	63,4(2)
O – V – O ^{VI}	114,04(14)	114,15(18)
O – V – O ^{VII}	100,7(3)	100,5(3)

Примечание: (I) $x, -y + 1, -z$; (II) $y - 3/4, x + 3/4, -z + 1/4$; (III) $-y + 1/4, x + 3/4, z + 1/4$; (IV) $-x, -y + 3/2, z$; (V) $-x, y + 1/2, -z$; (VI) $-y + 1/4, -x + 1/4, -z + 3/4$; (VII) $-x, -y + 1/2, z$.

В [101] отмечено, что на основе RVO₄ возможно образование твердых растворов. Так, например, это наблюдается в системе Ce_{1-x}Sr_xVO₄ ($0 \leq x \leq 0.175$). Параметры структуры этих твердых растворов приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Уточненные параметры структуры Ce_{1-x}Sr_xVO₄ ($0 \leq x \leq 0.175$). Пр. гр. *I4₁/amd* [101]

Параметры	CeVO ₄	Ce _{0,95} Sr _{0,05} VO ₄	Ce _{0,9} Sr _{0,1} VO ₄
<i>a</i> , Å	7,4004(1)	7,3940(1)	7,3779(2)
<i>c</i> , Å	6,4982(6)	6,4972(2)	6,4905(2)
<i>V</i> , Å ³	355,88(5)	355,21(3)	353,30(1)
	Ce _{0,875} Sr _{0,125} VO ₄	Ce _{0,85} Sr _{0,15} VO ₄	Ce _{0,825} Sr _{0,175} VO ₄
<i>a</i> , Å	7,3733(1)	7,3690(2)	7,3670(3)
<i>c</i> , Å	6,4914(2)	6,4886(3)	6,4894(1)
<i>V</i> , Å ³	352,91(1)	352,35(1)	532,20(2)

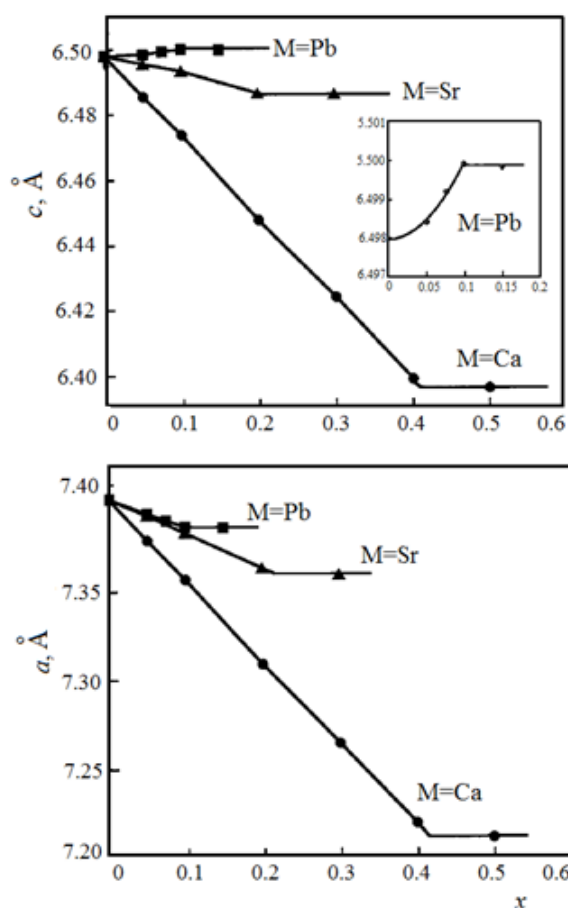


Рис. 3.12. Параметры элементарной ячейки (a и c) $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) в зависимости от x [101]

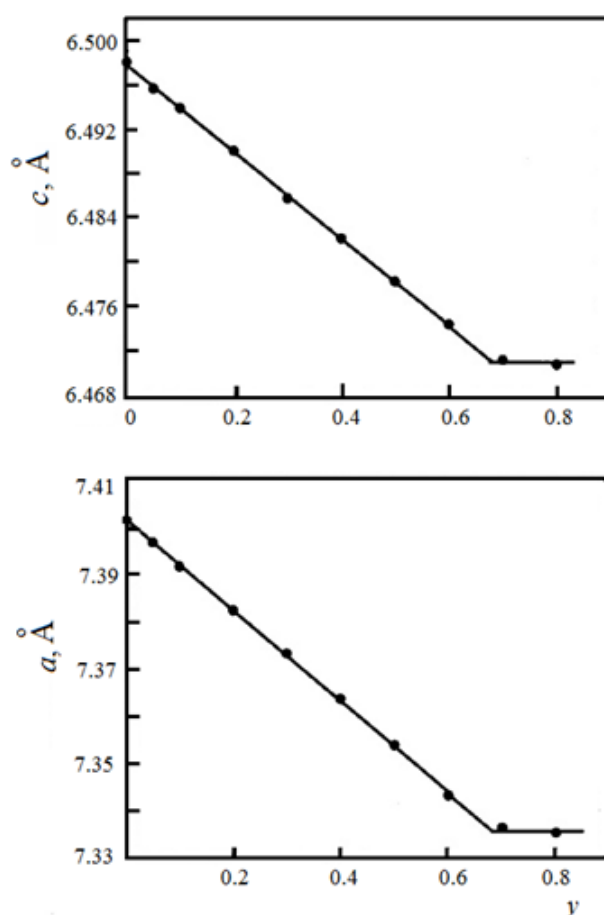


Рис. 3.13. Параметры элементарной ячейки (a и c) $\text{Ce}_{1-y}\text{Bi}_y\text{VO}_4$ в зависимости от y [101]

Для твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) и $\text{Ce}_{1-y}\text{Bi}_y\text{VO}_4$ параметры элементарной ячейки показаны на рис. 3.12 и 3.13 соответственно.

Параметры твердых растворов со структурой монацита приведены в табл. 3.8 [149].

Таблица 3.8

Параметры элементарной ячейки ванадатов со структурой монацита

Соединение	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β , град	$V, \text{\AA}^3$
CeVO_4	6,98	7,22	6,76	105,02	329,04
$\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{VO}_4$	7,042	7,278	6,722	104,9	332,93
$\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{VO}_4$	7,04	7,278	6,72	104,9	332,74
$\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{VO}_4$	7,034	7,266	6,704	104,8	331,27
$\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{VO}_4$	7,036	7,276	6,719	104,9	332,41
LaVO_4^*	7,0434	7,2801	6,7224	104,865	333,17
LaVO_4^{**}	7,043	7,279	6,717	104,9	332,78
LaVO_4^{***}	7,047	7,826	6,725	104,85	358,50
LaVO_4^{****}	7,07	7,29	6,77	105	337,04
LaVO_4^{*****}	7,047	7,286	6,725	104,85	333,76
$\text{Li}_{0,15}\text{La}_{0,95}\text{VO}_4^{1)}$	7,047	7,283	6,726	104,86	333,66

Соединение	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, \text{град}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{Li}_{0,30}\text{La}_{0,9}\text{VO}_4$	7,042	7,28	6,717	104,84	332,87
$\text{Li}_{0,60}\text{La}_{0,80}\text{VO}_4$	7,038	7,272	6,715	104,84	332,21
$\text{Li}_{0,90}\text{La}_{0,70}\text{VO}_4$	7,034	7,268	6,712	104,83	331,71
$(\text{Ba}_{1/3}\text{La}_{1/3}\text{Th}_{1/3})\text{VO}_4$	7,070	7,323	6,810	104,96	340,63
$(\text{Ba}_{1/3}\text{Pr}_{1/3}\text{Th}_{1/3})\text{VO}_4$	7,066	7,315	6,801	104,94	339,65
$(\text{Ba}_{0,5}\text{Th}_{0,5})\text{VO}_4$	7,046	7,3089	6,8066	105,8	338,29
$([\text{Ca}_{0,00}\text{Ba}_{1,00}]_{1/3}\text{La}_{1/3}\text{Th}_{1/3})\text{VO}_4$	7,071	7,324	6,81	104,96	340,72
$([\text{Ca}_{0,10}\text{Ba}_{0,90}]_{1/3}\text{La}_{1/3}\text{Th}_{1/3})\text{VO}_4$	7,065	7,319	6,803	104,93	339,90
$([\text{Ca}_{0,20}\text{Ba}_{0,80}]_{1/3}\text{La}_{1/3}\text{Th}_{1/3})\text{VO}_4$	7,059	7,307	6,796	104,9	338,75

Примечание: * – [135], ** – [40], *** – [150], **** – [151], ***** – [152]; 1) $\text{Li}_{3x}\text{La}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$)

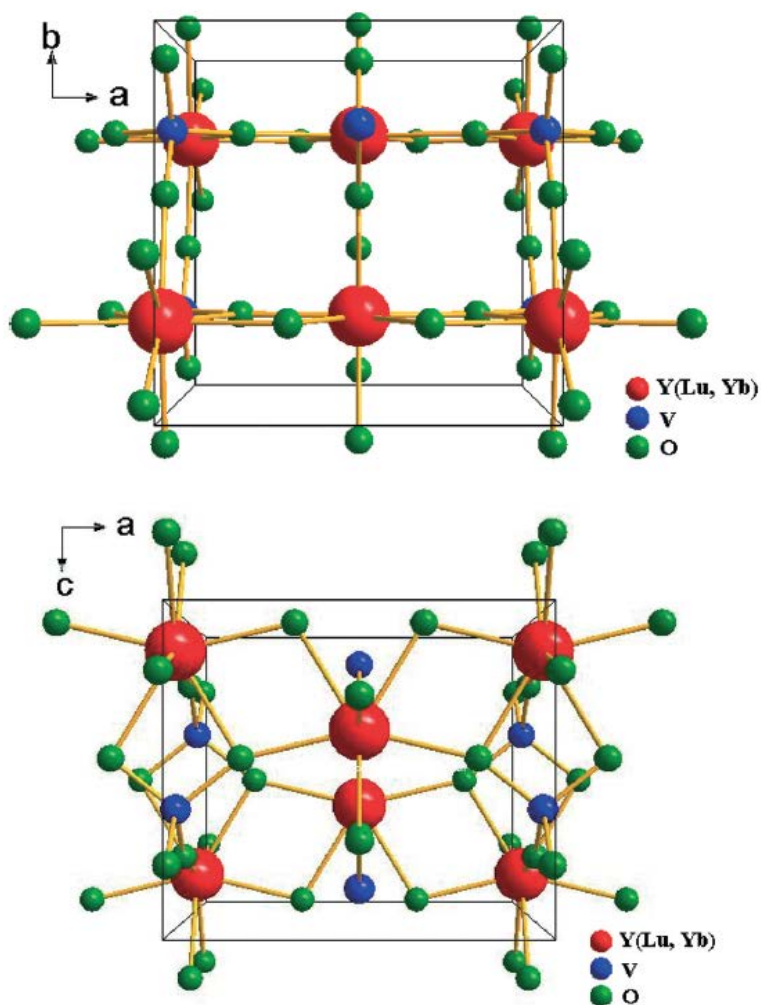


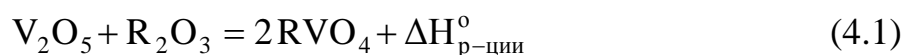
Рис. 3.14. Структура $\text{Yb:Y}_{0.79}\text{Lu}_{0.21}\text{VO}_4$ [153]

В качестве примера на рис. 3.14 показана структура твердого раствора $\text{Yb:Y}_{0.79}\text{Lu}_{0.21}\text{VO}_4$ [153].

4. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОВАНАДАТОВ

После опубликования работ [1, 3, 154], в которых были приведены сведения о теплофизических свойствах ортованадатов RVO_4 , в литературе появилось много новых данных, которые разбросаны по различным источникам. Поэтому рассмотрим результаты по теплофизическим свойствам соединений RVO_4 , полученные в последнее время.

В работе [20] методом сравнения площадей тепловых эффектов на кривых ДТА для гадолиния, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция определены теплоты реакций образования ортованадатов RVO_4 при 943 К:



По закону Гесса рассчитаны энтальпии образования указанных ортованадатов при этой температуре (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Энтальпии образования (кДж/моль) ортованадатов
 RVO_4 ($R = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) при 943 К [20]

RVO_4	$GdVO_4$	$DyVO_4$	$HoVO_4$	$ErVO_4$	$TmVO_4$	$YbVO_4$	$LuVO_4$
$-\Delta H_f^0$	1775,7	1786,1	1781,5	1791,5	1763,1	1733,0	1786,5

В [155] значения энтальпии образования RVO_4 при 943 К методом приближенного расчета приведены к стандартным условиям, а также вычислены значения молярной теплоемкости C_p этих ортованадатов при 943 и 298 К. Эти данные приведены на рис. 4.1.

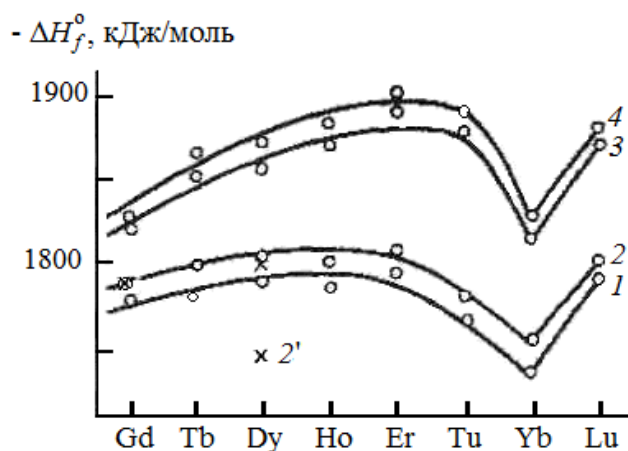


Рис. 4.1. Энтальпия образования ортованадатов RVO_4 (1, 2) и оксидов R_2O_3 (3, 4) при 298 К (2, 4) и 943 К (1, 3): 1, 2 — [155]; 2' — [156]; 3, 4 — [157]

Теплота образования соединений RVO_4 ($R = Y, La, Sm, Nd, Gd, Dy$) в работе [156] определена с помощью термического анализа (табл. 4.2).

Таблица 4.2

**Теплоты образования (кДж/моль) RVO_4
($R = Y, La, Sm, Nd, Gd, Dy$)**

RVO_4	$LaVO_4$	$NdVO_4$	$SmVO_4$	$GdVO_4$	$DyVO_4$	YVO_4
$-\Delta_f H^\circ$	1741,1	1766,4	1764,5	1782,9	1792,7	1796,2

Можно отметить, что для одинаковых соединений в [155] и [156] получены близкие результаты.

Энтальпия образования соединений RVO_4 ($R = Sc, Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu$) в [158] определена с помощью калориметрии растворения в оксидном расплаве $2PbO \cdot B_2O_3$ при 1075 К. При этом было учтено, что данные, полученные разными авторами, различаются между собой на 10–50 кДж/моль. Сравнение этих результатов показано в табл. 4.3.

Таблица 4.3

**Энтальпии образования (кДж/моль) из элементов ($\Delta H_{f,el}$)
редкоземельных ортованадатов при 298 К**

RVO_4	$-\Delta H_{f,el}, [159]$	$-\Delta H_{f,el}, [155]$	$-\Delta H_{f,el}, [156]$	$-\Delta H_{f,el}, [160]$
$LuVO_4$	1794	1800	–	1807
$TmVO_4$	1805	1779	–	1819
$ErVO_4$	1811	1809	–	1829
$HoVO_4$	1804	1800	–	1823
YVO_4	1817	–	1796	1839
$DyVO_4$	1798	1804	1793	1818
$TbVO_4$	1800	1796	–	1826
$GdVO_4$	1783	1788	1783	1811
$EuVO_4$	1703	–	–	1729
$SmVO_4$	1786	–	1765	1815
$NdVO_4$	1782	–	1766	1815
$PrVO_4$	1785	–	–	1821
$CeVO_4$	1781	–	–	1820

Полученные в [158] данные приведены в табл. 4.4.

Энтальпии образования ванадатов RVO_4 в [158] были сравнены с фосфатами [161], танталатами и ниобатами [162, 163] (рис. 4.2). Видно, что ванадаты имеют параллельную зависимость, но обладают меньшей энергией об-

разования из оксидов, отражая более низкую кислотность V_2O_5 относительно P_2O_5 . С увеличением ионных радиусов стабильность RPO_4 ($R = Sc, Y, La-Nd, Sm-Lu$) увеличивается от $LuPO_4$ к $LaPO_4$. Наклоны двух зависимостей схожи. Фосфаты кристаллизуются со структурой циркона и/или шеелита (монацита), в то время как ванадаты ($LaVO_4$ -монацита) кристаллизуются со структурой типа циркона [158]. Согласно [164], значения энтальпий образования фосфатов ложатся на одну линейную зависимость от ионных радиусов, несмотря на существование различных структур. Параллельная зависимость, наблюдаемая для всех исследованных соединений (рис. 4.2), по мнению авторов [158], подтверждает этот вывод.

Таблица 4.4

Энтальпия растворения (ΔH_{ds}) для оксидов РЗЭ и редкоземельных ортованадатов при 1075 К в расплаве $2 \text{ PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ и энтальпии образования из оксидов ($\Delta H_{f,ox}$) и из элементов ($\Delta H_{f,el}$) для ортованадатов при 298 К [158]

R_2O_3	ΔH_{ds} , кДж/моль	RVO_4	ΔH_{ds} , кДж/моль	$-\Delta H_{f,el}$, кДж/моль	$-\Delta H_{f,ox}$, кДж/моль
Sc_2O_3	$77,83 \pm 1,89$ (9)	ScVO_4	$69,27 \pm 1,53$ (3)	$-1752,2 \pm 2,2$	$-22,4 \pm 1,8$
Lu_2O_3	$2,54 \pm 0,37$ (7)	LuVO_4	$94,80 \pm 2,02$ (8)	$-1799,9 \pm 2,3$	$-85,6 \pm 2,0$
Tm_2O_3	$18,30 \pm 0,82$ (8)	TmVO_4	$108,17 \pm 1,94$ (6)	$-1810,9 \pm 2,3$	$-91,1 \pm 1,9$
Er_2O_3	$50,06 \pm 0,40$	ErVO_4	$106,43 \pm 2,93$ (8)	$-1797,5 \pm 3,2$	$-73,2 \pm 2,9$
Ho_2O_3	$-23,97 \pm 0,32$ (7)	HoVO_4	$104,75 \pm 1,50$ (10)	$-1824,6 \pm 1,9$	$108,8 \pm 1,5$
Y_2O_3	$32,80 \pm 0,80$	YVO_4	$121,89 \pm 1,45$ (8)	$-1839,2 \pm 1,9$	$-97,5 \pm 1,5$
Dy_2O_3	$46,90 \pm 0,40$	DyVO_4	$105,45 \pm 1,70$ (8)	$-1780,8 \pm 2,1$	$-74,0 \pm 1,7$
Tb_2O_3	$9,60 \pm 0,20$ (7)	TbVO_4	$116,91 \pm 1,79$ (11)	$-1811,9 \pm 2,1$	$104,2 \pm 1,8$
Gd_2O_3	$25,70 \pm 0,20$	GdVO_4	$129,47 \pm 1,02$ (6)	$-1797,5 \pm 1,6$	$-108,7 \pm 1,1$
Eu_2O_3	$42,39 \pm 0,44$ (6)	EuVO_4	$134,59 \pm 1,83$ (8)	$-1712,2 \pm 2,2$	$-105,4 \pm 1,9$
Sm_2O_3	$27,30 \pm 0,60$ (8)	SmVO_4	$136,51 \pm 1,95$ (10)	$-1802,2 \pm 2,3$	$-114,9 \pm 1,9$
Nd_2O_3	$14,30 \pm 0,90$	NdVO_4	$142,58 \pm 1,96$ (9)	$-1806,8 \pm 2,3$	$127,5 \pm 2,0$
Pr_2O_3	$16,50 \pm 0,20$	PrVO_4	$139,47 \pm 1,33$ (7)	$-1803,6 \pm 1,8$	$123,3 \pm 1,4$
Ce_2O_3	$83,34 \pm 1,86$ (7)	CeVO_4	$97,69 \pm 1,88$ (8)	$-1875,0 \pm 3,0$	$-202,4 \pm 5,2$

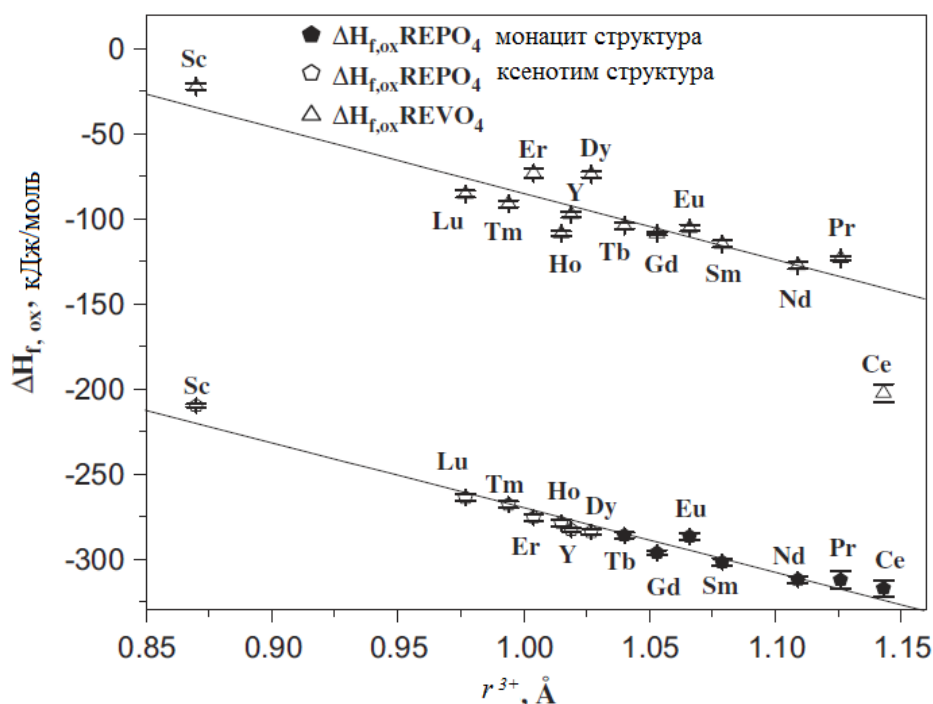


Рис. 4.2. Сравнение энтальпий образования RVO_4 [158] и RPO_4 [161] из оксидов при 298 К в зависимости от ионного радиуса r^{3+} . Закрашенные символы отвечают структуре шеелита, пустые – циркона

Энтальпия решетки лантаноидов RVO_4 ($\text{R} = \text{Ce} - \text{Lu}$, за исключением Pm) в [165] была определена с помощью цикла Борна – Габера и эмпирических уравнений. Было установлено, что частная производная энтальпии решетки по молярному объему (рис. 4.3) соответствует по величине и размерности модулям сдвига в этих кристаллах.

Термодинамические свойства (энтропия, изменение энтальпии, приведенной функции Гиббса) ScVO_4 в области 14,52–347,13 К определены в [115] по сглаженным значениям теплоемкости. Измерения теплоемкости выполнены при помощи адиабатического вакуумного калориметра. Установлено, что теплоемкость с увеличением температуры возрастает без видимых аномалий. Сглаживание проводили по уравнению [166]

$$C_p(T) = a_0 T (C_V)^2 + n \left[\frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 a_j D_j(\Theta_j/T) + a_4 E(\Theta_E/T) + a_5 K(\Theta_L/T, \Theta_U/T) \right], \quad (4.2)$$

где n – число атомов в молекуле вещества (для ScVO_4 $n = 6$); D и E – дебаевская и эйнштейновская функции; K – K -функция Киффера [167]; $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_E, \Theta_L, \Theta_U$ – характеристические температуры; $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$ – линейные коэффициенты.

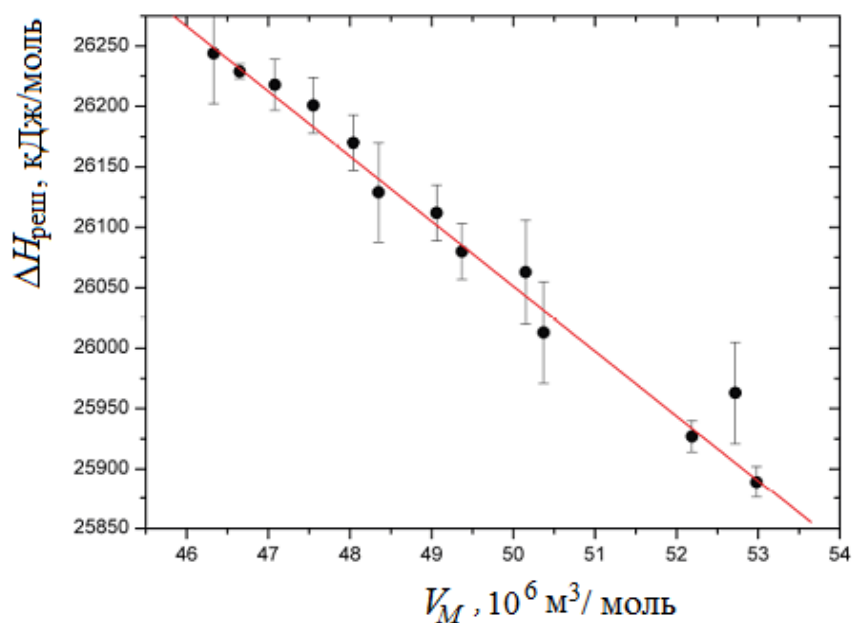


Рис. 4.3. Зависимость энтальпии решетки лантаноидов RVO_4 ($R = \text{Ce-Lu}$, за исключением Pm) от молярного объема

Уравнение (4.2) в [115] было использовано для расчета термодинамических свойств ScVO_4 (табл. 4.5). Эти значения при $T = 298,15 \text{ К}$ приведены в табл. 4.6.

Таблица 4.5

Теплоемкость и термодинамические функции ScVO_4 в области 0–350 К

$T, \text{ К}$	$C_p,$ Дж/(моль·К)	$S(T),$ Дж/(моль·К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T),$ Дж/(моль·К)
1	0,00007	0,00002	0,000018	0,000002
2	0,00058	0,00020	0,000343	0,00003
4	0,00462	0,00158	0,004892	0,00036
6	0,01560	0,00526	0,02403	0,00126
8	0,0372	0,01243	0,07521	0,00303
10	0,0746	0,02441	0,1845	0,00596
12	0,1375	0,04316	0,3927	0,01044
14	0,2397	0,07149	0,7638	0,01693
16	0,3958	0,1131	1,392	0,0211
18	0,6167	0,1719	2,395	0,03877
20	0,9110	0,2515	3,913	0,05578
25	1,987	0,5617	10,97	0,1229
30	3,539	1,054	24,60	0,2342
35	5,317	1,743	47,08	0,3980
40	7,863	2,629	80,39	0,6193
45	10,52	3,706	126,2	0,9006
50	13,43	4,962	186,0	1,242
55	16,53	6,386	260,8	1,644
60	19,78	7,963	351,6	2,104
65	23,12	9,677	458,8	2,619

T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot K)$	$S(T), \text{Дж}/(\text{моль} \cdot K)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{Дж}/\text{моль}$	$\Phi^\circ(T), \text{Дж}/(\text{моль} \cdot K)$
70	26,49	11,51	582,8	3,189
75	29,88	13,46	723,7	3,808
80	33,24	15,49	881,5	4,474
85	36,56	17,61	1056	5,184
90	39,80	19,79	1247	5,934
95	42,96	22,03	1454	6,722
100	46,03	24,31	1676	7,544
110	51,87	28,97	2166	9,280
120	57,30	33,72	2712	11,12
130	62,32	38,51	3311	13,04
140	66,95	43,30	3957	15,03
150	71,25	48,07	4649	17,07
160	75,22	52,79	5381	19,16
170	78,90	57,47	6152	21,28
180	82,34	62,07	6959	23,41
190	85,55	66,61	7798	25,57
200	88,56	71,08	8669	27,73
210	91,38	75,47	9569	29,90
220	94,04	79,78	10500	32,07
230	96,55	84,02	11450	34,24
240	98,92	88,18	12430	36,40
250	101,2	92,26	13430	38,55
260	103,3	96,27	14450	40,70
270	105,3	100,2	15490	42,83
280	107,3	104,1	16560	44,94
290	109,1	107,9	17640	47,05
300	110,8	111,6	18740	49,14
310	112,5	115,3	19850	51,22
320	114,1	118,9	20990	53,27
330	115,6	122,4	22130	55,32
340	117,0	125,9	23300	57,34
350	118,4	129,3	24480	59,34

Таблица 4.6

**Теплоемкость и термодинамические функции ScVO_4
при $T = 298,15 \text{ K}$ [144]**

$\Delta_f H^\circ (298,15 \text{ K})$ [115]	$-1752,2 \pm 2,2 \text{ кДж}/\text{моль}$
$\Delta_f G^\circ (298,15 \text{ K})$	$-1644,0 \pm 2,2 \text{ кДж}/\text{моль}$
$\Delta_f S^\circ (298,15 \text{ K})$	$-362,8 \pm 0,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot K)$
$C_p^\circ (298,15 \text{ K})$	$110,5 \pm 0,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot K)$
$S^\circ (298,15 \text{ K})$	$110,9 \pm 0,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot K)$
$H^\circ (298,15 \text{ K}) - H^\circ (0)$	$18,53 \pm 0,01 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot K)$
$\Phi^\circ (298,15 \text{ K})$	$48,75 \pm 0,12 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot K)$

Теплоемкость ScVO_4 в области 328–1000 К измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии [197]. Влияние температуры на теплоемкость ортованадата скандия описано уравнением Майера – Келли [169]:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (4.3)$$

которое для данного соединения имеет следующий вид:

$$C_p = 133,30 + (15,6 \cdot 10^{-3}) - (29,95 \cdot 10^5)T^{-2}. \quad (4.4)$$

Значение коэффициента корреляции для уравнения (4.4) равно 0,9993.

Используя уравнение (4.4), по известным термодинамическим соотношениям

$$H^\circ(T) - H^\circ = \int C_p(T) dT, \quad (4.5)$$

$$S^\circ(T) - S^\circ = \int \frac{C_p(T)}{T} dT, \quad (4.6)$$

в [168] определили изменение энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(328 \text{ К})$ и энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(328 \text{ К})$. Результаты расчетов приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Термодинамические функции ScVO_4

$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	$H^\circ(T) - H^\circ(328 \text{ К}), \text{ кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T) - S^\circ(328 \text{ К}), \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
328	116,2	—	—
350	119,2	2,59	7,64
400	124,6	8,69	23,93
450	128,5	15,02	38,84
500	131,5	21,53	52,54
550	134,0	28,17	65,20
600	136,0	34,92	76,94
650	137,8	41,76	87,90
700	139,3	48,69	98,17
750	140,7	55,69	107,8
800	142,0	62,76	117,0
850	143,2	69,90	125,6
900	144,4	77,09	133,8
950	145,5	84,33	141,7
1000	146,5	91,63	149,1

На рис. 4.4 приведены данные по температурной зависимости молярной теплоемкости ScVO_4 , полученные в [168] и [115] (0 – 350 К).

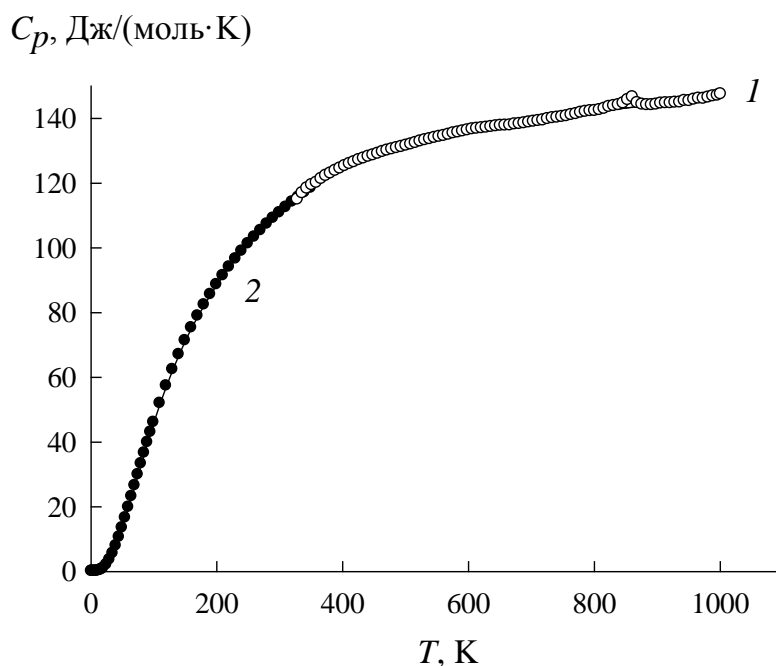


Рис. 4.4. Температурная зависимость теплоемкости ScVO_4 :
1 – [168], 2 – [115]

Из рис. 4.4 видно, что имеется хорошее совпадение результатов как в области комнатных температур (только в этой области эксперименты выполнены в [168] и [115]), так и в зависимости $C_p = f(T)$. Установлено, что эти результаты по теплоемкости ScVO_4 в интервале температур 30–1000 К могут быть описаны уравнением Ричета – Фикета [170]

$$C_p = k_o + k \ln T + k_1 T^{-1} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3}, \quad (4.7)$$

которое для анализируемой системы имеет следующий вид:

$$C_p = 130,80 + 4,66 \ln T - 16,11 \cdot 10^3 T^{-1} + 633,60 \cdot 10^3 T^{-2} - 824,38 \cdot 10^4 T^{-3}. \quad (4.8)$$

Можно отметить, что уравнение (4.8) лучше, чем другие известные уравнения [171], описывает влияние температуры на теплоемкость ScVO_4 .

На рис. 4.5 показано изменение удельной теплоемкости ортованадатов редкоземельных элементов группы скандия (RVO_4 , $\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) в зависимости от радиуса иона r_{R}^{3+} [168].

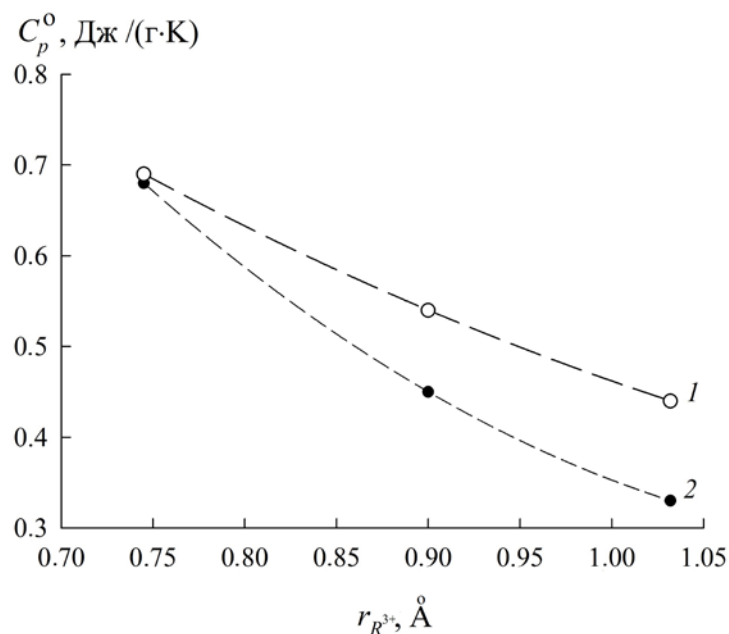


Рис. 4.5. Изменение стандартной теплоемкости соединений:
1 – RVO_4 и 2 – R_2O_3 , в зависимости от радиуса иона R^{3+} ($R = Sc, Y, La$)

Из рис. 4.5 видно, что значения C_p^0 закономерно уменьшаются по мере увеличения ионного радиуса. Значения C_p^0 для $ScVO_4$ взяты из [115, 168], YVO_4 – из [35], а для $LaVO_4$ – из работы [36]. Отмечено [168], что наличие корреляции между удельной теплоемкостью и радиусом ионов r_R^{3+} для ортованадатов Sc, Y и La является несколько неожиданным, так как они имеют разную структуру: $ScVO_4$ и YVO_4 кристаллизуются в тетрагональной сингонии ($I4_1/amd$), а $LaVO_4$ – моноклинной ($P2_1/n$). Значения радиусов r_R^{3+} соответствующих ионов взяты из [148]. На рис. 4.5 приведена и зависимость $C_p^0(R_2O_3) = f(r_R^{3+})$ для оксидов R_2O_3 (значения C_p^0 для них взяты из работы [172]). На основании этих результатов заключено [168], что зависимости $C_p^0(RVO_4) = f(r_R^{3+})$ и $C_p^0(R_2O_3) = f(r_R^{3+})$ имеют подобный вид.

В [35] приведены данные по теплоемкости и термодинамическим свойствам YVO_4 в области 13–347 К. Эти данные приведены в табл. 4.8. Высокотемпературная теплоемкость YVO_4 (363–1000 К) измерена авторами работы [34]. Полученные результаты показаны на рис. 4.6. Зависимость $C_p = f(T)$ описана уравнением (4.3), которое для YVO_4 имеет следующий вид:

$$C_p = 130,59 + 25,6 \cdot 10^{-3} T - 22,08 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (4.9)$$

На основании уравнения (4.9) рассчитаны термодинамические свойства YVO_4 (табл. 4.9).

Термодинамические свойства YVO_4 [35]

$T, \text{ K}$	$C_p,$ Дж/(моль·К)	$S(T),$ Дж/(моль·К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T),$ Дж/(моль·К)
15	0,450	0,1776	1,957	0,04714
20	1,242	0,4023	5,956	0,1045
25	2,567	0,8124	15,27	0,2017
30	4,368	1,433	32,42	0,3522
35	6,591	2,268	59,65	0,5637
40	9,181	3,314	98,94	0,8399
45	12,08	4,560	152,0	1,182
50	15,24	5,994	220,2	1,590
60	22,10	9,370	406,4	2,597
70	29,33	13,32	663,4	3,840
80	36,47	17,70	992,7	5,295
90	43,17	22,39	1391	6,932
100	49,38	27,27	1854	8,721
110	55,13	32,24	2377	10,63
120	60,45	37,27	2956	12,64
130	65,38	42,31	3585	14,73
140	69,94	47,32	4262	16,88
150	74,17	52,29	4983	19,08
160	78,10	57,21	5744	21,31
170	81,75	62,05	6544	23,56
180	85,15	66,82	7379	25,83
190	88,30	71,51	8246	28,11
200	91,25	76,12	9144	30,40
210	94,00	80,64	10070	32,68
220	96,59	85,07	11020	34,96
230	99,03	89,42	12000	37,24
240	101,3	93,68	13000	39,50
250	103,5	97,86	14030	41,75
260	105,7	102,0	15070	43,99
270	107,7	106,0	16140	46,21
280	109,6	109,9	17230	48,42
290	111,5	113,8	18330	50,61
298,15	113,0	116,9	19250	52,38
300	113,4	117,6	19460	52,78
310	115,2	121,4	20600	54,93
320	117,0	125,1	21760	57,06
330	118,8	128,7	22940	59,18
340	120,5	132,3	24140	61,28

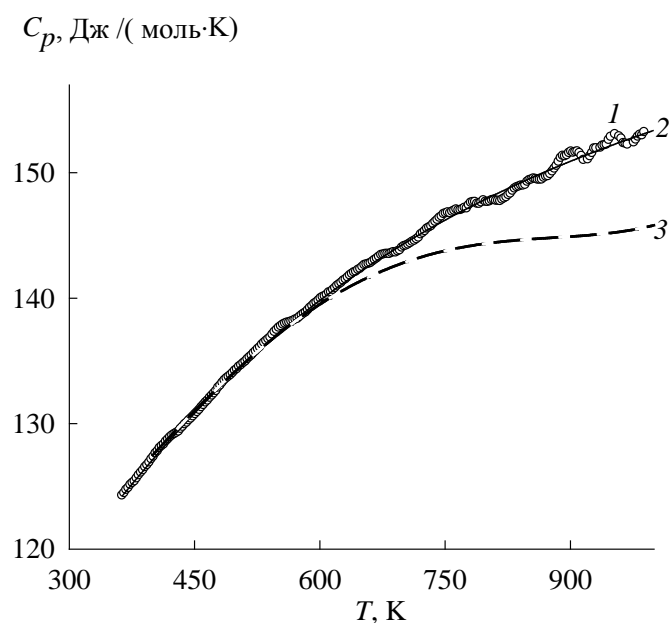


Рис. 4.6. Температурная зависимость теплоемкости YVO_4 [34]:
1 – эксперимент; 2 – расчет по уравнению (4.9), 3 – расчет по модели Дебая

Таблица 4.9

Сглаженные величины теплоемкости и рассчитанные по ним термодинамические свойства YVO_4 [34]

$T, \text{ K}$	$C_p, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{ K)}$	$H^\circ(T) - H^\circ(363 \text{ K}), \text{ кДж/моль}$	$S^\circ(T) - S^\circ(363 \text{ K}), \text{ Дж/(моль} \cdot \text{ K)}$
363	123,1	—	—
400	127,0	4,63	12,14
450	131,2	11,09	27,36
500	134,6	17,74	41,36
550	137,4	24,54	54,32
600	139,8	31,47	66,38
650	142,0	38,51	77,66
700	144,0	45,66	88,26
750	145,9	52,91	98,25
800	147,6	60,25	107,7
850	149,3	67,67	116,7
900	150,9	75,18	125,3
950	152,5	82,76	135,5
1000	154,0	90,42	141,4

Используя найденное значение характеристической температуры Дебая, равное 728 K, и таблицы функций Дебая (Θ_D/T) [173], в [34] рассчитали C_p YVO_4 (рис. 4.6). Видно, что при $T > 650 \text{ K}$ имеется разница между экспериментальными и рассчитанными значениями C_p , причем с ростом температуры это различие увеличивается. Учитывая, что в модели Дебая рассчитывают C_v ,

а не C_p , в [34] рассчитаны значения C_V по приближенной формуле Нернста – Линдемана [173]:

$$C_p - C_V = 0,0214 \frac{T}{T_{\text{пл}}} C_p^2. \quad (4.10)$$

С использованием температуры плавления $T_{\text{пл}}$ YVO_4 , равной 2083 ± 25 К [7], по уравнению (4.10) были рассчитаны величины C_V в исследованном интервале температур. Установлено, что значения C_V при росте температуры до 1000 К увеличиваются до предела Дюлонга – Пти, не превышая его при этом.

На рис. 4.7 приведены данные по теплоемкости YVO_4 , полученные в [34] (363–1000 К) и в [35] (13–347 К). Можно отметить, что имеется хорошее соответствие этих результатов. Установлено, что в области 25–1000 К они описываются одним общим уравнением [170], имеющим для указанного интервала температур следующий вид:

$$C_p = 64,39 + 12,72 \ln T - 12,07 \cdot 10^3 T^{-1} + 431,43 \cdot 10^3 T^{-2} + 497,24 \cdot 10^4 T^{-3}. \quad (4.11)$$

Методом адиабатической калориметрии в [36] измерена теплоемкость LaVO_4 в области температур 7–345 К. Полученные результаты приведены в табл. 4.10.

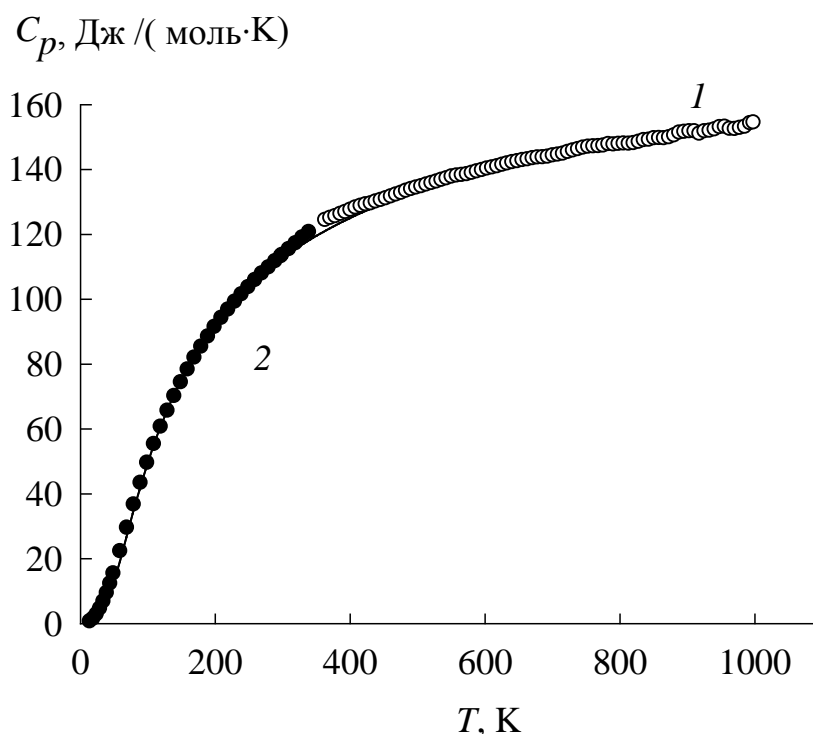


Рис. 4.7. Температурная зависимость теплоемкости YVO_4 :
1 – [34], 2 – [35]

Теплоемкость и термодинамические функции LaVO_4 [36]

T, K	C_p , Дж/(моль·К)	$S(T)$, Дж/(моль·К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль	$\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль·К)
10	0,2308	0,1172	0,8454	0,03261
15	0,9603	0,3175	3,437	0,08835
20	2,5450	0,7920	11,87	0,1983
25	4,8400	1,595	30,07	0,3918
30	7,0702	2,723	61,22	0,6819
35	10,98	4,152	107,8	1,072
40	14,54	5,849	171,5	1,561
45	18,23	7,774	253,4	2,142
50	21,95	9,888	353,9	2,810
60	29,31	14,54	610,3	4,370
70	36,41	19,60	939,3	6,181
80	43,05	24,90	1337	8,188
90	49,19	30,33	1799	10,35
100	54,87	35,81	2319	12,62
110	60,12	41,29	2895	14,98
120	64,99	46,73	3520	17,40
130	69,51	52,12	4193	19,86
140	73,71	57,42	4910	22,35
150	77,64	62,64	5666	24,87
160	81,30	67,77	6461	27,39
170	84,72	72,80	7292	29,91
180	87,92	77,74	8155	32,43
190	90,91	82,57	9049	34,94
200	93,71	87,31	9973	37,44
210	96,34	91,94	10920	39,93
220	98,81	96,48	11900	42,40
230	101,1	100,9	12900	44,85
240	103,4	105,3	13920	47,27
250	105,5	109,5	14970	49,68
260	107,4	113,7	16030	52,06
270	109,3	117,8	17110	54,42
280	111,1	121,8	18220	56,76
290	112,8	125,7	19340	59,07
298,15	114,2	128,9	20260	60,93
300	114,5	129,6	20470	61,36
310	116,0	133,4	21630	63,62
320	117,6	137,1	22790	65,86
330	119,0	140,7	23980	68,07
340	120,4	144,3	25170	70,26

Стандартные значения термодинамических функций для LaVO_4 таковы:
 $C_p = 114,2 \pm 0,23$ Дж/(моль·К), $S^\circ = 128,9 \pm 0,26$ Дж/(моль·К), $H^\circ(298,15 \text{ K}) - H^\circ(0) = 20,26 \pm 0,04$ кДж/моль, $\Phi^\circ = 60,93 \pm 0,12$ Дж/(моль·К).

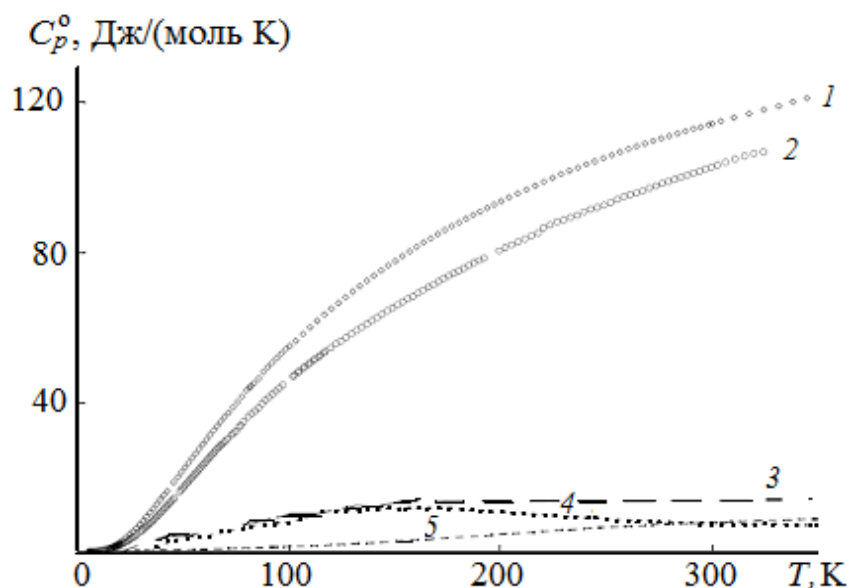


Рис. 4.8. Разница во вкладах колебаний в теплоемкость: 1 – LaVO_4 ; 2 – LaPO_4 ; 3 – $C_p(\text{LaVO}_4) - C_p(\text{LaPO}_4)$; 4 – $C_R(\text{LaVO}_4) - C_R(\text{LaPO}_4)$; 5 – $C_i(\text{LaVO}_4) - C_i(\text{LaPO}_4)$; (C_R – вклад крутильных колебаний, C_i – вклад внутриионных колебаний) [36]

Отмечено, что несмотря на то, что ортованадаты РЗЭ изоструктурны ортофосфатам, значение теплоемкости RVO_4 выше (рис. 4.8) [36].

Предположено, что связано это с различием вкладов в теплоемкость крутильных колебаний соединений (C_R), а также внутриионных колебаний (C_i) фосфат- и ванадат-ионов (при 325 К это различие составляет ~ 6 Дж/(моль·К)).

Теплоемкость редкоземельных ортованадатов RVO_4 ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) в области 5–300 К измерена с использованием адиабатического калориметра [38]. Эти результаты приведены в табл. 4.11.

Теплоемкость PrVO_4 измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 396–1023 К [128]. Полученные данные описаны уравнением Майера – Келли (4.3), имеющим для PrVO_4 следующий вид:

$$C_p = 132,62 + 15,2 \cdot 10^{-3} T - 14,07 \cdot 10^{-5} T^{-2}. \quad (4.12)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (4.12) равен 0,9948.

Рассчитанные с использованием уравнения (4.12) термодинамические функции PrVO_4 приведены в табл. 4.12. Из нее следует, что при всех исследованных температурах молярная теплоемкость не превышает классический предел Дюлонга – Пти $3Rs$, где R – универсальная газовая постоянная; s – число атомов в формульной единице PrVO_4 ($s = 6$).

Таблица 4.11

Теплоемкость и термодинамические свойства ванадатов редкоземельных элементов
(C_p , S – Дж/(моль·К); ΔH , ΔG – Дж/моль) [38]

T , К	C_p	ΔH	S	$-\Delta G$	C_p	ΔH	S	$-\Delta G$
	PrVO ₄				NdVO ₄			
5	0,09	0,204	0,042	0,018	0,276	–	–	–
10	1,620	3,770	0,474	0,984	0,354	1,188	0,156	3,702
15	4,20	18,30	1,800	5,958	1,074	4,458	0,414	1,710
20	7,11	46,76	3,234	17,92	2,826	13,68	0,930	4,926
25	10,32	90,06	5,160	38,93	5,400	33,60	1,806	11,55
30	13,68	150,0	7,340	70,14	8,640	60,78	3,078	31,56
35	17,16	226,5	9,680	112,4	12,78	114,4	4,722	50,94
40	20,58	321,0	12,20	167,2	17,52	189,8	6,720	79,02
45	23,88	432,1	14,82	234,8	22,56	290,8	9,120	119,6
50	27,12	559,4	17,50	315,4	28,50	417,6	11,76	170,4
60	33,54	856,8	23,01	517,8	35,28	730,2	17,46	317,4
70	40,20	1232	28,68	776,4	41,46	1107	23,22	518,4
80	46,98	1668	34,49	1090	48,48	1557	29,22	780,6
90	53,10	2168	40,37	1460	55,08	2075	35,34	1106
100	59,16	2729	46,29	1898	61,14	2656	41,46	1487
120	69,90	4023	58,04	2942	71,76	3988	47,52	1715
140	78,90	5511	69,48	4216	80,28	5510	59,28	2789
160	88,20	7182	80,64	5723	85,92	7188	70,50	4094
180	90,00	8946	91,02	7440	92,70	8988	81,06	5606
200	96,9	10810	100,9	9360	97,56	10890	91,08	7326
220	102,3	12800	110,3	11470	102,1	12890	100,6	9252
240	107,7	14910	119,5	13780	107,8	14970	109,6	11340
260	111,9	17110	128,3	16250	110,9	17150	118,4	13630
280	116,1	19390	136,7	18900	115,0	19400	126,8	16090
298,15	119,4	20330	144,1	21460	118,4	21530	134,1	18440
300	119,7	21740	144,9	21730	118,8	21740	134,8	18680
320	122,4	24170	146,7	24700	122,8	24160	142,6	21480
340	124,5	26630	160,2	27830	128,6	26670	150,2	24410
	SmVO ₄				EuVO ₄			
5	0,540	0,330	0,072	0,024	0,144	–	–	–
10	3,000	1,494	0,240	0,882	0,240	0,774	0,108	0,330
15	1,470	5,556	0,552	2,712	0,756	3,054	0,288	1,266
20	4,080	18,05	1,254	7,038	1,890	9,498	0,648	3,462
25	6,840	43,73	2,370	15,88	3,780	23,22	1,254	8,100
30	10,74	87,18	3,954	33,36	6,420	48,48	2,166	16,50
35	14,94	151,3	5,916	55,74	9,420	92,70	3,288	22,38
40	19,08	236,3	8,160	90,60	12,78	149,0	4,842	44,64
45	22,98	341,3	10,62	137,4	16,44	222,2	6,558	72,96
50	26,82	465,8	13,26	196,8	20,22	313,9	8,490	110,6
60	33,30	766,8	18,72	355,8	28,20	555,8	12,88	216,8
70	33,90	1132	24,36	571,2	35,70	878,4	17,82	370,3

SmVO ₄					EuVO ₄			
80	45,30	1558	30,00	843,0	42,90	1271	23,04	574,3
90	51,00	2040	35,70	1171	50,10	1736	28,50	832,2
100	56,46	2577	41,34	1557	51,00	2272	35,82	1145
120	66,96	3812	52,56	24970	71,10	3554	45,84	1946
140	75,60	5242	63,60	3656	81,90	5090	57,66	2973
160	82,56	6822	74,10	5034	90,30	6816	69,12	4244
180	89,46	8538	84,24	6618	97,68	8700	80,22	5740
200	94,50	10380	93,96	8412	103,2	10700	90,78	7458
220	99,60	12320	103,2	10370	108,7	12820	100,9	9372
260	109,5	16500	120,7	14870	118,6	17370	119,8	13780
280	114,3	19160	128,9	17360	122,4	19780	128,7	16270
298,15	118,0	20890	136,2	19760	125,2	22030	136,5	18690
300	118,3	21070	136,9	20010	125,5	22260	137,3	18940
320	120,9	23460	144,7	22830	127,7	24790	145,5	21770
340	122,9	25900	152,0	25790	129,9	27370	153,3	24750
GdVO					TbVO ₄			
5	0,120	—	—	—	0,42	—	—	—
10	0,480	3,588	0,684	3,258	0,78	—	—	—
15	0,960	6,918	0,948	7,308	3,06	8,736	0,690	1,480
20	2,220	14,46	1,374	13,01	6,96	33,22	2,058	7,986
25	4,020	30,06	2,052	21,24	12,60	80,94	4,164	23,20
30	6,600	56,58	3,006	21,54	19,80	162,8	7,128	51,07
35	9,600	105,7	3,690	23,46	14,46	254,7	10,05	97,08
40	13,02	154,8	4,374	20,04	14,16	324,8	11,92	129,7
45	16,26	238,1	6,240	41,22	18,06	403,7	13,78	137,9
50	20,34	321,5	8,040	80,52	23,70	507,0	15,95	156,0
60	27,60	561,2	12,36	180,42	32,34	790,2	21,08	228,5
70	34,20	870,6	17,10	327,2	39,78	1149	26,54	354,7
80	40,74	1245	22,08	522,7	46,50	1578	32,32	537,1
90	46,86	1683	27,24	769,2	52,50	2069	38,11	777,0
100	52,80	2181	32,46	1068	58,20	2623	43,94	1075
120	63,90	3350	43,08	1823	68,40	3895	55,51	1846
140	72,90	4720	53,64	2792	77,46	5355	66,72	2845
160	80,04	6252	63,60	3964	84,90	6990	77,64	4065
180	87,12	7926	73,80	5345	90,66	8748	88,02	5498
200	92,88	9726	83,40	6912	95,34	10614	97,80	7134
220	97,56	11630	92,40	8670	100,2	12570	107,1	8958
260	107,7	15740	109,2	12710	110,7	16776	124,7	13150
280	111,9	17930	117,6	14980	115,8	19032	133,0	15500
298,15	114,9	19990	124,6	17160	119,4	21168	140,4	17790
300	115,2	20200	125,3	17410	119,7	21372	141,1	18020
320	117,7	22540	132,9	19990	123,3	23802	149,0	23870
340	119,2	24910	140,1	22720	125,4	26292	156,5	26930

**Сглаженные величины теплоемкости и рассчитанные
по ним значения термодинамических свойств PrVO_4 [128]**

$T, \text{ K}$	$C_p, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{ K)}$	$H^\circ(T) - H^\circ(396 \text{ K}), \text{ кДж/моль}$	$S^\circ(T) - S^\circ(396 \text{ K}), \text{ Дж/(моль} \cdot \text{ K)}$
396	128,7	—	—
400	128,9	0,52	1,29
450	131,5	7,03	16,63
500	133,6	13,66	30,60
550	135,3	20,38	43,42
600	136,8	27,19	55,26
650	138,2	34,06	66,26
700	139,4	41,00	76,55
750	140,5	48,00	86,20
800	141,6	55,05	95,31
850	142,6	62,15	103,9
900	143,7	69,31	112,1
950	144,5	76,51	119,9
1000	145,4	83,76	127,3

На рис. 4.9 приведены данные по температурной зависимости молярной теплоемкости PrVO_4 , полученные в [128] (396–1023 K) и [38] (5–300 K).

Из рис. 4.9 следует, что наблюдается хорошее совпадение этих результатов. В интервале температур 25–1023 K температурная зависимость теплоемкости в [128] представлена уравнением (4.7), которое для анализируемого соединения имеет следующий вид:

$$C_p = 158,18 + 0,16 \ln T - 14,06 \cdot 10^3 T^{-1} + 4,78 \cdot 10^5 T^{-2} - 0,55 \cdot 10^7 T^{-3}. \quad (4.13)$$

Температурная зависимость теплоемкости SmVO_4 (369 – 900 K) в [130] описана уравнением Майера – Келли:

$$C_p = 136,30 + 26,4 \cdot 10^{-3} T - 21,05 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (4.14)$$

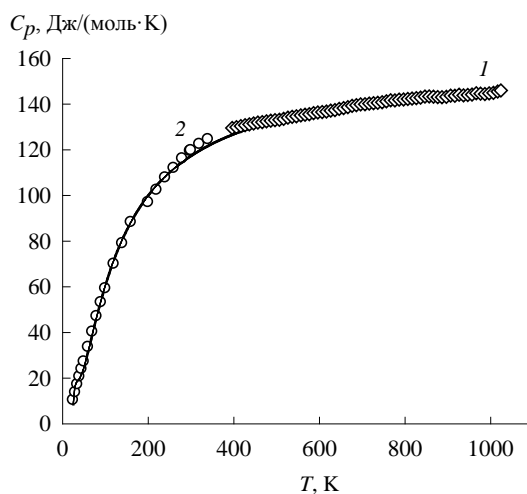


Рис. 4.9. Влияние температуры
на теплоемкость PrVO_4 : 1 – [128], 2 – [38]

Термодинамические свойства этого ортованадата приведены в табл. 4.13.

Таблица 4.13

Термодинамические свойства SmVO_4 [130]

T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$	$H^\circ(T) - H^\circ(396 \text{ K}), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T) - S^\circ(396 \text{ K}), \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$
369	130,6	—	—
400	133,7	4,10	10,66
450	137,8	10,89	26,66
500	141,1	17,86	41,35
550	143,9	24,99	54,93
600	146,3	32,24	67,55
650	148,5	39,61	79,35
700	150,5	47,09	90,43
750	152,4	54,66	100,9
800	154,1	62,32	110,8
850	155,8	70,07	120,2
900	157,5	77,91	129,1

На рис. 4.10 приведены данные по теплоемкости SmVO_4 [130] (369–900 К) и [82] (5–300 К). В области 30–900 К зависимости $C_p = f(T)$ могут быть описаны одним общим уравнением

$$C_p = 99,39 + 10,86 \ln T - 14,58 \cdot 10^3 T^{-1} + 612,19 \cdot 10^3 T^{-2} - 869,61 \cdot 10^4 T^{-3}. \quad (4.15)$$

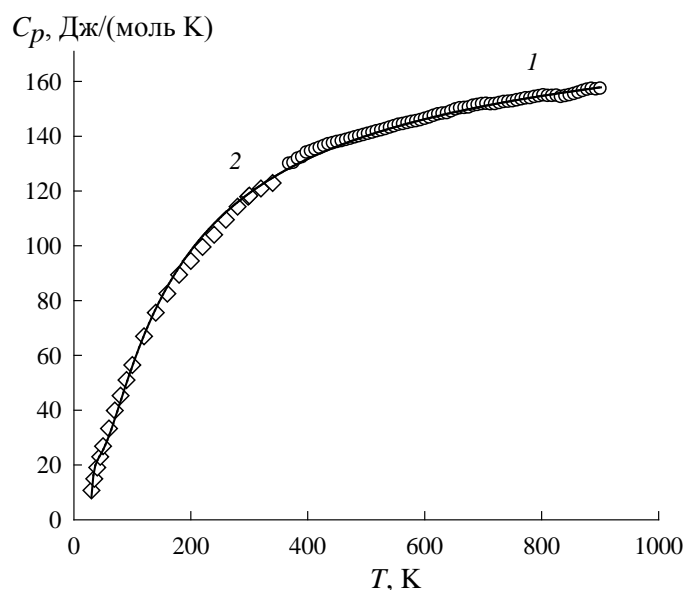


Рис. 4.10. Температурная зависимость теплоемкости SmVO_4 : 1 – [130]; 2 – [38]

Методом адиабатической калориметрии в [37] измерена теплоемкость GdVO_4 в области 5–345 К. Эти результаты отличаются от приведенных в работе [38] (до $\pm 2,5$ % при комнатных температурах, до 33 % при 5,08 К). При-

чины этих отклонений не выяснены. Полученные в [37] значения теплоемкости GdVO_4 и рассчитанные по ним термодинамические свойства приведены в табл. 4.14 и 4.15.

Таблица 4.14

**Теплоемкость и термодинамические функции GdVO_4
в области 20–350 К**

$T, \text{ К}$	$C_p,$ Дж/(моль·К)	$S^\circ(T) - S^\circ(5,08 \text{ К}),$ Дж/(моль·К)	$H^\circ(T) - H^\circ(5,08 \text{ К}),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(5,08 \text{ К}),$ Дж/(моль·К)
20	2,378	1,516	17,70	0,6413
25	4,388	2,264	34,42	0,8870
30	6,942	3,283	62,56	1,198
35	9,909	4,571	104,5	1,584
40	13,18	6,105	162,2	2,051
45	16,68	7,858	236,7	2,597
50	20,32	9,803	329,2	3,218
55	24,03	11,91	440,0	3,912
60	27,74	14,16	569,5	4,671
65	31,41	16,53	717,4	5,492
70	35,01	18,99	883,5	6,367
75	38,50	21,52	1067	7,293
80	41,87	24,12	1268	8,263
85	45,13	26,75	1485	9,273
90	48,26	29,42	1719	10,32
95	51,27	32,11	1968	11,40
100	54,16	34,82	2232	12,50
110	59,61	40,24	2801	14,77
120	64,64	45,64	3423	17,12
130	69,28	51,00	4093	19,52
140	73,59	56,30	4807	21,96
150	77,57	61,51	5563	24,42
160	81,28	66,64	6358	26,90
170	84,73	71,67	7188	29,39
180	87,95	76,61	8052	31,87
190	90,96	81,44	8946	34,36
200	93,77	86,18	9870	36,83
210	96,41	90,82	10820	39,29
220	98,91	95,36	11800	41,74
230	101,3	99,81	12800	44,16
240	103,5	104,2	13820	46,57
250	105,6	108,4	14870	48,96
260	107,6	112,6	15930	51,33
270	109,5	116,7	17020	53,68
280	111,4	120,7	18120	56,00
290	113,1	124,7	19240	58,30
300	114,8	128,5	20390	60,58
310	116,4	132,3	21542	62,83
320	117,9	136,0	22713	65,06
330	119,4	139,7	23900	67,27
340	120,8	143,3	25100	69,45
350	122,1	146,8	26310	71,61

Термодинамические функции GdVO_4 при $T = 298,15 \text{ K}$ [37]

$\Delta_f H^\circ (298,15 \text{ K}), \text{ кДж/моль}$	$-1797,5 \pm 1,6$
$\Delta_f G^\circ (298,15 \text{ K}), \text{ кДж/моль}$	$-1684,5 \pm 1,6$
$\Delta_f S^\circ (298,15 \text{ K}), \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$-379,11 \pm 0,93$
$C_p^\circ (9298,15 \text{ K}), \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$114,45 \pm 0,08$
$S^\circ (298,15), \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$127,82 \pm 0,19$
$H^\circ (298,15 \text{ K}) - H^\circ (0), \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$20,174 \pm 0,016$
$\Phi^\circ (298,15 \text{ K}), \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$60,16 \pm 0,20$

Теплоемкость ортованадата диспрозия в области 6,12–343,6 K измерена методом адиабатической калориметрии [133]. Полученные данные показаны на рис. 4.11. Отмечено, что ниже 42.63 K наблюдается аномалия, обусловленная переходом второго рода. Она имеет следующие характеристики: температура перехода $T_C = 14,42 \text{ K}$, $\Delta_{tr} S = 7,93 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$, $\Delta_{tr} H = 98,8 \text{ Дж/моль}$. За нижнюю границу принята температура локального минимума на кривой $C_p = f(T)$, равная 5,19 K. Она же является верхней границей перехода из пара- в антиферромагнитное состояние, простирающегося до начала исследованной области ($T = 0,32 \text{ K}$).

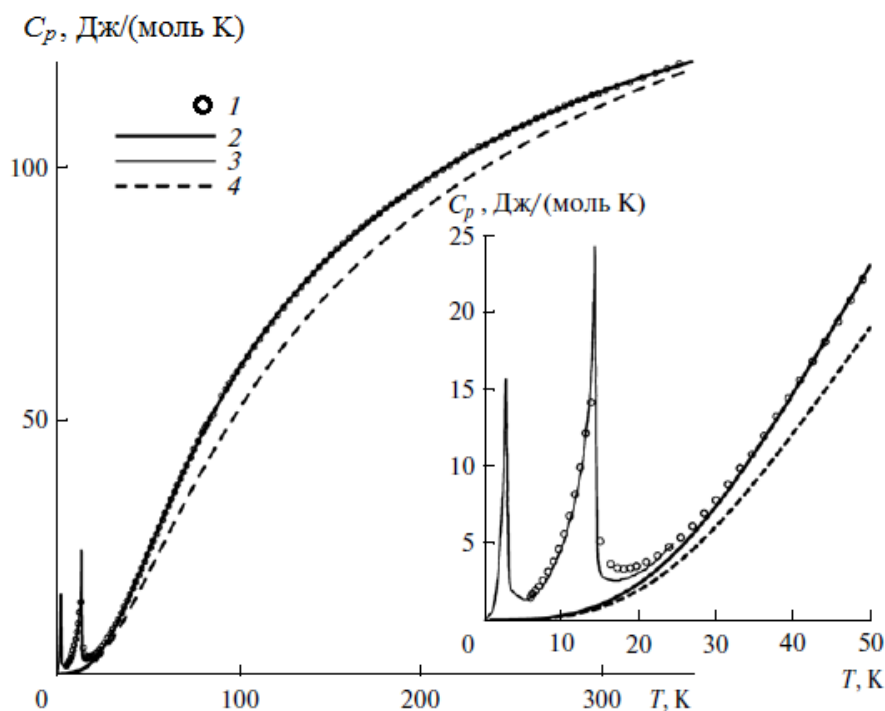


Рис. 4.11. Температурная зависимость теплоемкости: экспериментальные точки, полученные адиабатическим методом в области 6,12–343,26 K (1); сглаживающая кривая (DyVO_4), выраженная уравнением (4.16) (2); зависимость (DyVO_4) в области 0,32–25 K, полученная в работе [173] (3); зависимость LuVO_4 [36] (4)

Заметим, что в области низких температур DyVO_4 при нагревании претерпевает превращение из антиферромагнитного в парамагнитное состояние ($T = 2,93$ К) и структурное превращение из орторомбической в тетрагональную фазу ($T = 14,4$ К) [139, 174, 175]. Второй переход обусловлен кооперативным эффектом Яна – Теллера, связанным со взаимодействием орбитальных состояний электронов и искажений поля кристаллической решетки.

В [138] рассчитаны такие характеристики магнитного перехода: $T_N = 2,97$ К, $\Delta_{tr}S = 6,16$ Дж/(моль·К), $\Delta_{tr}H = 16,12$ Дж/моль. При этом принимали, что ниже $T = 0,32$ К теплоемкость DyVO_4 пропорциональна значению абсолютной температуры в третьей степени. Аномальные значения теплоемкости $C_{p,tr} = f(T)$ (табл. 4.16) отсчитывали от базовой линии, полученной экстраполяцией кривой, сглаживающей экспериментальные значения C_p в области 42,63–343,26 К. Сглаживание проводили по уравнению [166]:

$$C_p(T) = n \left[\frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 a_j D(\Theta_j/T) + a_4 E(\Theta_E/T) \right], \quad (4.16)$$

где n – число атомов в формуле DyVO_4 ($n = 6$); D и E – дебаевская и эйнштейновская функции. Значения параметров $a_1, a_2, a_3, a_4, \Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_E$, определенные в [138] нелинейным МНК [176], приведены в табл. 4.17.

Таблица 4.16

Термодинамические функции DyVO_4 в области превращения (0,32–42,63 К)

$T, \text{ К}$	C_p	S	$H^\circ(T) - H^\circ(0 \text{ К})$	$C_{p,tr}$	$\Delta_{tr}S$	$\Delta_{tr}H$
	Дж/(моль·К)		Дж/моль	Дж/(моль·К)		Дж/моль
0,32	0,0969	0,0323	0,00775	0,0959	0,0323	0,00775
1,00	0,452	0,288	0,1860	0,452	0,2879	0,186
2,00	3,66	1,19	1,66	3,66	1,19	1,66
2,97	15,61	4,43	9,98	15,61	4,43	9,97
4,00	1,78	5,76	14,32	1,76	5,76	14,30
5,19	1,36	6,17	16,17	1,32	6,16	16,12
6,00	1,45	6,37	17,28	1,39	6,35	17,19
7,00	4,02	6,67	19,24	3,91	6,64	19,07
8,00	6,65	7,08	22,35	6,50	7,03	22,04
9,00	9,28	7,74	28,01	9,06	7,67	27,53
10,00	11,91	8,30	33,36	11,62	8,20	32,62
11,00	14,54	9,20	42,83	14,15	9,07	41,75
12,00	17,17	9,96	51,58	16,66	9,79	50,04
13,00	19,81	11,09	65,72	19,16	10,87	63,61
14,00	22,44	12,13	79,79	21,63	11,86	76,95
14,42	23,54	12,81	89,45	22,66	12,52	86,25
15,00	6,13	13,41	98,05	5,13	13,07	94,31
16,00	4,17	13,71	102,8	2,96	13,31	97,99
18,00	3,35	14,14	110,0	1,63	13,56	102,2
20,00	3,56	14,50	116,8	1,21	13,71	105,0

T, K	C_p	S	$H^\circ(T) - H^\circ(0 K)$	$C_{p,tr}$	$\Delta_{tr}S$	$\Delta_{tr}H$
	Дж/(моль·К)		Дж/моль	Дж/(моль·К)		Дж/моль
22,00	4,04	14,86	124,4	0,95	13,81	107,1
24,00	4,72	15,24	133,1	0,74	13,88	108,8
26,00	5,59	15,65	143,4	0,60	13,94	110,1
28,00	6,61	16,10	155,5	0,50	13,98	111,2
30,00	7,74	16,59	169,9	0,41	14,01	112,1
32,00	9,04	17,13	186,6	0,38	14,03	112,9
34,00	10,33	17,72	206,0	0,26	14,06	113,6
36,00	11,72	18,35	228,0	0,18	14,07	114,0
38,00	13,30	19,02	253,0	0,22	14,08	114,4
40,00	14,79	19,74	281,1	0,13	14,09	114,8
42,00	16,31	20,50	312,2	0,03	14,09	114,9
42,63	18,80	20,75	322,6	0	14,09	114,9

Таблица 4.17

Параметры уравнения (4.16) [167]

Параметры	Величина параметров
a_1	0,79100
a_2	0,72833
a_3	0,86667
a_4	0,17817
Θ_1	349 K
Θ_2	234 K
Θ_3	1292 K
Θ_E	430 K

На основании результатов в [138] были рассчитаны значения теплоемкости, изменение энтропии и энтальпии, приведенная энергия Гиббса (табл. 4.18) и их величины при температуре 298,15 K (табл. 4.19).

Оценка аномального вклада Шоттки для DyVO_4 в [138] сделана при помощи алгоритма, предложенного Веструмом [177, 178]. По этому алгоритму аномальный вклад C_{an} определялся как разность измеренной $C_p(\text{DyVO}_4)$ и нормальной теплоемкостей $C_n(T)$ (DyVO_4):

$$C_{an}(T) = C_p(T) - C_n(T). \quad (4.17)$$

Зависимость $C_p(T)$ была определена с помощью уравнения (4.16), а $C_n(T)$ рассчитана из теплоемкостей диамагнитных LuVO_4 [36] и GdVO_4 [37]:

$$C_n(T) = C_p(\text{DyVO}_4) - C_n(\text{DyVO}_4), \quad (4.18)$$

$$C_n(\text{DyVO}_4) = (1 - f)C_p(\text{GdVO}_4) + fC_p(\text{LuVO}_4). \quad (4.19)$$

**Теплоемкость и термодинамические функции DyVO_4 (тетр.)
в области 45–350 К**

T, K	C_p	S	$H^\circ(T) - H^\circ(0\text{ K}),$ Дж/моль	$\Phi^\circ,$ Дж/(моль·K)
	Дж/(моль·K)			
45	18,77	21,71	364,8	13,60
50	22,98	23,90	469,1	14,52
55	27,20	26,29	594,6	15,48
60	31,36	28,84	741,0	16,49
65	35,42	31,51	908,0	17,54
70	39,35	34,28	1095	18,63
75	43,13	37,12	1301	19,77
80	46,74	40,02	1526	20,95
85	50,17	42,96	1768	22,15
90	53,43	45,92	2027	23,39
95	56,53	48,89	2302	24,66
100	59,46	51,87	2592	25,94
110	64,88	57,79	3215	28,57
120	69,75	63,65	3888	31,25
130	74,14	69,41	4608	33,96
140	78,13	75,05	5370	36,70
150	81,78	80,57	6169	39,44
160	85,12	85,95	7004	42,18
170	88,21	91,21	7871	44,91
180	91,09	96,33	8768	47,62
190	93,77	101,33	9692	50,32
200	96,28	106,20	10640	52,99
210	98,63	110,96	11620	55,64
220	100,84	115,60	12610	58,26
230	102,92	120,13	13630	60,85
240	104,87	124,55	14670	63,41
250	106,72	128,87	15730	65,95
260	108,47	133,09	16810	68,45
270	110,11	137,21	17900	70,92
280	111,67	141,25	19010	73,36
290	113,15	145,19	20130	75,77
300	114,54	149,05	21270	78,15
310	115,86	152,83	22420	80,50
320	117,10	156,53	23590	82,81
330	118,28	160,15	24770	85,10
340	119,39	163,70	25950	87,36
350*	120,45*	167,17*	27150*	89,59*

Примечание: * – получено расчетом.

**Термодинамические функции DyVO_4 ,
при $T = 298,15 \text{ K}$**

Функция	Значение
$\Delta_f H^\circ (298,15 \text{ K}), \text{ кДж/моль}$	$-1780,8 \pm 2,1 [187]$
$\Delta_f G^\circ (298,15 \text{ K}), \text{ кДж/моль}$	$-1671,6 \pm 2,1$
$\Delta_f S^\circ (298,15 \text{ K}), \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$-366,16 \pm 0,92$
$C_p^\circ (9298,15 \text{ K}), \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$114,29 \pm 0,05$
$S^\circ (298,15), \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$148,34 \pm 0,11$
$H^\circ (298,15 \text{ K}) - H^\circ(0), \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$21,060 \pm 0,013$
$\Phi^\circ (298,15 \text{ K}), \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$	$77,71 \pm 0,12$

Коэффициент пропорциональности f был найден на основании кристаллографических параметров этих ортованадатов:

$$f = \frac{V(\text{DyVO}_4) - V(\text{GdVO}_4)}{V(\text{LuVO}_4) - V(\text{GdVO}_4)}, \quad (4.20)$$

где $V(\text{DyVO}_4)$, $V(\text{GdVO}_4)$ и $V(\text{LuVO}_4)$ – объемы элементарных ячеек. Найдено, что для DyVO_4 значение $f = 0,35758$. Вид аномальной кривой $C_{an}(T)$ DyVO_4 показан на рис. 4.12.

Данные по теплоемкости DyVO_4 [179] показаны на рис. 4.13.

Теплоемкость и термодинамические функции LuVO_4 в области 7–345 K определены в [36]. Эти результаты приведены в табл. 4.20.

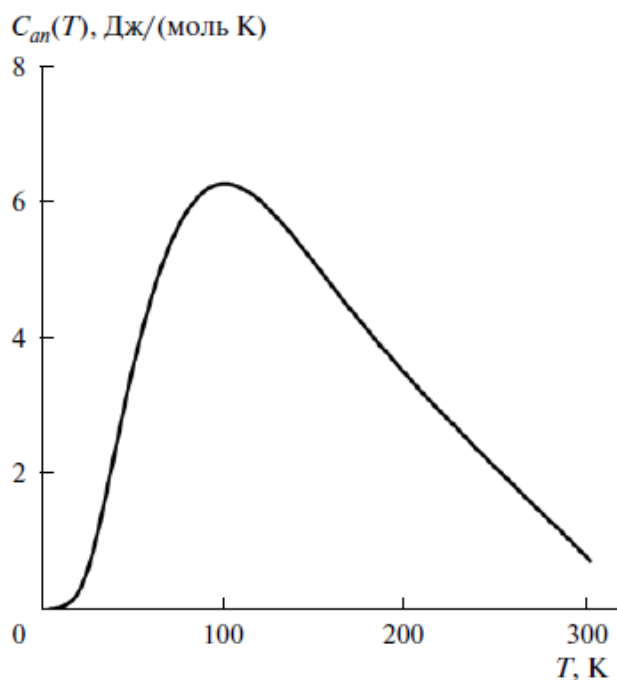


Рис. 4.12. Кривая аномальной теплоемкости DyVO_4

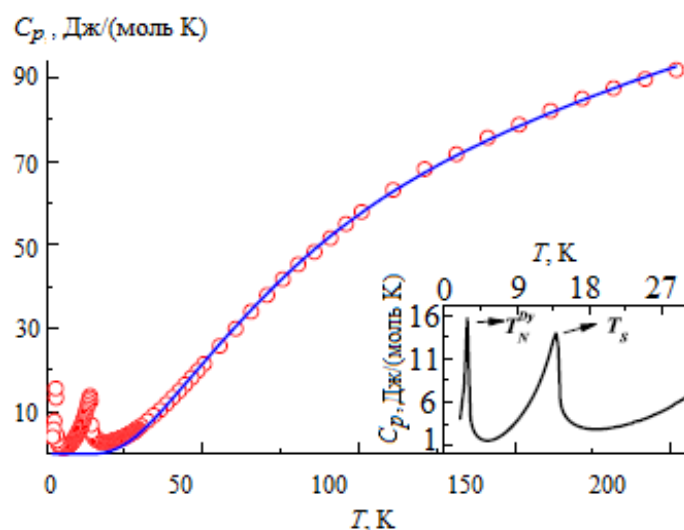


Рис. 4.13. Температурная зависимость теплоемкости DyVO_4 . Сплошная линия соответствует расчету по модели Эйнштейна для решеточной теплоемкости. Вставка показывает структурные и магнитные переходы [179]

Таблица 4.20

Теплоемкость и термодинамические функции LuVO_4 [36]

T, K	C_p	S	Φ°	$H^\circ(T) - H^\circ(0 \text{ K})$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
8,75	0,1644	0,05480	0,01370	0,3596
10	0,1705	0,07656	0,02022	0,5634
15	0,7026	0,2198	0,05861	2,418
20	1,970	0,5792	0,1384	8,815
25	3,869	1,212	0,2852	23,17
30	6,297	2,125	0,5119	48,39
35	9,150	3,305	0,8235	86,85
40	12,33	4,731	1,220	140,4
45	15,72	6,377	1,700	210,5
50	19,24	8,215	2,258	297,8
60	26,39	12,35	3,588	526,0
70	33,30	16,95	5,164	824,8
80	39,50	21,81	6,939	1189
90	46,00	26,82	8,868	1615
100	51,74	31,97	10,92	2105
110	56,99	37,15	13,07	2649
120	61,95	42,33	15,29	3244
130	66,60	47,47	17,57	3887
140	70,91	52,57	19,89	4575
150	74,87	57,60	22,24	5304
160	78,51	62,55	24,61	6071
170	81,86	67,41	26,98	6873
180	84,94	72,18	29,36	7707
190	87,78	76,84	31,73	8571
200	90,41	81,42	34,10	9462

T, K	C_p	S	Φ°	$H^\circ(T) - H^\circ(0\text{ K})$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
210	92,86	85,89	36,46	10379
220	95,15	90,26	38,81	11319
230	97,31	94,54	41,14	12281
240	99,35	98,72	43,45	13265
250	101,3	102,8	45,74	14268
260	103,1	106,8	48,02	15290
270	104,8	110,7	50,27	16329
280	106,4	114,6	52,50	17386
290	107,9	118,4	54,70	18458
298,15	109,1	121,4	56,48	19342
300	109,4	122,0	56,89	19544
310	110,7	125,6	59,05	20645
320	112,0	129,2	61,18	21759
330	113,2	132,6	63,30	22885
340	114,4	136,0	65,39	24023

Для полиморфных модификаций (циркон, шеелит) LuVO_4 с помощью квазигармонического приближения оценивались термодинамические свойства (энергия Гиббса, энтропия, теплоемкость) [180]. На основании полученных результатов заключено, что циркон является более стабильным, чем шеелит LuVO_4 , а фазовый переход из циркона в шеелит не может происходить только за счет изменения температуры. Фазовый переход будет иметь место тогда, когда при повышенном давлении энергия Гиббса двух фаз будет равна.

По данным [71], у кристаллов Nd:LuVO_4 удельная теплоемкость практически не зависит от температуры ($C_p^\circ = 0,45$ Дж/(г·К)) в области 300–560 К. Согласно [181], теплоемкость LuVO_4 в интервале температур 293,15–573,15 К изменяется от 0,368 до 0,467 Дж/(г·К) (106,68–135,39 Дж/(моль·К)), а легирование этих кристаллов неодимом несколько изменяет теплоемкость.

Сведения о теплоемкости $\text{La}_{0,05}\text{Lu}_{0,95}\text{VO}_4$, легированного неодимом, приведены в [182]. При 293 К $C_p^\circ = 0,366$ Дж/(г·К), а повышение температуры до 573 К несколько увеличивает теплоемкость.

Теплоемкость твердых растворов $\text{Tb}_x\text{Tm}_{1-x}\text{AsO}_4$ и $\text{Tb}_x\text{Tm}_{1-x}\text{VO}_4$ измерена в области 1–40 К [183].

В [160] приведены оценочные значения термодинамических свойств ортованадатов редкоземельных элементов при высоких температурах, при этом теплоемкость (Дж/(моль·К)) описывали уравнением вида

$$C_p = a + bT + c/T^2 + dT^2 + e/T^3. \quad (4.21)$$

Коэффициенты уравнения (4.21) и значения термодинамических функций приведены в табл. 4.21.

Таблица 4.21

Термодинамические свойства ортованадатов редкоземельных элементов [160]

Ванадат	Термодинамические функции при 298,15 К			Коэффициенты уравнения (4,21)					T, К
	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f S^\circ$, Дж/(К моль)	a	b	c	d	e	
LaVO ₄	-1825,5	-1717,9	135,0	142,25	18,55	-25,01		1	298–2500
CeVO ₄	-1820,4	-1711,8	146,8	136,36	32,00	-22,89			298–2500
PrVO ₄	-1821,0	-1713,3	150,8	144,70	23,14	-29,19	0	1,78	298–2500
NdVO ₄	-1815,2	-1708,0	150,8	140,33	26,19	-24,23			298–1768
SmVO ₄	-1814,5	-1706,7	147,0	146,65	21,57	-27,70			298–1713
EuVO ₄	-1729,3	-1617,5	141,6	150,77	19,26	-27,58			298–2500
GdVO ₄	-1810,6	-1703,2	146,8	147,48	14,14	-50,69	7,70		298–2073
TbVO ₄	-1826,0	-1718,0	150,0	145,27	17,15	-24,19			298–2500
DyVO ₄	-1818,2	-1708,7	146,4	155,86	-2,56	-30,83	8,84		298–1943
HoVO ₄	-1823,3	-1714,9	150,6	150,23	5,72	-29,84	4,26		298–1943
ErVO ₄	-1827,8	-1719,6	149,3	145,36	15,17	-38,57	0	4,73	298–1953
TmVO ₄	-1819,2	-1708,4	141,4	146,38	13,53	-23,83			298–2073
YbVO ₄	-1778,6	-1671,0	138,1	150,52	20,29	-28,25			298–2093
LuVO ₄	-1806,5	-1698,1	126,5	146,77	13,17	-40,80	0	2,29	298–2073
YVO ₄	-1839,4	-1731,4	121,0	151,14	2,37	-32,20	5,25		298–2083

Теплопроводность лазерных кристаллов ванадатов в [184] измерялась стационарным методом продольного теплого потока. Полученные результаты приведены в табл. 4.22. Отмечено, что кристаллы смешанных ванадатов имеют минимальную теплопроводность, слабо зависящую от температуры. Кроме того, изменение теплопроводности редкоземельных ванадатов в зависимости от состава в первую очередь определяется числом примесных ионов, а не их типом.

Таблица 4.22

Теплопроводность ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) кристаллов ванадатов [184]

Направление	Состав кристалла	Примесь, ат. %	T, K								
			50	60	80	100	150	200	250	300	350
(001)	GdVO ₄	Нет	160	106	64	44,4	25	18	14,5	12,3	10,8
(001)	Gd _{0,99} Nd _{0,01} VO ₄	1% Nd	115	86	54	38	22,5	16,6	13,4	11,7	10,5
(001)	Gd _{0,99} Sc _{0,01} VO ₄	1% Sc	155	110	65	46	25,7	17,4	14,0	12,0	10,7
(001)	Gd _{0,99} Ca _{0,01} VO ₄	1% Ca	148	105	61	43	23,7	16,8	13,9	12,5	11,3
(001)	Gd _{0,98} Sc _{0,01} Nd _{0,01} VO ₄	1% Nd+1% Sc	110	82	55	39	23,3	17	13,5	11,7	10,5
(001)	Gd _{0,98} Sc _{0,02} VO ₄	2% Sc	148	109	64	43	25	17,5	13,9	11,7	10,5
(001)	Gd _{0,93} La _{0,028} Y _{0,028} Sc _{0,01} VO ₄	2,8%La+2,8%Y+1%Sc	66	50	35,3	27	18,3	14	11,7	10,0	9,0
(100)	Gd _{0,997} Nd _{0,01} VO ₄	1,3% Nd	–	–	–	–	20	14,3	11,5	9,6	8,5
(100)	Gd _{0,99} Sc _{0,01} VO ₄	1% Sc	135	97	57	38	20,7	14,8	11,5	9,6	8,4
(101)	Gd _{0,99} Sc _{0,01} VO ₄	1% Sc	158	100	60	41	22,5	16	12,7	10,8	9,4
(001)	Gd _{0,927} Tm _{0,0685} Ho _{0,0046} VO ₄	6,85%Tm+0,46%Ho	53	42	30,4	24,3	16,9	13,3	11,4	10,0	8,9
(001)	Gd _{0,92} Tm _{0,08} VO ₄	8%Tm	49	39	29	23,3	16,5	13,2	11,2	9,8	8,8
(001)	Y _{0,993} Nd _{0,007} VO ₄	0,7%Nd	118	82	53	39	24,3	18,3	15	13,0	10,9
(001)	Y _{0,892} Yb _{0,1} Tm _{0,008} VO ₄	10%Yb+0,8%Tm	21,8	18,5	15,2	13,5	11,4	10,5	9,6	9,2	8,7
(100)	Y _{0,99} Sc _{0,01} VO ₄	1% Sc	172	113	63	40,5	21,7	15	12	9,8	8,5
(001)	Y _{0,995} Nd _{0,005} VO ₄	0,5% Nd	155	109	66	47	28	20,5	16,8	14,5	13,0
(110)	Y _{0,995} Nd _{0,005} VO ₄	0,5% Nd	97	66	43	31	18	13,3	10,8	9,4	8,4
(110)	Gd _{0,5} Y _{0,455} Tm _{0,08} VO ₄	45,5%Y+8%Tm	17,2	14	11,1	9,2	7,3	6,3	5,8	5,4	5,2
(111)	Y _{2,97} Nd _{0,027} Al ₅ O ₁₂	09% Nd	166	127	72	47	25	17,0	13,1	11,1	10,1

Влияние температуры на теплопроводность кристаллов $\text{Nd:La}_{0.05}\text{Lu}_{0.95}\text{VO}_4$ показано на рис. 4.14 [182].

При анализе свойств редкоземельных элементов и их соединений учитывают существование тетрад-эффекта, выделяя при этом четыре группы РЗЭ: La–Nd, Pm–Gd, Gd–Ho, Er–Lu [5, 185, 186]. В [187] было установлено, что значения удельной теплоемкости C_p^0 (298 К) оксидов La–Gd и их купратов закономерно изменяются в зависимости от радиуса иона R^{3+} в пределах первой и второй тетрад (рис. 4.15). Расчет удельной теплоемкости при 298 К соответствующих купратов R_2CuO_4 проведен аддитивным методом Неймана – Коппа [201, 216]:

$$C_p^0(\text{R}_2\text{CuO}_4) = \frac{1}{2}C_p^0(\text{R}_2\text{O}_3) + \frac{1}{2}C_p^0(\text{CuO}). \quad (4.22)$$

На основании данных, приведенных на рис. 4.15, заключено [187], что зависимости $C_p^0(\text{R}_2\text{O}_3) = f(R^{3+})$ и $C_p^0(\text{R}_2\text{CuO}_4) = f(R^{3+})$ имеют подобный вид. Значения соответствующих ионов R^{3+} взяты из [148].

Отметим, что при комнатной температуре в кристаллах R_2CuO_4 характер структурных искажений в слоях CuO_2 и тип преобладающего в них взаимодействия определяются свойствами редкоземельных ионов, в частности ионным радиусом и основным состоянием [191]. В этих кристаллах особую роль играет взаимодействие $\text{Cu}^{2+} - \text{R}^{3+}$. При этом чем больше ионный радиус R^{3+} , тем большую роль при формировании структуры кристаллов играют вибронные ян-теллеровские взаимодействия ионов меди [219].

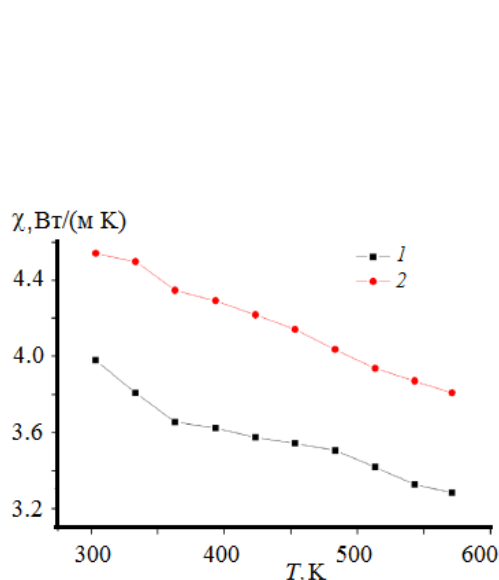


Рис. 4.14. Зависимость теплопроводности кристаллов $\text{Nd:La}_{0.05}\text{Lu}_{0.95}\text{VO}_4$ от температуры. Кристаллы ориентированы вдоль осей: 1 – *a*, 2 – *c*

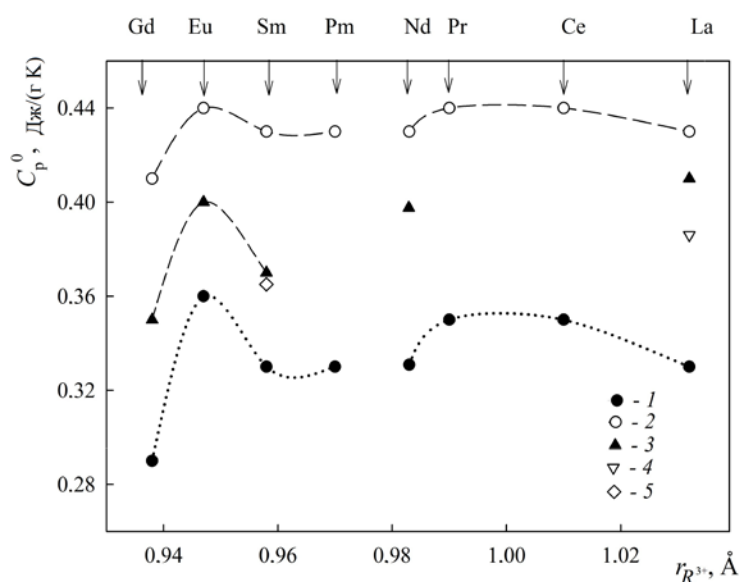


Рис. 4.15. Изменение удельной теплоемкости соединений R_2O_3 (1) и R_2CuO_4 (2–5) в зависимости от радиуса иона R^{3+} : 2 – расчет по уравнению (4.22); 3 – [187]; 4 – [189]; 5 – [190]

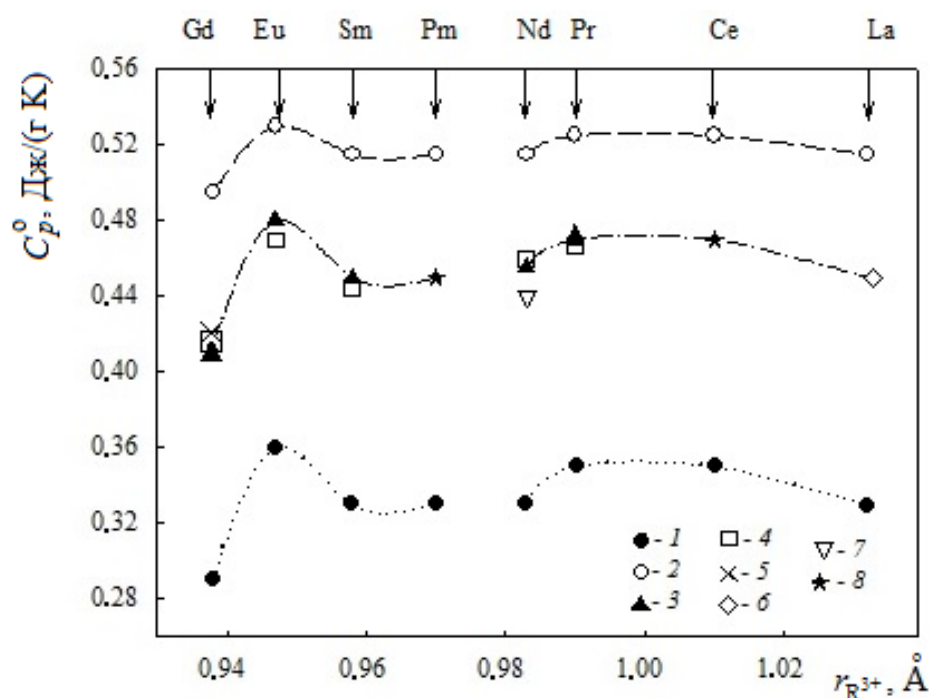


Рис. 4.16. Изменение удельной теплоемкости соединений R_2O_3 (1) и RVO_4 (2 – 8) в зависимости от радиуса иона R^{3+} : 2 – расчет по уравнению (4.23); 3 – [192]; 4 – [38]; 5 – [37]; 6 – [36]; 7 – [159]; 8 – оценочные значения

В [192] рассмотрена связь между C_p^0 и R^{3+} для ортованадатов RVO_4 ($R = La - Gd$). Эти данные показаны на рис. 4.16. Расчет C_p^0 проведен по уравнению Неймана–Коппа [172, 188]:

$$C_p^0(RVO_4) = \frac{1}{2}C_p^0(R_2O_3) + \frac{1}{2}C_p^0(V_2O_5). \quad (4.23)$$

Значения C_p^0 для расчета по уравнениям (4.22) и (4.23) взяты из работы [172].

Из рис. 4.16 следует, что и в этом случае, так же как и для купратов, зависимости $C_p^0(R_2O_3) = f(R^{3+})$ и $C_p^0(RVO_4) = f(R^{3+})$ имеют подобный вид.

Изучению тетрад-эффекта посвящен ряд работ [185, 186, 193–196], в которых свойства соединений РЗЭ представлены в зависимости от их атомного номера. Установлено, что этот эффект наблюдается при распределении редкоземельных элементов между органической и водной фазами [193], в природных объектах как нарушение плавной формы спектра нормализованных содержаний РЗЭ [186], в комплексных соединениях РЗЭ [194] и др.

На рис. 4.17 в качестве примера приведены некоторые из этих данных [186]. Можно отметить, что здесь, как и для зависимости $C_p^o = f(R^{3+})$, наблюдается тетрад-эффект М-типа (выпуклые изгибы). Такое периодическое изменение ряда свойств РЗЭ в [194] связывают с тремя причинами:

- изменение обменных взаимодействий неспаренных электронов;
- спин-орбитальное взаимодействие;
- дестабилизирующее (обратное L - S -взаимодействие в серединах цериевой и иттриевой групп) и стабилизирующее (в том же направлении, что и L - S -взаимодействие) на концах этих групп действие.

Существует и другое мнение [197]. Поскольку кроме основных термов РЗЭ, характеризуемых данным L , существуют и термы возбужденные, относящиеся к f -электронной конфигурации, то говорят о центре тяжести этой конфигурации и понижении энергии основного терма относительно центра тяжести всей f -электронной конфигурации. Энергия стабилизации равна $-4(q^2 - q)D/13 - 9E_3$, где q – число f -электронов, а D и E – параметры межэлектронного отталкивания.

По мнению Б. Ф. Джуриного [194], теория С. К. Йоргенсена [197] не учитывает L - S -взаимодействия и не рассматривает стабилизацию основных термов вследствие межэлектронного отталкивания, т. е. не является универсальной. Она может объяснить тетрадный эффект в растворах, где комплексообразование часто связано с уменьшением межэлектронного отталкивания, в то же время она не объясняет особенности изменения ионных радиусов в ряду РЗЭ.

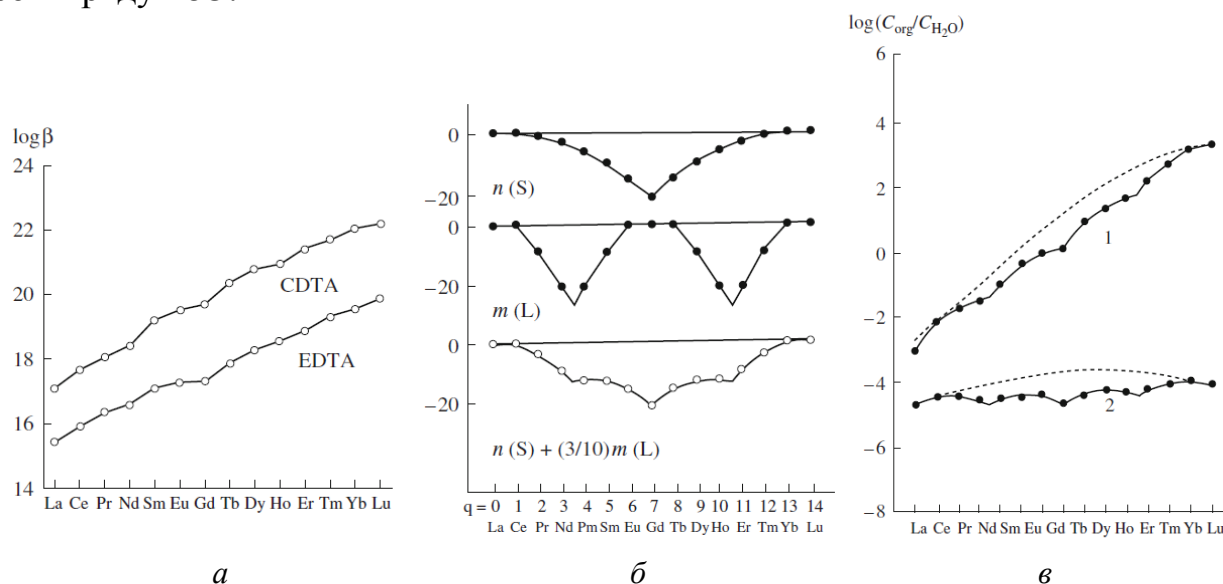


Рис. 4.17. Периодическое изменение констант устойчивости комплексных соединений РЗЭ (а), значений коэффициентов $n(S)$, $m(L)$ в уравнении (4.24) (б), относительных концентраций РЗЭ (в), в зависимости от числа f -электронов лантаноида q : CDTA – транс-1,2-циклогексиленадиамин тетрауксусной кислоты; EDTA – этилендиамин тетрауксусной кислоты (трилон Б); 1 – органическая фаза-раствор 0,3 М $(n - C_8H_{17})_2PO(OH)$ в бензине; 2 – водная фаза – 0,05 М HCl [186]

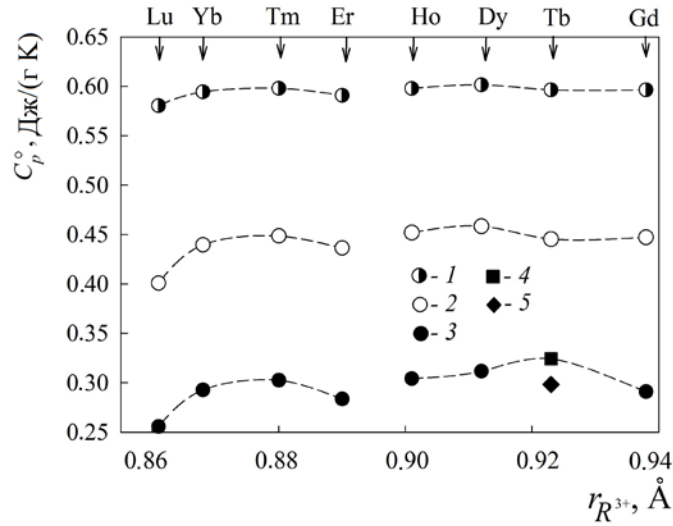


Рис. 4.18. Изменение удельной теплоемкости гранатов $R_3Al_5O_{12}$ в зависимости от ионного радиуса R^{3+} . 1 – расчет по уравнению Неймана – Коппа, 2 – данные [200]; 3 – [172]; 4 – [157]; 5 – [201]

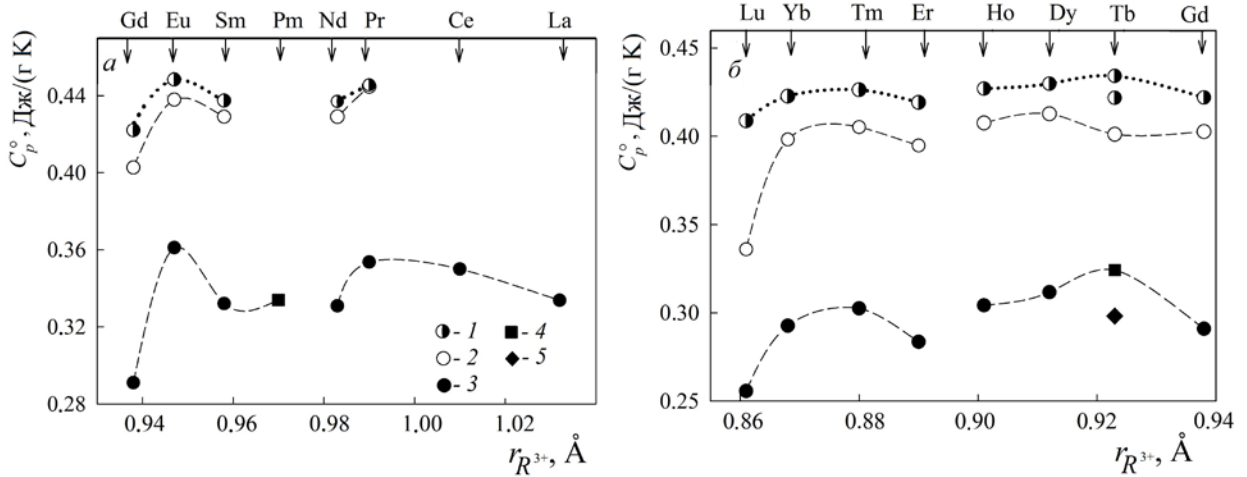


Рис. 4.19. Корреляция между значениями C_p^o и R^{3+} для гранатов $R_3Ga_5O_{12}$: а – первая и вторая; б – третья и четвертая тетрады РЗЭ. Обозначения те же, что на рис. 4.18

Обоснование тетрад-эффекта было сделано в [198] при изучении атомных спектров РЗЭ. Изменение энергии основного терма при образовании комплексного иона рассчитывают по соотношению [185]:

$$E(4f^q) = -qW - \frac{1}{2}q(q-1)(E^* - A) + (9/13)n(S)E_1 + m(L)E_3 + p(S, L, J)\xi_{4f}, \quad (4.24)$$

где $A = E_o + (9/13)E_1$; E^* – энергия стабилизации 4 f -электронов за счет увеличения эффективного заряда ядра при переходе от одного элемента к друго-

му; E_0 , E_1 и E_3 – параметры Рака для межэлектронного отталкивания; W – изменение энергии одного электрона; $n(S)$, $m(L)$, $p(L,S,J)$ – коэффициенты приведенных квантовых чисел S , L , J (см., например, рис. 4.17); ξ_{4f} – постоянная спин-орбитального взаимодействия.

Для того чтобы установить, является ли наличие тетрад-эффекта характерным свойством для купратов и ортованадатов РЗЭ или особенностью оксидных соединений на основе РЗЭ, в [199] рассмотрены и другие семейства: алюмо-, гало- и феррогранаты редкоземельных элементов. Некоторые данные приведены на рис. 4.18 и 4.19.

На рис. 4.18 показаны результаты только для третьей и четвертой тетрад. Это связано с тем, что в системах $R_2O_3 - Al_2O_3$ для редкоземельных элементов La–Sm соединения 3:5 не образуются [85, 202]. Из рис. 4.18 и 4.19 следует, что и для систем $R_3Al_5O_{12}$ и $R_3Ga_5O_{12}$ наблюдается тетрад-эффект. Такие же результаты получены и для феррогранатов $R_3Fe_5O_{12}$ [199].

5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОРТОВАНАДАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Информация о магнитных свойствах оксида ванадия и ортованадатов, опубликованная до 1987 г., кратко обобщена в монографии А. А. Фотиева и др. [3]. Перечислим основные моменты, отмеченные в этой работе:

1. Оксид ванадия (V) диамагнитен.
2. Ортованадаты РЗЭ (за исключением диамагнетиков RVO_4 , где $R = Sc, Y, La, Lu$) при комнатной температуре являются антиферромагнетиками.
3. Ортованадаты гадолиния, тербия, диспрозия и тулия при низких температурах переходят в ферромагнитное состояние; температура Нееля T_N для этих соединений 2,495; 0,61; 3,07 и 2,1 К соответственно.
4. В интервале 300–700 К ортованадаты RVO_4 , где $R = La-Gd$, проявляют ферромагнитные свойства.

Говоря о вкладах ионов РЗЭ в магнитную восприимчивость при температурах выше комнатной, авторы работы [203], на которую ссылались и в монографии [3], предположили, что для всех ванадатов РЗЭ должно наблюдаться ровное изменение молярной магнитной восприимчивости (χ_M) с ростом T , однако эксперимент показал иное: на соответствующих политемах появились пики и спады (рис. 5.1). При этом была отмечена интересная особенность ортованадата лантана: значения χ_M этого соединения при увеличении температуры изменяются от отрицательных до положительных, проходя сначала через небольшой минимум, а затем – через максимум.

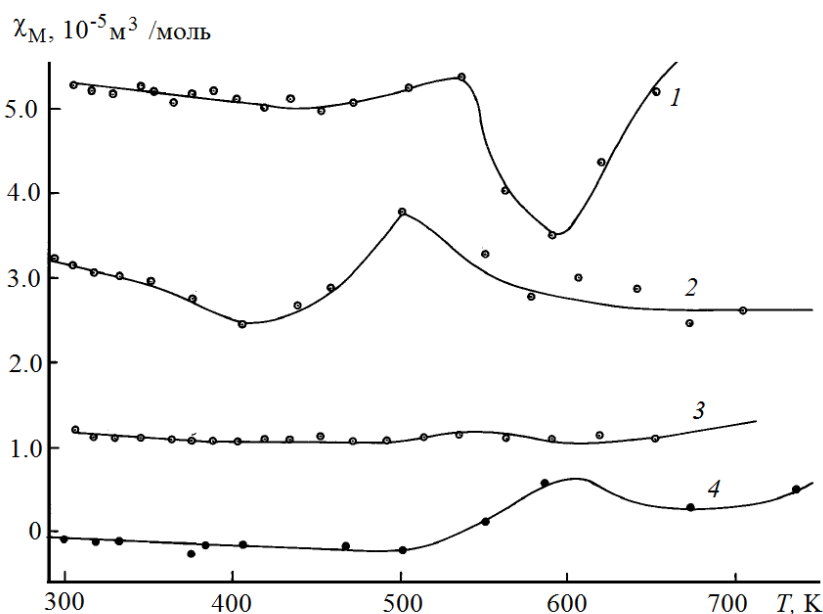


Рис. 5.1. Влияние температуры на молярную магнитную восприимчивость для EuVO_4 (1), CeVO_4 (2), SmVO_4 (3), LaVO_4 (4) [203]

Снижение магнитной восприимчивости было отнесено за счет присутствия следов парамагнитных ионов, а увеличение и изменение на положительные значения – за счет возникновения термически активированных магнитных ионов. Исходя из того, что тетраэдры VO_4 в RVO_4 немного искажены и связь $\text{V}-\text{O}$, возможно, частично ковалентная, в [231] предположили, что ион ванадия существует в промежуточном ионном состоянии между V^{5+} и V^{4+} и, следовательно, может давать вклад в магнитную восприимчивость. Ковалентность увеличивается с ростом температуры. Число магнитных ионов V^{4+} с температурой увеличивается экспоненциально, а когда их становится много, расстояние между соседними ионами V^{4+} уменьшается, они начинают взаимодействовать между собой, внося значительный вклад в магнитную восприимчивость. Объясняя anomальное поведение ванадатов La, Ce, Sm и Eu, авторы [203] предполагают антиферромагнитное упорядочение термически генерированных ионов V^{4+} , которому соответствуют пики на температурных зависимостях χ_M . Ниже и выше соответствующей температуры T_0 , характерной для конкретного соединения, может происходить разупорядочение: при $T < T_0$ оно обусловлено малым числом магнитных ионов (или большими расстояниями между ними), а при $T > T_0$ носит характер температурного разупорядочения. Характер кривых $\chi_M = f(T)$ для ванадатов празеодима и неодима в том же температурном интервале (рис. 5.2) был объяснен ферримагнитным и ферромагнитным типом упорядочения между ионами V^{4+} [203].

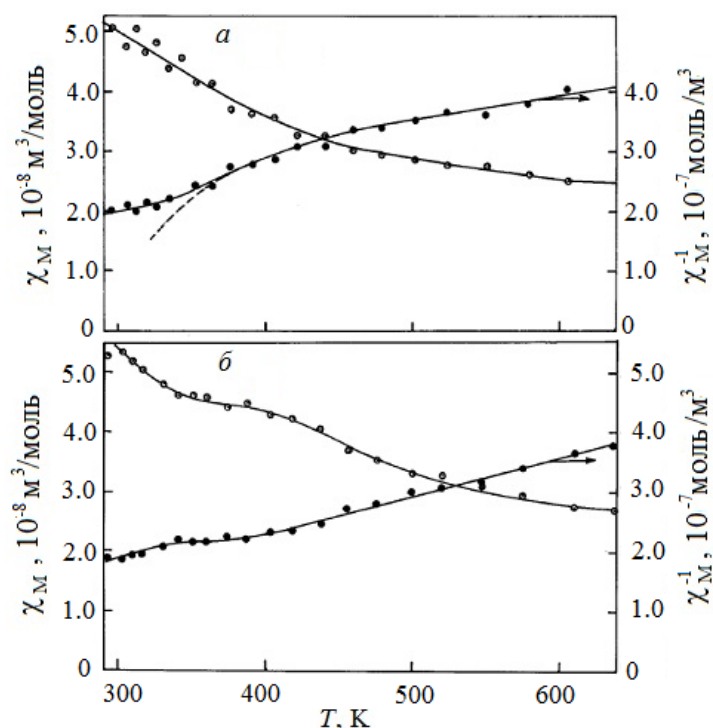


Рис. 5.2. Изменение молярной магнитной восприимчивости (χ_M) и ее обратной величины (χ_M^{-1}) в зависимости от температуры для PrVO_4 (а) и NdVO_4 (б) [203]

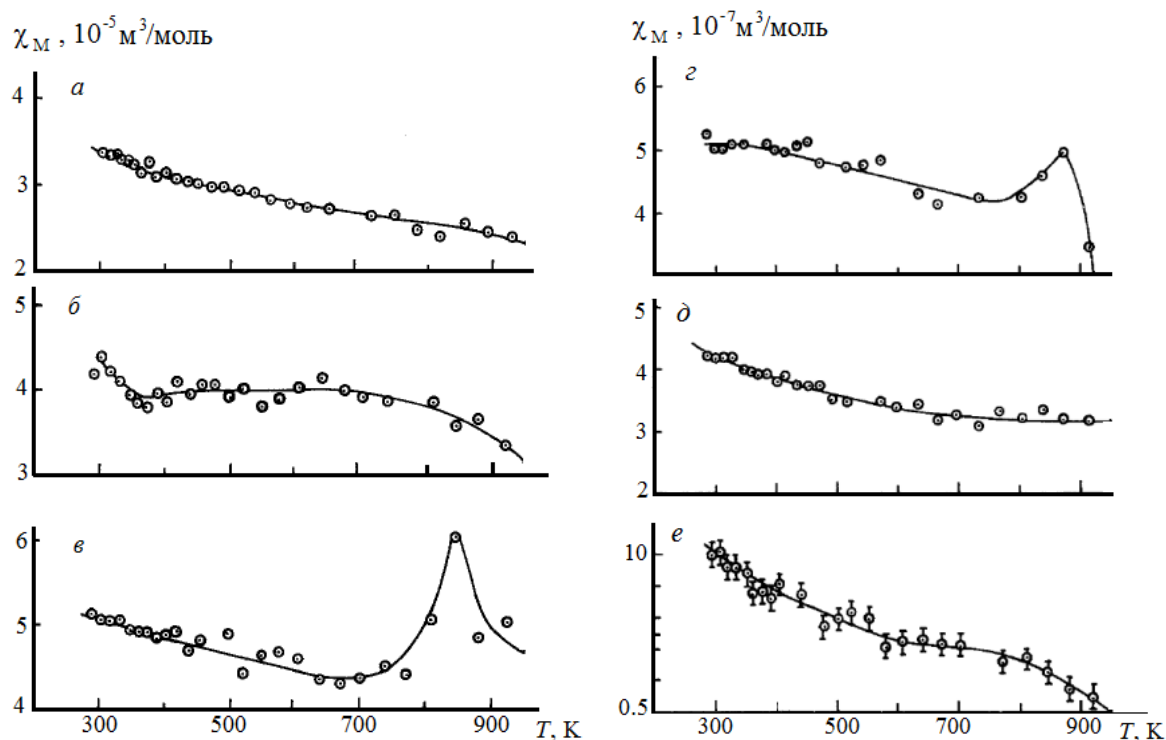


Рис.5.3. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости [205]:
 a – GdVO_4 , $б$ – TbVO_4 , $в$ – DyVO_4 , $г$ – HoVO_4 , $д$ – ErVO_4 , $е$ – YbVO_4

Исследование магнитного поведения ортованадатов легких редкоземельных элементов (RVO_4 , где $R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ и Eu) [203] было проведено после того, как обнаружилось, что GdVO_4 при температурах выше 300 К проявляет ферромагнитные свойства, будучи при низких температурах антиферромагнетиком с $T_N = 2,4955(5)$ К [204].

Продолжением этого цикла работ стало изучение систем с тяжелыми РЗЭ ($\text{Tb, Dy, Ho, Er, Yb}$ и Gd (последний – для сравнения)) в интервале температур 295–925 К [205]. На рис. 5.3 показаны полученные зависимости $\chi_M = f(T)$ для соответствующих ванадатов, а на рис. 5.4 – зависимость намагниченности $\text{GdVO}_4, \text{TbVO}_4, \text{DyVO}_4, \text{HoVO}_4$ и ErVO_4 от величины магнитного поля H при комнатной температуре.

Авторы [205] отмечают явную нелинейность кривой намагничивания в случае ортованадата гадолиния и в очередной раз делают вывод о том, что взаимодействие ионов V^{4+} в этом соединении приводит к ферромагнитному упорядочению.

Пики на кривых магнитной восприимчивости, наблюдаемые в случае ортованадатов диспрозия и гольмия, объясняются на основе предположения об антиферромагнитном упорядочении термически генерированных ионов V^{4+} в этих соединениях аналогично тому, что было сделано при обсуждении особенностей политерма χ_M , полученных для ванадатов легких РЗЭ [203].

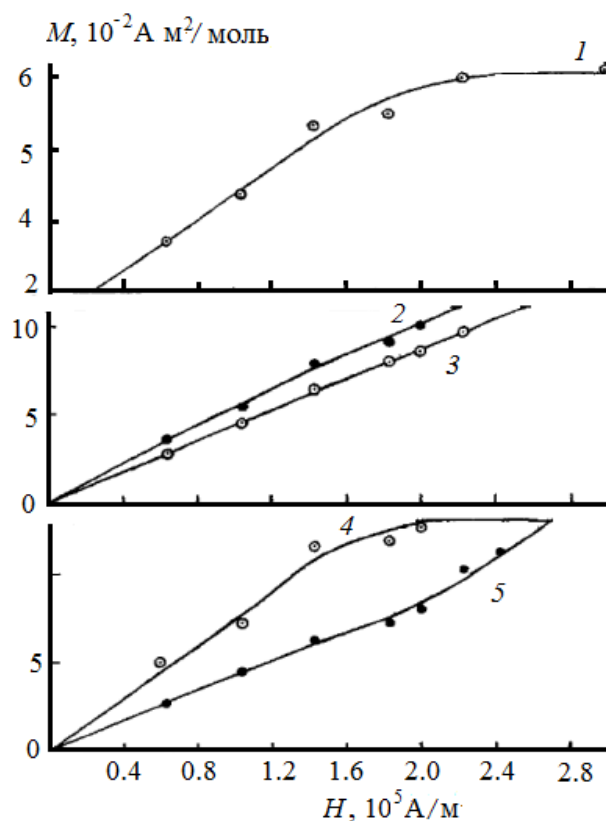


Рис. 5.4. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля [205]:
 1 – для GdVO_4 ; 2– TbVO_4 ; 3 – DyVO_4 ; 4 – HoVO_4 ; 5 – ErVO_4

Японские исследователи изучали магнитные свойства систем RVO_4 , где $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ и Yb , раньше и в более широком диапазоне температур от 1,9 до 630 К [206]. В интервале 4,2–630 К они не обнаружили никаких магнитных переходов. Ниже 4,2 К DyVO_4 показал метамагнитное поведение, и на основании зависимостей намагниченности от магнитного поля было высказано предположение, что между 1,9 и 4,2 К у этого материала есть точка антиферромагнитного перехода. В том же 1970 году была опубликована работа английских исследователей [207], в которой указано, что DyVO_4 упорядочивается в базисной плоскости при $T_N = 3,0$ К, в отличие от GdVO_4 , упорядочивающегося антиферромагнитно с подрешетками, выстроенными вдоль c -оси.

В отношении ванадатов тербия и эрбия авторы [206] пришли к заключению, что при низких температурах их поведение напоминает ферромагнитное в ненасыщенной области, но отсутствие петли гистерезиса заставляет усомниться в их ферромагнетизме. Ванадаты неодима и гадолиния показали себя обычными парамагнитными материалами, тогда как для HoVO_4 было получено не зависящее от температуры линейное изменение намагниченности с магнитным полем. Выше 200 К намагниченность всех исследованных материалов следовала закону Кюри–Вейсса. Парамагнитные температуры Кюри (θ_P) в случае GdVO_4 , TbVO_4 и DyVO_4 имеют положительные значения,

тогда как у NdVO_4 , HoVO_4 и ErVO_4 $\theta_P \sim 0$ (см. табл. 5.1). Эта информация не согласуется с результатами работы [206], авторы которой измерили магнитную восприимчивость ортованадатов RVO_4 ($\text{R} = \text{Ce}–\text{Lu}$ или Y) в диапазоне температур 3,5–300 К и определили значения эффективных парамагнитных моментов (μ_{eff}) и парамагнитной температуры Кюри. Последние для всех соединений оказались отрицательными (табл. 5.1), что указывает на антиферромагнитное упорядочение при более низких температурах.

Магнитная восприимчивость большинства соединений RVO_4 подчиняется закону Кюри–Вейсса, за исключением ванадатов самария и европия. Аномалии температурных зависимостей магнитной восприимчивости, по мнению авторов работы [208], могут быть связаны с существованием близко расположенных мультиплетов.

Таблица 5.1

Магнитные свойства соединений RVO_4

RVO_4	$4f^n$	J	g	$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{J(J+1)}$	[208]		[206]	
					(μ_{eff})	θ_P	(μ_{eff})	θ_P
CeVO_4	1	5/2	6/7	2,54	2,64	–109	3,69	~0
PrVO_4	2	4	4/5	3,58	3,62	–40		
NdVO_4	3	9/2	8/11	3,62	3,67	–44		
PmVO_4	4	4	3/5	2,68				
SmVO_4	5	5/2	2/7	0,845				
EuVO_4	6	0		0				
GdVO_4	7	7/2	2	7,94	7,92	–2,4	7,98	+21
TbVO_4	8	6	3/2	9,72	9,64	–0,9	9,86	+18
DyVO_4	9	15/2	4/3	10,65	10,53	–2,9	10,71	+8
HoVO_4	10	8	5/4	10,61	10,52	–1,2	10,90	~0
ErVO_4	11	15/2	6/5	9,58	9,53	–6,7	9,76	~0
TmVO_4	12	6	7/6	7,56	7,76	–0,3		
YbVO_4	13	7/2	8/7	4,54	4,48	–20		

Первое наблюдение слабого ферромагнетизма у соединений РЗЭ, имеющих структуру типа циркона, отмечено Х. Сузуки (Н. Suzuki) и его соавторами [209], измерившими магнитную восприимчивость NdVO_4 в интервале температур 10 мК–300 К. Полученные температурные зависимости магнитной восприимчивости на переменном токе вдоль осей a и c при $T < 4,2$ К показаны на рис. 5.5. Данные нормированы к результатам измерений, проведенным с использованием магнитных весов в диапазоне 2,1–4,2 К. Магнитная восприимчивость на переменном токе вдоль оси c показывает типичную параллельную восприимчивость антиферромагнетика с температурой Нееля $T_N = 0,68$ К. В отличие от этого на политерме восприимчивости вдоль оси a можно видеть гораздо более крутой пик при 0,84 К, а ниже 100 мК – увеличение восприимчивости с уменьшением температуры. Крутой пик в [237] объяснили слабым ферромагнетизмом.

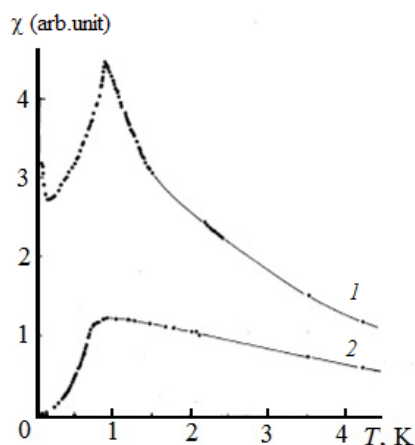


Рис. 5.5. Магнитная восприимчивость на переменном токе вдоль осей a (1) и c (2) как функция температуры в температурном диапазоне от 10 мК до 4,2 К [209]

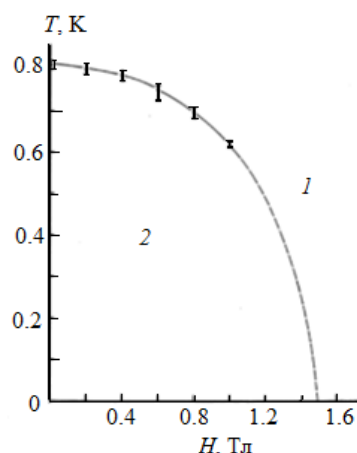


Рис. 5.6. H – T -фазовая диаграмма NdVO_4 : 1 – парамагнетик, 2 – антиферромагнетик со слабым ферромагнетизмом [210]

Позднее появились результаты повторного исследования магнитной восприимчивости ортованадата неодима в том же интервале температур [210], согласно которым T_N для этого соединения равна $0,82 \pm 0,1$ К. Авторы статьи не смогли объяснить несовпадение этого значения с полученным ранее [209]. Отметили только, что единственное отличие в экспериментах, выполненных в разное время, – частота измерений: 800 кГц в предварительных опытах и 280 кГц в работе [210]. На этот раз было также отмечено, что ниже 150 мК магнитная восприимчивость и вдоль оси c увеличивается с уменьшением температуры, что было объяснено наличием небольшого количества парамагнитных примесей.

На рис. 5.6 показана полученная в [210] зависимость температуры Нееля от магнитного поля, т. е. фазовая диаграмма H – T NdVO_4 .

Магнитные свойства наночастиц ортованадата неодима, синтезированных сонохимическим методом, изучали в [211]. В зависимости от того, использовалось ли при синтезе поверхностно-активное вещество и какое именно, образцы были обозначены как $S1$ (без поверхностно-активных веществ), $S2$ (с цетилтриметиламмоний бромидом – ЦТАБ), $S3$ (с использованием $P123$). Полученные для этих образцов зависимости восприимчивости от температуры отражают парамагнитную природу материала и отсутствие любых магнитных переходов в интервале 2–300 К. В табл. 5.2 представлены структурные и магнитные параметры синтезированных материалов.

Таблица 5.2

Структурные и магнитные параметры наночастиц ортованадата неодима

№	Образец	Параметры решетки		Размер зерна, нм	Температура Кюри–Вейсса θ , К	Постоянная Кюри
		a , Å	c , Å			
$S1$	NdVO_4	7,3571	6,4227	27	–39,011	1,6319
$S2$	$\text{NdVO}_4 + \text{ЦТАБ}$	7,3327	6,4136	24	–44,39	1,8047
$S3$	$\text{NdVO}_4 + P123$	7,5032	6,43	20	–33,43	1,3364

Кривые намагничивания всех образцов показали нулевую остаточную намагниченность и нулевую коэрцитивную силу, что подтверждает их парамагнитную природу во всем исследованном диапазоне температур. При низкой температуре намагниченность увеличивается, но не достигает насыщения, и чтобы поменять ориентацию спина, требуется более интенсивное магнитное поле.

Результаты определения магнитной восприимчивости χ_{\perp} и анизотропии $\Delta\chi = \chi - \chi_{\perp}$ монокристаллического EuVO_4 в интервале между 300 и 70 К представлены в [212].

Установлено, что при 300 К $\chi - \chi_{\perp} = 40.0 \cdot 10^{-6}$ эме/моль. При охлаждении до 130 К $\Delta\chi$ достаточно быстро увеличивается, затем скорость роста значения уменьшается, как показывает кривая производной $\frac{d(\Delta\chi)}{dT}$ на вставке *a* (рис.5.7).

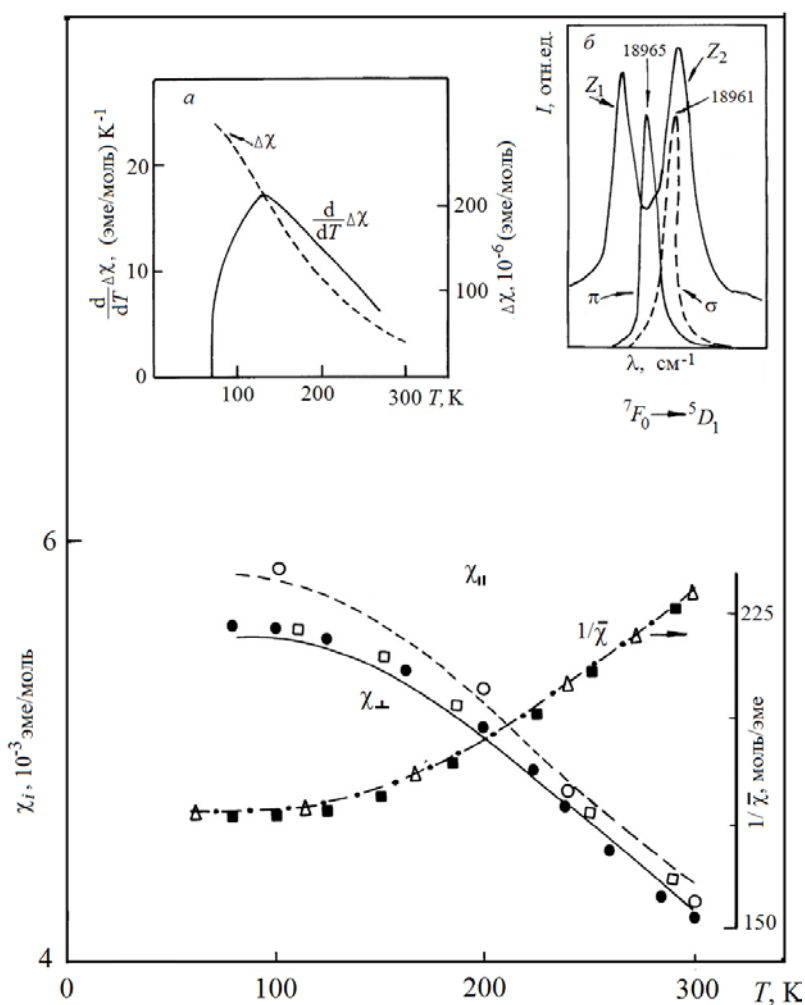


Рис. 5.7. Экспериментальные результаты: χ_{\perp} (●), $\Delta\chi$ (---) [210]; $1/\chi$ (■) [208] и наилучшие подобранные кривые χ_{\perp} (—), χ (---) и $1/\chi$ (—●—). Значения χ (○), $\bar{\chi}$ (Δ) и χ_{\perp} (□) вычислены алгебраически [212]

Температура, где $\Delta\chi$ достигает постоянного значения ($\Delta\chi^{\text{const}} = 300 \cdot 10^{-6}$ эме/моль), равна 71 ± 1 К; $\chi_{\perp} = 4246 \cdot 10^{-6}$ эме/моль при 300 К и постепенно увеличивается при охлаждении, но скорость увеличения χ_{\perp} снижается в области 200 К и при 95 К $\chi_{\perp}^{\text{const}}$ принимает постоянное значение, равное $5600 \cdot 10^{-6}$ эме/моль. Экспериментальные значения χ_{\perp} хорошо согласуются с полученными алгебраически из $\Delta\chi$ и $\bar{\chi}$ [208] (рис. 5.7). Вставка *b* (рис. 5.7) показывает поляризационные спектры σ и π , а также зеемановские спектры перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$. Расщепление в кристаллическом поле уровня 5D_1 составляет всего 4 см^{-1} . В присутствии магнитного поля поляризационная π -линия расщепляется на две компоненты Z_1 и Z_2 ; расщепление составляет $8,95 \text{ см}^{-1}$, а соответствующее значение $g = 1,44 \pm 0,02$.

В [213] были представлены результаты измерения удельного термического сопротивления ортованадата эрбия в температурном диапазоне 0,1–1,2 К в магнитном поле с напряженностью до 30 кЭ. Полученные данные привели авторов к предварительным заключениям относительно магнитного поведения ErVO_4 , согласно которым ниже температуры Нееля, равной $0,4 \pm 0,1$ К, это вещество является простым антиферромагнетиком с двумя подрешетками. При изотермическом наложении магнитного поля вдоль оси *c* ниже точки Нееля происходит, по-видимому, метамагнитный переход в парамагнитное состояние, и если это предположение является верным, то оно приводит к значению эффективного обменного поля, равному приблизительно 2,7 кЭ.

Говоря о магнитных свойствах ванадатов РЗЭ, можно отметить работу, посвященную синтезу и изучению ванадата скандия ScVO_{4-x} с дефектной структурой циркона [42]. Из значений магнитной восприимчивости на постоянном токе, полученных при разных температурах, были вычтены соответствующие χ_M полностью окисленного ScVO_4 , и разница обнаружила небольшой парамагнитный сигнал. И ScVO_4 , и ScVO_{4-x} показали типичную парамагнитную температурную зависимость благодаря ничтожным количествам парамагнитных примесей в исходных материалах; вычитание величин, относящихся к полностью окисленному материалу, из значений, измеренных для дефектной структуры, исключает магнитный сигнал от примесей, присутствовавших в исходном материале, и, таким образом, оставшийся сигнал, как полагают в [42], представляет парамагнитный V^{4+} в дефектной структуре. Значение магнитной восприимчивости на постоянном токе согласуется с 3 % V^{4+} в образце.

Магнитные и магнитоупругие аномалии, наблюдаемые у ортованадатов РЗЭ, связаны с взаимодействием энергетических уровней. Соединения RVO_4 характеризуются значительными одноионным магнитоупругим и парным квадрупольными взаимодействиями, которые приводят к существенным магнитоупругим эффектам, а в случае TbVO_4 , DyVO_4 и TmVO_4 – к спонтанному упорядочению квадрупольных моментов редкоземельных

ионов [139, 214, 215]. Это упорядочение сопровождается ромбической деформацией кристаллической решетки, т. е. приводит к кооперативному эффекту Яна – Теллера.

Кристаллографический фазовый переход DyVO_4 из тетрагональной формы в орторомбическую при температуре ~ 14 К (T_C) был зафиксирован в [207]; авторы приписали этот переход ян-теллеровскому расщеплению вырожденной пары низкорасположенных дублетов Dy^{3+} .

Основное состояние ванадата тулия – некрамерсовский дублет, который расщепляется в результате ян-теллеровского искажения при $T_D = 2,1$ К. Как отмечено в [216], ниже T_D поведение системы согласуется с предсказаниями теории молекулярного поля. Измерения магнитного момента, магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости показали, что выше T_D основной дублет имеет значения $g_c = 10,1$; $g_a = g_{a'} = 0$ и что расщепление дублета при абсолютном нуле составляет 3.0 см^{-1} .

Магнитные свойства TbVO_4 в контексте электронной структуры данного соединения исследованы в [217]. Основное состояние ванадата тербия 7F_6 расщепляется кристаллическим полем на три дублета и семь синглетов. При температуре 33 К кооперативное ян-теллеровское взаимодействие приводит к искажению решетки с изменениями в энергиях электронных уровней. При самых низких температурах основные уровни – два синглета, расщепленные примерно на 30 ГГц. В [217] представлены данные определения этого расщепления методом электронного парамагнитного резонанса. Показано, что магнитное сверхтонкое взаимодействие, которое ранее не рассматривалось, является причиной сложного основного состояния с большими ядерными моментами. Антиферромагнитное состояние ниже $T_N = 0,61$ К отнесено за счет спин-спинового взаимодействия между этими моментами.

Обусловленные кооперативным эффектом Яна – Теллера аномалии теплового расширения DyVO_4 и TbVO_4 экспериментально и теоретически исследованы в [139, 214]. В отношении первого из этих соединений впервые изучено проявление полносимметричных магнитоупругих взаимодействий при структурном фазовом переходе ян-теллеровской природы. На температурных зависимостях параметров элементарной ячейки и теплового расширения вдоль неактивного ян-теллеровского направления в базисной плоскости обнаружены характерные магнитоупругие аномалии, обусловленные упорядочением квадрупольных моментов иона Dy^{3+} . При этом отмечено, что ванадат диспрозия является единственным представителем в семействе цирконов, для которого реализуется квадрупольное упорядочение γ симметрии.

В ванадатах иттербия и гольмия ян-теллеровские взаимодействия не приводят к спонтанным структурным переходам, но, по оценкам З. А. Казей и Р. И. Чаниевой [173], могут обуславливать наблюдаемые магнитоупругие аномалии теплового расширения и модуля Юнга.

Экспериментальные и теоретические исследования влияния сильного магнитного поля на магнитные свойства ян-теллеровских магнетиков DyVO_4 и TbVO_4 выполнены в работах [218–221].

На рис. 5.8–5.10 показаны экспериментальные кривые дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ [218] кристалла ванадата диспрозия для $H \parallel [001]$ и температур трех характерных интервалов: $T = 15 \text{ К} > T_C$, $T_N < T = 7 \text{ К} < T_C$ и $T = 1,4 \text{ К} < T_N$.

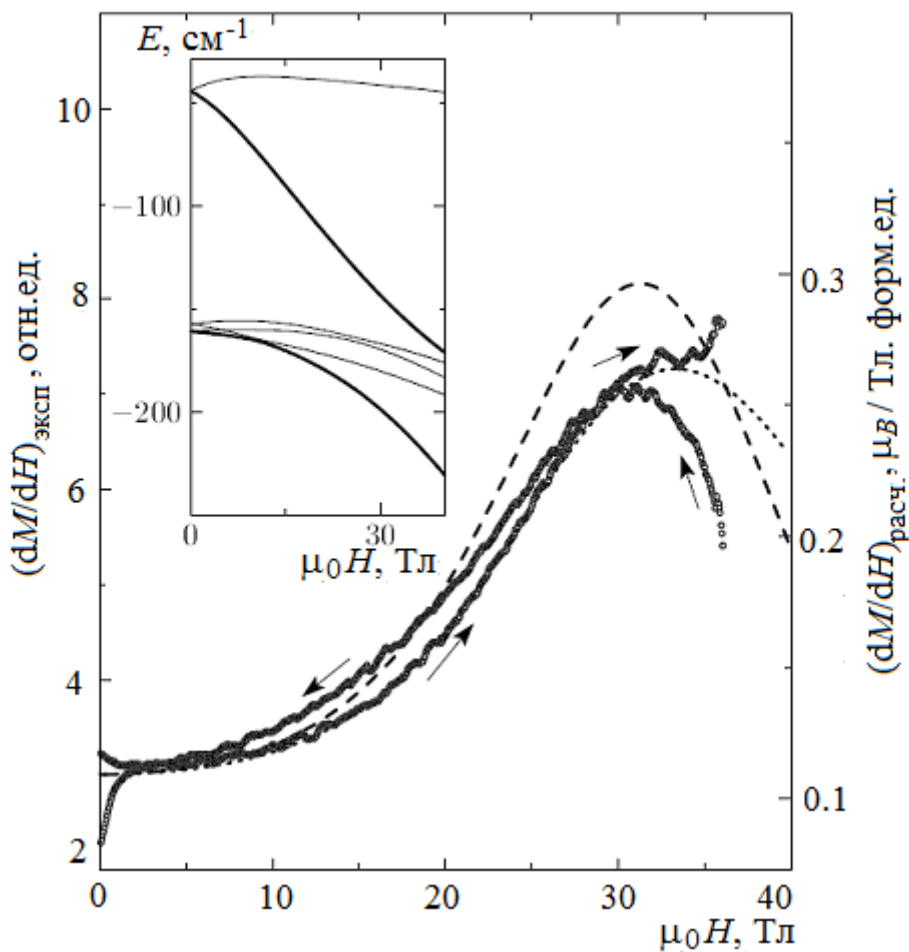


Рис. 5.8. Экспериментальные кривые дифференциальной магнитной восприимчивости $dM/dH(H)$ DyVO_4 для $T = 15 \text{ К}$ при увеличении и уменьшении поля $H \parallel [001]$. Расчетные кривые приведены для изотермического (штриховая линия) и адиабатического (пунктирная линия) режимов. На вставке – фрагмент эффекта Зеемана

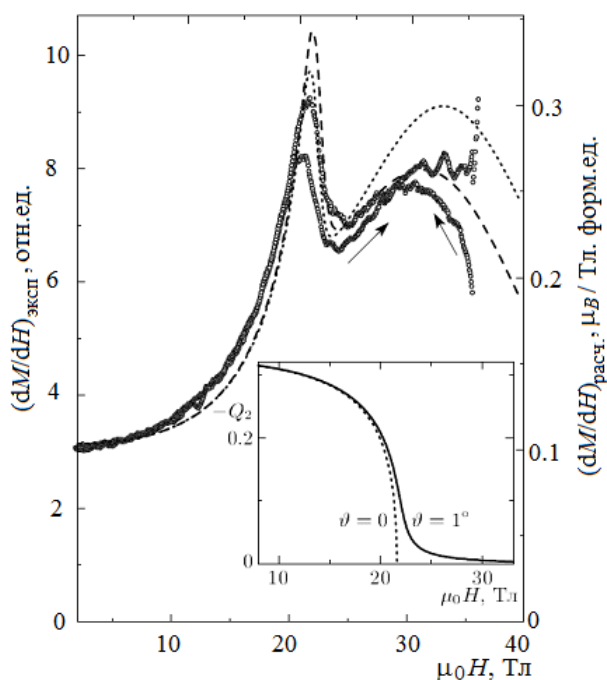


Рис. 5.9. Экспериментальные кривые дифференциальной магнитной восприимчивости dM/dH (H) DyVO_4 для $T = 7$ К при увеличении и уменьшении поля. Расчетные кривые приведены для изотермического (штриховая линия) и адиабатического (пунктирная линия) режимов, угол разориентации $\theta = 1^\circ$. На вставке – полевая зависимость квадрупольного параметра порядка $Q_2 = \alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ двух ориентаций поля

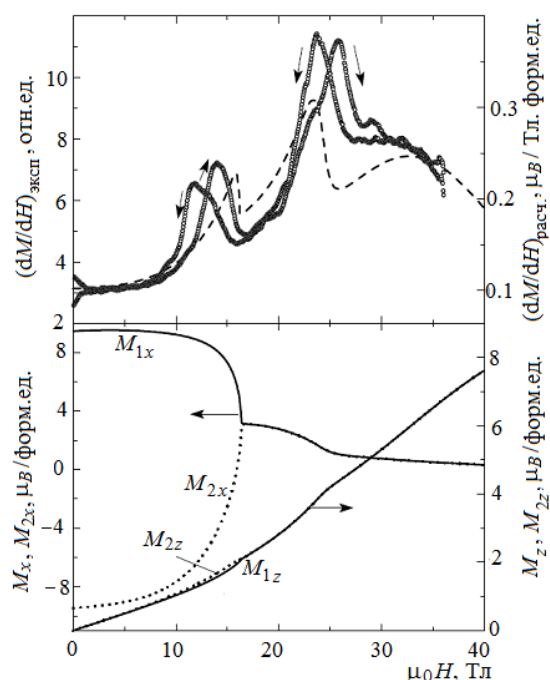


Рис. 5.10. Экспериментальные кривые дифференциальной магнитной восприимчивости dM/dH (H) DyVO_4 для $T = 1,4$ К при увеличении и уменьшении поля. Расчетные кривые приведены для совпадающих изотермического и адиабатического режимов (штриховая линия). Внизу – полевые зависимости проекций магнитных моментов ионов Dy^{3+} M_1 и M_2 , принадлежащих разным подрешеткам, при $T = 1,4$ К и $\theta = 1^\circ$

Аномалии магнитных свойств – пики на полевой зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости – позволили обнаружить новые фазовые переходы. Установлено, что при $T < T_N$ поле сначала разрушает антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Dy^{3+} вдоль оси [100] и переводит кристалл в парамагнитное состояние. Затем происходит разрушение квадрупольного упорядочения и повышение симметрии кристалла до тетрагональной, при этом квадрупольный момент $Q_2 = \alpha_J \langle O_2^2 \rangle$ обращается в нуль. (Фазовая диаграмма $H - T$, показывающая переход орторомбической фазы в тетрагональную, дана в [219].) При дальнейшем возрастании поля происходит сближение энергетических уровней иона Dy^{3+} (кроссовер) в нижней части мультиплета редкоземельного иона. В [218] отмечено, что при $T_N < T < T_C$ имеют место второе и третье события из перечисленных, при $T > T_C$ – только третье.

Разрушение квадрупольного упорядочения как фазовый переход, индуцированный магнитным полем, и кроссовер в ян-теллеровском соединении TbVO_4 были предсказаны на основе теоретических расчетов авторами работы [221]. Экспериментальные исследования [220] магнитных свойств TbVO_4

в импульсных магнитных полях до 50 Тл обнаружили разрушение квадрупольного упорядочения при $H_c = 32$ Тл, сопровождающееся, как и в случае DyVO_4 , повышением симметрии кристалла от орторомбической до тетрагональной. Отмечено [220], что подавление квадрупольного упорядочения в TbVO_4 и спонтанный квадрупольный переход хорошо описываются в рамках модели молекулярного поля, что отличает этот ванадат от DyVO_4 , для которого приходится использовать усовершенствованную *compressible model*, учитывающую увеличение парных взаимодействий при возрастании параметра порядка.

Влияние сильного магнитного поля на структурные фазовые переходы ян-теллеровской природы (квадрупольное упорядочение) в кристаллах YbVO_4 теоретически исследовано в [222]; в работе показано, что для $H \parallel [110]$ деформационная восприимчивость возрастает с ростом поля, а в достаточно сильном поле возникает ромбическая деформация решетки вдоль оси $[100]$ – стимулированный ян-теллеровский переход γ -симметрии. На основании параметров взаимодействия, определенных из независимых экспериментов, авторы построили фазовую диаграмму YbVO_4 (рис. 5.11) и рассчитали аномалии магнитных и магнитоупругих свойств этих кристаллов.

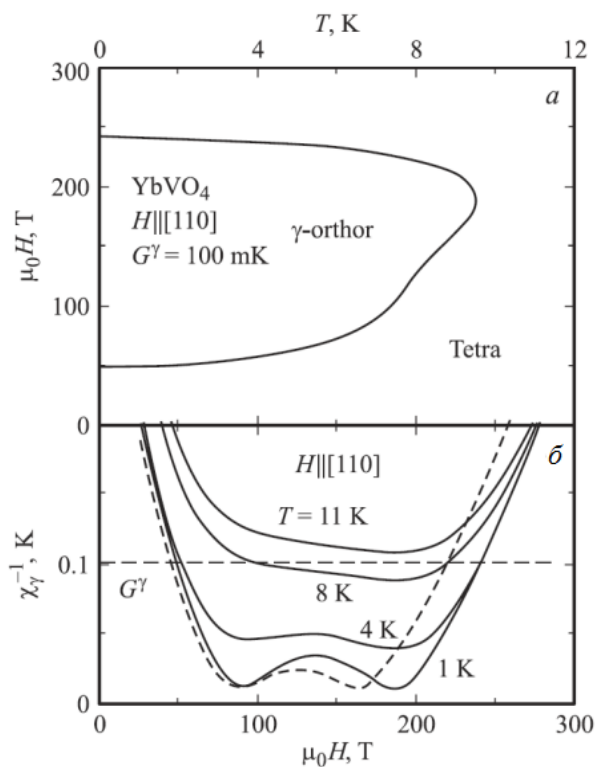


Рис. 5.11. Структурная фазовая диаграмма YbVO_4 для переходов из тетрагональной в γ -орторомбическую фазу, стимулированных магнитным полем $H \parallel [110]$ при наличии квадрупольных взаимодействий γ -симметрии (a), и изотермические полевые зависимости χ_T^{-1} для различных температур, рассчитанные без учета (сплошные кривые) и с учетом (штриховая кривая) квадрупольных взаимодействий $G^a = 50$ мК, демонстрирующие существование двух переходов (б) [222]

Наблюдение аномального магнитокалорического эффекта в редкоземельных синглетных парамагнетиках вблизи пересечения уровней впервые было зафиксировано З.А. Казей с соавторами [223], которые сравнили магнитные аномалии кристалла HoVO_4 в статическом и импульсном магнитном полях, что позволило оценить температуру образца и магнитокалорический эффект вблизи поля кроссовера при адиабатическом процессе намагничивания в импульсном магнитном поле.

Ряд работ посвящен изучению спектров ЯМР ^{51}V поли- и монокристаллических ортованадатов LnVO_4 [206, 224–235]. Одна из первых попыток исследования этих систем, предпринятая авторами работы [206], позволила выявить резонансы только для NdVO_4 , однако уже через четыре года (в 1974 г.) были опубликованы результаты оценки параметров магнитных и квадрупольных взаимодействий в ванадатах редкоземельных элементов RVO_4 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$), полученные из спектров ЯМР ^{51}V М. Бозе и С. Гангули [224]. Последняя работа получила развитие в более поздней публикации [225], посвященной исследованию целого ряда поликристаллических ванадатов ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) при 300 К, что позволило обнаружить сверхтонкие взаимодействия в этих системах.

В те же годы на эту тему появилась серия статей советских ученых [например, 226–228], а в 1979 г. вышла монография Р. Н. Плетнева и соавторов «ЯМР в оксидных соединениях ванадия» [229]. Некоторое обобщение информации, полученной из спектров ЯМР ^{51}V ортованадатов, представлено также в монографиях [1, 3] и в обзоре [236].

Мы кратко остановимся на работах, опубликованных с 1982 г.

Как уже было отмечено выше, часть исследований спектров ЯМР ^{51}V ($I = 7/2$) была выполнена на монокристаллических образцах [231–234]. В качестве объектов исследования были использованы соединения LnVO_4 , где Ln^{3+} представлял элемент ряда от Pr^{3+} до Lu^{3+} или Y^{3+} . Измерения проводились во внешнем поле, приложенном перпендикулярно или параллельно тетрагональной оси, на частотах порядка 10 МГц (до 1 Т). Результаты были описаны спин-гамильтонианом [231]:

$$H = -\gamma_{\parallel} h B_z I_z - \gamma_{\perp} h (B_x I_x + B_y I_y) + P \left[I_z^2 - \frac{1}{3} (I + 1) \right], \quad (5.1)$$

где ось z идентична оси c кристалла (тетрагональной оси). Для всех членов указанного ряда, за исключением Pm^{3+} , были определены значения параметра ядерного электрического квадрупольного взаимодействия $|P/h|$ [232], которые, как показано на рис. 5.12, монотонно уменьшаются по мере увеличения числа $4f$ -электронов у иона Ln^{3+} . Зависимость $|P/h|$ от отношения размеров единичной ячейки c_0/a_0 имеет вид ровной кривой (рис. 5.13), что может свидетельствовать о том, что квадрупольное расщепление существенно не зави-

сит от электронного состояния $4f$ -иона, хотя магнитные свойства изменяются в широких пределах. Это подтверждается отсутствием какого-либо обнаруживаемого изменения $|P/h|$ при температурах вплоть до 77 К, так как многие ионы Ln^{3+} имеют низколежащие уровни кристаллического поля, которые становятся заселенными при этой температуре. Авторы работ [232, 234] делают вывод, что квадрупольное расщепление должно всецело определяться градиентом электрического поля кристаллической решетки и что этот градиент равномерно изменяется в зависимости от размеров единичной ячейки.

Два соединения из указанного ряда – GdVO_4 и DyVO_4 – ниже температур Нееля являются простыми двухподрешеточными антиферромагнетиками, но в GdVO_4 магнитные моменты направлены вдоль оси c , тогда как в DyVO_4 , у которого при 14 К наблюдается ян-теллеровское искажение, они расположены вдоль оси a . Исследованию этих систем посвящены работы [233, 235], в которых показано, что величина и ориентация поля на ядрах ^{51}V , возникающего при комбинировании внешнего и внутреннего полей, могут быть выведены из зеемановского и квадрупольного расщеплений.

В обзоре [237], посвященном анализу возможностей современных методов ЯМР спектроскопии твердого тела, отмечено, что основой современных методик ЯМР является методика вращения образца под магическим углом $54,7^\circ$ (*Magic Angle Spinning (MAS)*). Авторы работы [238] использовали ее для изучения системы $\text{V} - \text{Ce} - \text{O}$. Полученная ими температурная зависимость значений изотропного химического сдвига для CeVO_4 позволила обнаружить взаимодействие ядерного спина атомов V с неспаренными электронами церия.

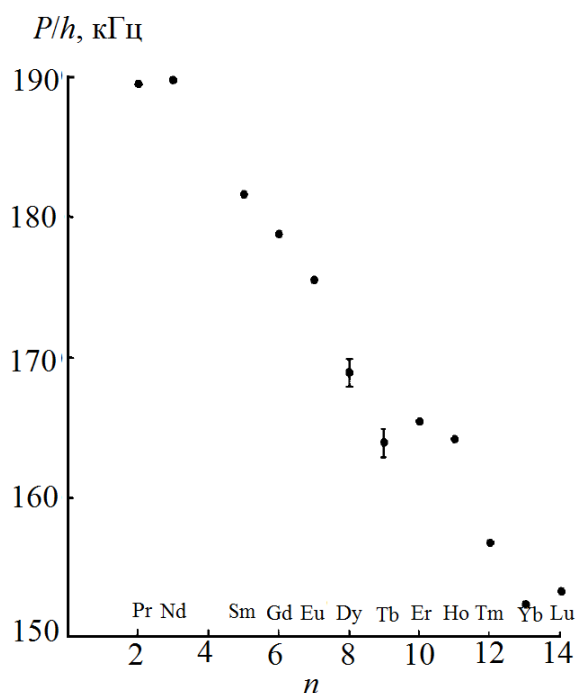


Рис. 5.12. График зависимости экспериментальных значений $|P/h|$ от n – числа $4f$ -электронов в конфигурации $4f^n$ иона R^{3+} [232]

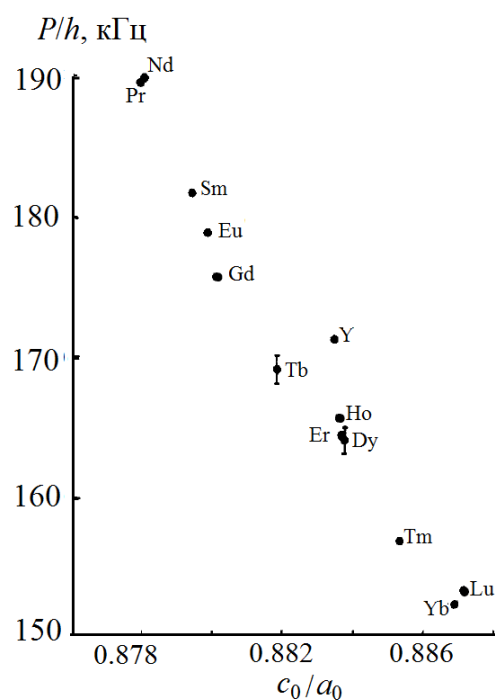


Рис. 5.13. График зависимости экспериментальных значений $|P/h|$ от c_0/a_0 – отношения размеров единичной ячейки [232]

Та же методика была использована А.А. Шубиным и соавторами [239] для исследования целого ряда ванадатов редкоземельных элементов. Представленные ими данные приведены в табл. 5.3.

Полагая, что вклад псевдоконтактных взаимодействий в химический сдвиг незначителен, авторы работы [239] пришли к заключению, что различия в изотропных химических сдвигах δ_{iso} для разных ортованадатов, представленных в табл. 5.3, имеют доминирующую контактную природу. Явно прослеживаемая в табл. 5.3 тенденция к увеличению δ_{iso} в ряду редкоземельных элементов согласуется с результатами, полученными ранее [225] при низкочастотных измерениях.

Таблица 5.3

Параметры ЯМР ^{51}V для некоторых ванадатов редкоземельных элементов

Соединение	$^a C_Q$, МГц	$^a \eta_Q$	$^b \delta_{\text{iso}}$	$^b \delta_\sigma$	Электронная конфигурация
CeVO ₄	3,5	0,9	559	200	4f ¹
PrVO ₄	5,59	0	–253	520	4f ²
NdVO ₄	5,5	0	–242	–550	4f ³
EuVO ₄	4,95	0	–935	–	4f ⁶
HoVO ₄	4,55	0	0	–	4f ¹⁰
ErVO ₄	4,51	0	30	–	4f ¹¹
TmVO ₄	4,43	0	90	–	4f ¹²
YbVO ₄	4,25	0	100	–	4f ¹³

a – значения C_Q и η_Q взяты авторами из работ [239] из [229]; они находятся в хорошем согласии с результатами, представленными в [225, 231, 232].

b – значения δ_{iso} и $\delta_\sigma = \delta_{\text{zz}} - \delta_{\text{iso}}$ получены в [239].

В последние годы получили развитие методы ядерного магнитного резонанса на ориентированных ядрах (NMRON) и ЯМР, термически детектируемого в результате низкотемпературной ядерной ориентации радиоактивных ядер (NMR–TDNO) [240, 241]. В обзоре [242] представлены и обсуждены результаты NMRON и других низкотемпературных экспериментов, выполненных при изучении свойств ванадатов РЗЭ. Возможности NMRON и термометрического обнаружения ЯМР проиллюстрированы на примере YbVO₄. Метод NMR–TDNO был успешно применен к ядрам ^{171}Yb в антиферромагнитном YbVO₄ авторами работы [243].

6. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ВАНАДАТОВ

Информации по электрофизическим свойствам ортованадатов РЗЭ относительно немного. В монографии [3] дана ссылка только на одну публикацию [244], в которой отмечено, что все ортованадаты РЗЭ при 0–10 °С показывают наличие пьезоэлектрического эффекта и могут быть отнесены к сегнетоэлектрикам.

Авторы работы [245], изучавшие диэлектрические свойства монокристаллических DyVO_4 , TbVO_4 и TmVO_4 , проводили измерения вблизи температур перехода ян-теллеровской природы T_D . Для DyVO_4 было зафиксировано аномальное увеличение диэлектрической проницаемости ϵ_c вдоль оси c , с максимумом при $T_D \cong 15.2$ К, являющееся, по заключению авторов статьи, прямым следствием антисегнетоэлектрического упорядочения. В случаях TbVO_4 и TmVO_4 наблюдались гораздо меньшие изменения ϵ_c .

Результаты рассмотренной работы инициировали дальнейшее теоретическое изучение поведения DyVO_4 в электрическом поле [246], которое показало, что влияние последнего на кооперативный эффект Яна – Теллера приводит к изменению типа фазового перехода: кристалл из упорядоченной феррофазы переходит не в парафазу, а в упорядоченное антиферросостояние. Аномальное поведение модуля упругости и диэлектрической восприимчивости объяснено тем, что в диэлектрическом аспекте структурный переход ферро-антиферротипа оказывается переходом из анти- в сегнетоупорядоченное состояние.

В период с 1984 по 1995 гг. выходит серия статей в основном индийских ученых [247–251], посвященных исследованию электропереноса в ортованадатах РЗЭ.

В работе [247] представлены результаты, полученные для LaVO_4 . Измерения электропроводности σ и термоЭДС S были проведены с использованием прессованных таблеток ввиду сложности выращивания больших монокристаллов. На рис. 6.1 представлены зависимости $\log \sigma T$ и S от обратной температуры в интервале от 385 до 1100 К. Авторы работы отмечают отсутствие гистерезиса и линейность графика $\log \sigma T - f(T^{-1})$ в диапазоне 385–855 К. В районе 870 К наблюдается резкое увеличение $\log \sigma T$; в узком температурном интервале, равном 30 К, электропроводность увеличивается примерно в $5 \cdot 10^4$ раз, а затем остается практически постоянной. График $S - f(T^{-1})$ имеет линейный вид от 385 до 715 К; в области 870 К появляется пик. Значения термоЭДС во всем исследованном диапазоне температур остаются положительными, указывая на то, что доминирующими носителями заряда электрического тока являются отрицательно заряженные частицы. Изменение элект-

тропроводности при постоянном токе в зависимости от времени говорит о том, что ток электронный по природе. Эти наблюдения позволили авторам работы [247] прийти к заключению, что носителями заряда в LaVO_4 являются электроны и что при 870 К происходит переход от полупроводникового к металлическому состоянию. Проводимость до 855 К была объяснена прыжковым механизмом, который реализуется благодаря наличию дефектных центров V^{4+} .

Те же авторы позднее опубликовали результаты исследований электропереноса в ортованадатах RVO_4 ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$) [248, 249]. При комнатной температуре все эти соединения являются полупроводниковыми материалами; значения σ лежат в диапазоне от 10^{-12} до $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Электропроводность ванадатов экспоненциально растет в температурных интервалах $400\text{--}T_1$ К и $T_1\text{--}T_2$ К с разными значениями энергии активации. Зависимости $\log \sigma - f(T^{-1})$ характеризуются наличием пиков при температурах T_3 и падением до минимального значения при T_4 . Значения $T_4 > T_3 > T_2 > T_1$ отличаются для разных ванадатов. Так, T_4 близки к температурам, соответствующим пикам на ДТА-кривых, и могут быть названы температурами фазовых переходов.

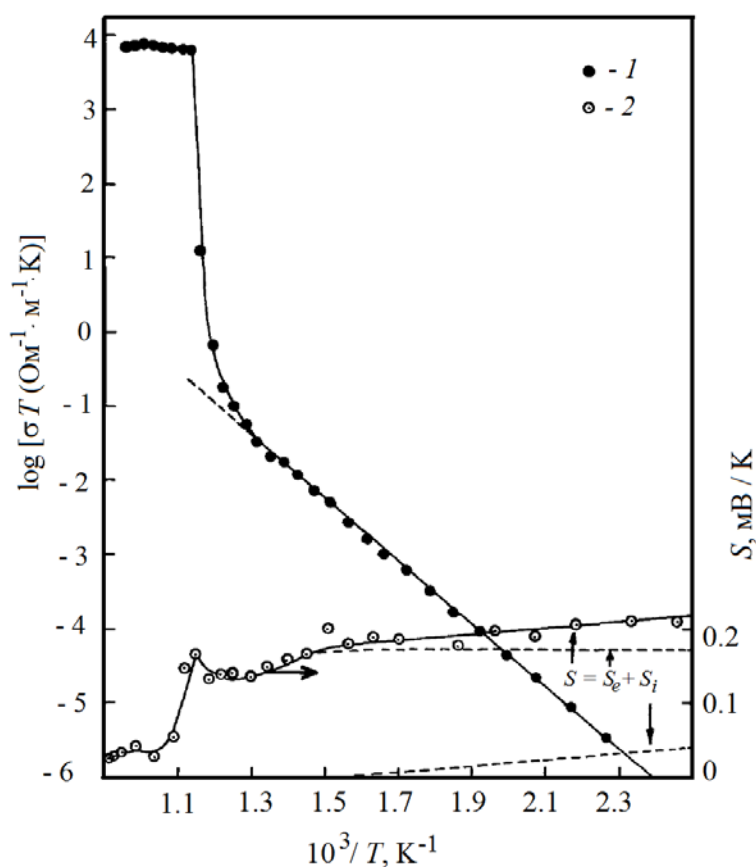


Рис. 6.1. Зависимости $\log \sigma T$ (1) и S (2) от обратной температуры (T^{-1}) для LaVO_4 : S_e и S_i означают внешний и внутренний вклады в термЭДС [247]

Выраженным механизмом проводимости в ванадатах всех перечисленных РЗЭ, кроме церия, празеодима и тербия, при температурах до T_1 является прыжковый перенос электронов от дефектных центров V^{4+} к нормальным позициям V^{5+} . В случае ванадатов церия, празеодима и тербия основные носители заряда в этом температурном интервале – дырки. Причина таких различий объясняется тем, что в $CeVO_4$, $PrVO_4$ и $TbVO_4$, в отличие от других исследованных ортованадатов РЗЭ, нет дефицита кислорода и, следовательно, не ожидается существование центров V^{4+} . Однако три перечисленных элемента могут находиться в соединениях в виде четырехвалентных ионов. Таким образом, допускается вполне возможным существование центров Ce^{4+} , Pr^{4+} и Tb^{4+} в соответствующих ванадатах. Они могут принимать участие в проводимости, поскольку дырки от этих дефектных центров могут перескакивать в нормальные позиции (Ce^{3+} , Pr^{3+} и Tb^{3+}). В температурном интервале $T_1 < T < T_2$ реализуется зонный механизм проводимости.

Обсудив механизм проводимости, авторы работы [249] оценили отношения эффективных масс электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне ($a = m_e^* / m_h^*$), а также их подвижности. Полученные результаты представлены в табл. 6.1. Обратив внимание на низкие значения подвижностей, авторы указанной работы пришли к выводу, что носителями заряда являются большие поляроны.

Таблица 6.1

Свойства носителей заряда в RVO_4

R	Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	Отношения подвижностей	Отношения эффективных масс	Подвижность при 800 К	
				$\mu_e \cdot 10^9$, $m^2/(B \cdot c)$	$\mu_h \cdot 10^9$, $m^2/(B \cdot c)$
La	1,68	1,10	$1,956 \cdot 10^2$	6,03	5,48
Ce	1,24	0,922	0,144	329	357
Pr	1,28	0,925	1,162	5,12	5,54
Nd	1,30	1,080	1,006	1,99	1,85
Sm	1,32	1,079	1,330	8,27	4,66
Eu	1,34	1,006	1,529	16,94	16,84
Gd	1,36	1,109	1,206	8,51	7,68
Tb	1,60	0,882	0,016	1,17	1,33
Dy	1,50	0,875	$1,571 \cdot 10^{-4}$	27,10	30,97
Ho	1,60	1,065	$2,114 \cdot 10^{-2}$	4,11	3,86
Er	1,58	1,065	1,508	0,019	0,018
Yb	1,38	1,038	1,146	0,124	0,120

Данные, полученные при изучении монокристаллических $PrVO_4$ и $EuVO_4$, представлены, соответственно, в работах [250] и [251]. Следует отметить, что значения электропроводности $PrVO_4$, зафиксированные в [250], отличаются от опубликованных в [248, 249], хотя в том и в другом случае излом зависимости $\log \sigma - f(T^{-1})$ наблюдается в одной и той же области температур:

примерно 700 К [250] и 660 К [248, 249]. Принципиально отличаются значения энергии активации на низкотемпературном участке: 0.068 и 0.22 эВ соответственно. Столь низкая величина энергии активации позволила авторам работы [250] отвергнуть механизм собственной проводимости, и они пришли к выводу, что в области температур до 700 К проводимость кристаллов PrVO_4 имеет примесный характер благодаря примесным носителям зарядов, точечным дефектам или междоузельным атомам.

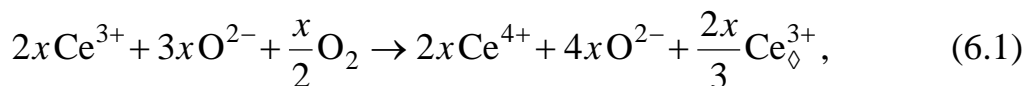
Что касается температур выше 700 К, то, как и в [248, 249], сделано заключение о том, что носителями заряда в этом случае являются большие поляроны. Образованием больших поляронов объяснен характер изменения диэлектрической проницаемости ванадата празеодима с ростом температуры, а именно резкое увеличение ϵ при $T > 700$ К.

Аналогичные выводы сделаны и в отношении монокристаллического EuVO_4 [251].

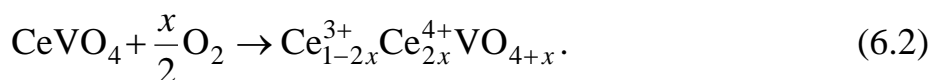
В работе [252] измерения электропроводности образца EuVO_4 в форме таблетки были выполнены в температурном диапазоне, соответствующем низкотемпературному участку зависимости $\log \sigma - f(T^{-1})$, изученному в [251]. Можно отметить близость значений энергии активации 0,22 и 0,21 эВ, полученных в работах [276] и [280] соответственно.

Повторное изучение системы CeVO_4 было проведено авторами работы [122]. Образец для измерения электропроводности представлял собой спеченную таблетку с высокой плотностью. Исследования проводились в том же диапазоне температур, что и в [248]. На зависимости $\log \sigma T - f(T^{-1})$ не было отмечено никаких изломов; значение энергии активации составило 0.60 эВ, что близко к полученному в [248] для интервала $T_1 < T < T_2$ (0,62 эВ). Следует отметить различия в величине и знаках коэффициента Зеебека: в работе [122] он постоянный и положительный во всем интервале температур, в [248] – отрицательный и имеет разные значения в зависимости от температуры.

Так, CeVO_4 демонстрирует p -тип проводимости, реализацию которого авторы [122] объяснили переносом заряда за счет термически активированных прыжков дырок по эквивалентным позициям решетки $\text{Ce}^{3+} - \text{Ce}^{4+}$. Существованию центров Ce^{4+} , о которых шла речь и в работе [276], по их мнению, способствует образование вакантных катионных узлов ($\text{Ce}_{\diamond}^{3+}$):



т. е.



В работе [125] электропроводность CeVO_4 представлена в сопоставлении со значениями σ фаз $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_{4-0,5x}$ (где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) и $\text{Ce}_{1-y}\text{Bi}_y\text{VO}_4$

(рис. 6.2, 6.3). Отмечено следующее: наряду с тем, что CeVO_4 показывает относительно высокую проводимость с энергией активации $E_a \approx 0,37$ эВ, твердые растворы с двухвалентными катионами $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_{4-0,5x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) характеризуются гораздо большими значениями σ , а $E_a \approx 0,30$ эВ. Электропроводность $\text{Ce}_{1-y}\text{Bi}_y\text{VO}_4$ немного выше, чем у CeVO_4 , в случае $y < 0,5$ ($E_a \approx 0,31$ эВ) и ниже, если $y \geq 0,5$ ($E_a \approx 0,30$ эВ).

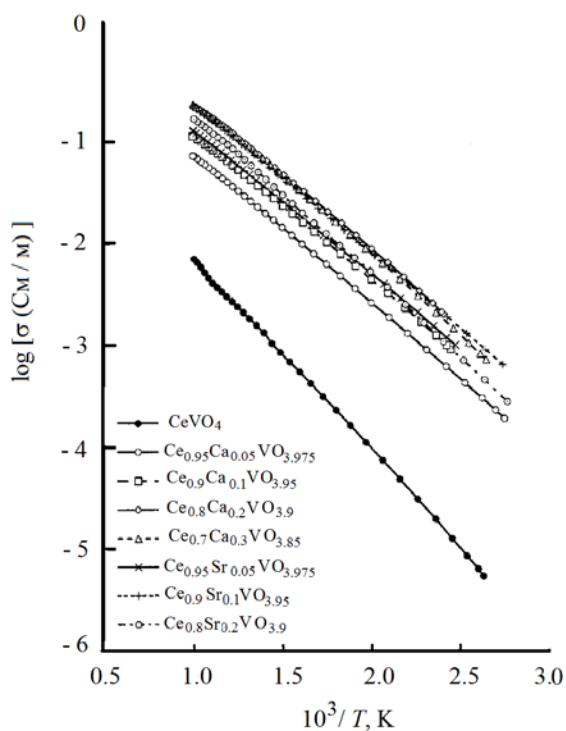


Рис. 6.2. Измеренная на воздухе электропроводность CeVO_4 , $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_{4-0,5x}$ ($\text{M} = \text{Ca}$ и Sr) в аррениусовских координатах

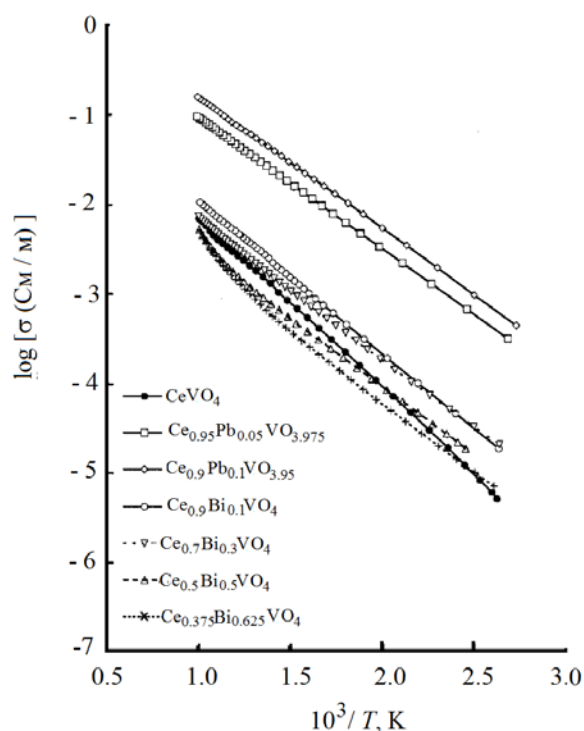


Рис. 6.3. Измеренная на воздухе электропроводность CeVO_4 , $\text{Ce}_{1-x}\text{Pb}_x\text{VO}_{4-0,5x}$ и $\text{Ce}_{1-y}\text{Bi}_y\text{VO}_4$ в аррениусовских координатах

Электрические свойства наночастиц ортованадата неодима, синтезированных сонохимическим методом, изучали авторы работы [211]. Установлено, что наибольшей электропроводностью обладают наночастицы NdVO_4 , полученные без использования поверхностно-активных веществ. Показано, что проводимость растет с увеличением размеров зерен.

7. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОВАНАДАТОВ

Этой теме посвящено много исследований. Серия статей вышла в 70–80-х годах прошлого века. Изложенные в них данные были обобщены в обзорах [253, 254] и монографиях [1–3]. Мы остановимся на работах, опубликованных позднее, но перед этим укажем на одну особенность ортованадатов РЗЭ, отмеченную в [3]: большинство из них принадлежит к классу соединений, для которых при УФ-возбуждении в видимом и ближнем ИК-диапазонах наблюдается люминесценция, обусловленная электронными переходами внутри 4*f*-оболочки катиона. В эту группу входят ванадаты лантаноидов, исключая лантан, гадолиний и лютеций. Ко второму классу относятся соединения RVO_4 ($R = Y, La, Lu$), катионы которых не вносят дополнительных полос поглощения и излучения. Сюда же включают и $GdVO_4$, хотя для ионов Gd^{3+} характерны энергетические уровни в области $32 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Собственное поглощение и люминесценция ванадатов обусловлены процессами переноса заряда в комплексах VO_4^{3-} [2, 3].

При возбуждении ортованадатов рентгеновским излучением наблюдается рентгенолюминесценция ванадат-ионов, которые передают энергию примесным центрам. В области высоких концентраций ионов-активаторов заметную роль играет непосредственное возбуждение ионов Ln^{3+} .

В 1990-е годы появился целый ряд исследований, посвященных свойствам как простых, так и сложных монокристаллических ортованадатов РЗЭ, и работы в этом направлении продолжаются и в настоящее время [65, 66].

В табл. 7.1 представлены показатели преломления и значения двойного лучепреломления некоторых RVO_4 и других одноосных кристаллов [66]. Видно, что первые характеризуются достаточно высокими показателями по сравнению с типичными кристаллами кальцита $CaCO_3$.

Таблица 7.1

**Показатель преломления и двойное лучепреломление RVO_4
на длине волны 633 нм в сравнении с другими одноосными кристаллами [66]**

RVO_4	Показатель преломления	Двойное лучепреломление
YVO ₄	1,958	0,210
GdVO ₄	2,008	0,236
DyVO ₄	2,025	0,232
ErVO ₄	2,027	0,227
YbVO ₄	2,036	0,220
LuVO ₄	2,031	0,218
TiO ₂	2,606	0,287
CaCO ₃	1,658	0,172
MgCO ₃	1,700	0,191
SiO ₂	1,544	0,009

Оптические и сцинтилляционные свойства ортованадатов гадолиния и иттрия рассмотрены О.В. Волошиной и др. [255]. Спектры рентгеновской люминесценции выращенных GdVO_4 и YVO_4 подобны, имеют максимумы вблизи 445 нм (рис. 7.1). Слабые пики между 550 и 650 нм на спектре ортованадата гадолиния авторы работы объяснили неконтролируемыми примесями в Gd_2O_3 . Эмиссионные спектры и спектры возбуждения GdVO_4 и YVO_4 показаны на рис. 7.2. В то время как спектры возбуждения почти идентичны (с максимумами в области 342 нм), эмиссионный спектр GdVO_4 (435 нм) сдвинут относительно спектра YVO_4 (418 нм).

Измеренное время затухания люминесценции для GdVO_4 и YVO_4 при УФ-возбуждении составляет 14 и 18 мкс соответственно. Последнее значение практически в два раза отличается от результата, полученного для ортованадата иттрия (38 мкс) в [256]. Авторы работы [255] считают, что для объяснения столь значительной разницы необходим детальный анализ условий выращивания кристаллов и содержания примесей исходных материалов.

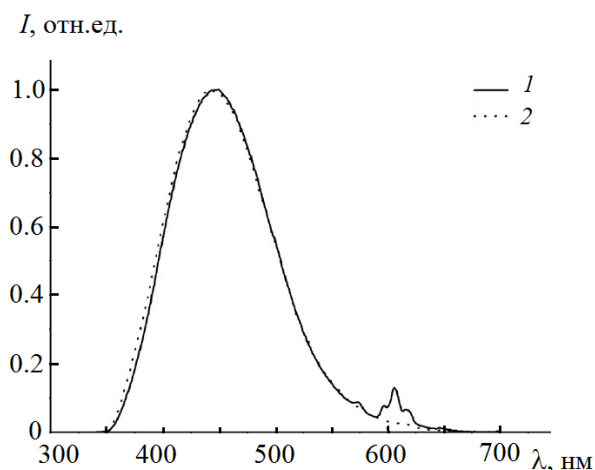


Рис. 7.1. Нормированные спектры рентгенолюминесценции кристаллов ортованадатов GdVO_4 (1) и YVO_4 (2)

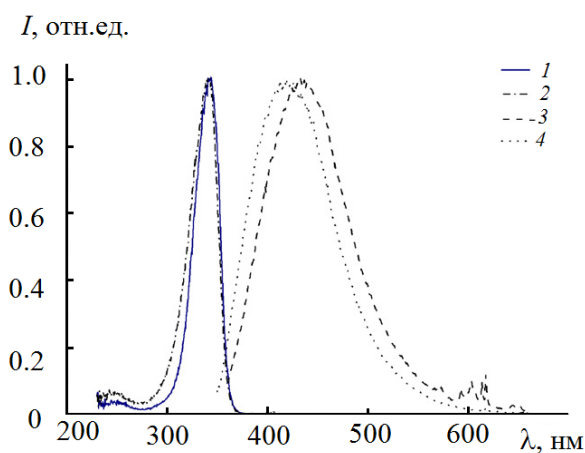


Рис. 7.2. Нормированные спектры возбуждения GdVO_4 (1 – 440 нм) и YVO_4 (2 – 420 нм) и фотолуминесценции GdVO_4 (3 – 343 нм) и YVO_4 (4 – 340 нм)

Время затухания при рентгеновском возбуждении составляет 13 и 15 мкс соответственно для GdVO_4 и YVO_4 . Эти значения в пределах экспериментальной ошибки совпадают с полученными при УФ-возбуждении. По мнению [255], это объясняется тем, что время процесса передачи энергии от «хозяина» к триплетному состоянию люминесцентного центра VO_4^{3-} в случае рентгеновского возбуждения пренебрежимо мало относительно продолжительности излучательного переноса от триплета к основному состоянию в пределах группы VO_4^{3-} . По данным [256], постоянные времени затухания для YVO_4 , LuVO_4 и $(\text{Lu}_{0,5}\text{Y}_{0,5})\text{VO}_4$ меньше примерно в два раза для γ -возбуждения (662 кэВ) по сравнению с УФ-возбуждением, а причина таких различий объясняется более глубоким изучением механизма передачи энергии в ортованадатах. (Забегая немного вперед, до обсуждения оптических свойств сложных ванадатов, обращаем внимание на то, что в обоих случаях затухание происходит быстрее, когда Y^{3+} замещается на Lu^{3+} [256]).

Абсолютные значения светового выхода для GdVO_4 и YVO_4 , по оценке [255], составили 12000 и 6300 фотонов/МэВ соответственно. Такая большая разница для двух типов кристаллов была объяснена передачей энергии в GdVO_4 от Gd^{3+} к VO_4^{3-} вследствие совпадения полос излучения Gd^{3+} и возбуждения VO_4^{3-} . Отличия от данных, представленных в [256], авторы [255] связывают с возможными различиями в методиках выращивания кристаллов или в содержании примесей в образцах.

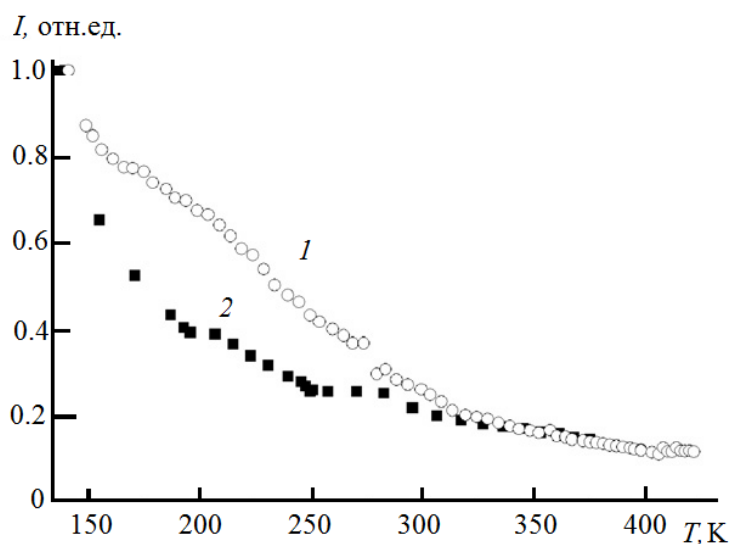


Рис. 7.3. Температурная зависимость интегральной рентгеновской люминесценции (максимальная интенсивность принята за 1) ортованадатов GdVO_4 (1) и YVO_4 (2)

Интенсивность люминесценции GdVO_4 и YVO_4 сильно зависит от температуры и значительно уменьшается при нагревании.

Температурная зависимость ренгенолюминесценции (рис. 7.3), полученная в [255], показывает, что ее интенсивность при 150 К в 4–5 раз выше, чем при комнатной температуре, на основании чего сделан вывод о том, что в условиях экспериментов при криогенных температурах могут быть достигнуты значения светового выхода порядка 40 000–50 000 фотонов/МэВ.

Авторы работы [257] в своих спектроскопических исследованиях использовали 12 партий выращенных из расплава кристаллов EuVO_4 , чтобы показать, что некоторые точечные дефекты, ответственные за появление спектральных линий, связаны с химическими примесями, тогда как другие присутствуют даже в самых чистых кристаллах. Для роста кристаллов использовались флюсы разного состава, в том числе свинец и фторсодержащие; в ряде случаев вводились специальные добавки, такие как Sm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} ; в двух сериях экспериментов для сравнения со стехиометрическим EuVO_4 были выращены кристаллы $\text{GdVO}_4:1\% \text{Eu}^{3+}$ и $\text{YVO}_4:10\% \text{Eu}^{3+}$. Экстенсивный обзор спектров в области перехода ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ показал, что их характерные особенности почти не зависят от метода получения кристаллов EuVO_4 : даже в самых чистых кристаллах неожиданно обнаружилось большое количество различных дефектов. В то же время детальное изучение спектров выявило влияние процедуры выращивания. В частности, оказалось, что присутствие фтора во флюсе ответственно за появление некоторых выраженных спектральных линий.

Спектры возбуждения Eu^{3+} в случае кристаллов с небольшим содержанием либо Eu^{3+} в GdVO_4 и YVO_4 , либо Sm^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} в EuVO_4 обнаружили те же особенности, которые были отмечены для кристаллов стехиометрического состава. При этом ширина спектральных линий была гораздо больше – настолько, что потерялись отдельные детали, наблюдавшиеся в случае чистого EuVO_4 .

В смешанных ванадатах $R'_{1-x}R''_{1-x}\text{VO}_4$ (R' , R'' – два или более видов РЗЭ из ряда Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}) за счет изоморфного замещения возникает разупорядоченная кристаллическая решетка, что приводит к отличию их спектральных параметров от параметров чистых ванадатов. Как отмечено в [258], кристаллы смешанных ванадатов обладают более широкими полосами поглощения и люминесценции, а варьирование соотношений концентраций РЗЭ позволяет изменять такие показатели, как сечение индуцированного перехода, сечение поглощения, ширина линии поглощения и излучения, длина волны генерации, время жизни уровней и т. п.

Особое внимание, уделяемое в последнее время изучению иттриевого, гадолиниевого и лютециевого ванадатов, допированных неодимом, объясняется их использованием в качестве твердотельных микролазеров, в которых ионы Nd^{3+} выполняют роль активаторов.

В работе [259] были исследованы рамановские спектры и отражательная способность кристаллов $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4$ (NYV) в ИК-области спектра. Результаты указывают на то, что кристалл NYV хорошо подходит в качестве матричного кристалла для лазера. Анализ ИК-спектров отражения позволил авторам работы сделать вывод о том, что кристаллы NYV превосходят по своим показателям иттрий-алюминиевые гранаты (YAG). Кроме того, был отмечен факт сильного флуоресцентного излучения в области 0,408 мкм, соответствующего переходу $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$.

Оптические свойства кристаллов YVO_4 и $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ до и после ионизирующего облучения γ -квантами и электронами представлены в работе [260]. На рис. 7.4 представлен спектр поглощения допированного монокристалла ванадата иттрия для всех переходов из основного состояния в диапазоне 200–800 нм в сравнении с YAG:Nd. Край фундаментального поглощения находится в области 340 нм. Отношение поглощения $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ к соответствующему значению у YAG:Nd для $\lambda = 808$ нм составляет 4.

Сравнение спектров люминесценции после γ -облучения выявило некоторые отличия по отношению к необлученному кристаллу. Высказано предположение, что это связано с изменением дефектной структуры монокристалла $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ после облучения. При этом отмечено, что полученные монокристаллы YVO_4 и $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ показывают меньшее содержание точечных дефектов (например, кислородных вакансий), чем кристаллы YAG:Nd, и, следовательно, меньшую восприимчивость к ионизирующему излучению.

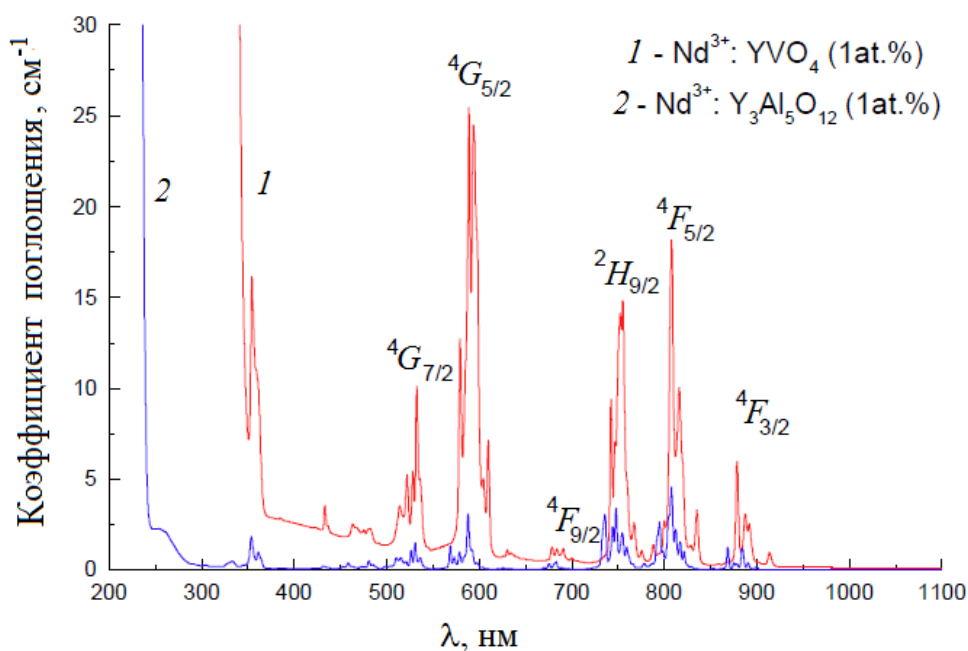


Рис. 7.4. Поглощение монокристалла $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ (1 ат. % Nd) в сравнении с YAG:Nd (1 ат. % Nd) [260]

Одно из первых исследований спектральных характеристик монокристаллов Tm:YVO_4 было выполнено К. Д. Кноллем (K. D. Knoll) [261]. В указанной работе проанализированы спектры поглощения и флуоресценции Tm^{3+} в YVO_4 .

Анизотропия спектроскопических свойств системы Tm:YVO_4 рассмотрена в [262]. В спектрах поглощения, записанных в спектральном диапазоне от 200 до 4000 нм при температуре 300 К, наблюдались семь групповых полос поглощения Tm^{3+} в YVO_4 , обусловленных переходами с основного состояния 3H_6 на возбужденные мультиплеты 1D_2 , 1G_4 , 3F_2 , 3F_3 , 3H_4 , 3H_5 , 3F_4 . Авторы работы оценили значения центров тяжести и интегральных сечений поглощения. Последние, как видно из табл. 7.2, зависят от кристаллографических осей. В рамках теории Джадда – Офельта, которая используется не только для интерпретации спектров поглощения редкоземельных ионов, но и для прогнозирования скоростей релаксации возбужденных уровней, были определены феноменологические параметры интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$), которые, как следует из табл. 7.3, явно отличаются для разных кристаллографических осей.

Таблица 7.2

Значения центра тяжести и интегрального сечения поглощения для осей a и c образцов Tm:YVO_4 (6 ат. % Tm^{3+}) [262]

Возбужденное состояние, [S', L'] J'	Центр тяжести групповой полосы, нм		Интегральное сечение поглощения $\int \sigma(\lambda) d\lambda, 10^{-20} \text{ см}^2 \cdot \text{нм}$	
	a - axis	c - axis	a - axis	c - axis
1D_2	362,5	361,9	5,380	3,78
1G_4	473,0	472,8	5,608	5,44
3F_2	681,8	684,5	2,176	1,57
3F_3	697,8	699,2	17,41	12,88
3H_4	798,2	797,9	34,51	35,31
3H_5	1148,6	1203	35,45	43,30
3F_4	1759,0	1680	143,25	195,68

Таблица 7.3

Экспериментальные параметры Джадда – Офельта (10^{-20} см^2) [262]

	Ω_2	Ω_4	Ω_6
c – axis	10,18	1,96	0,75
a – axis	8,20	2,47	0,91

В табл. 7.4 приведены экспериментальные f_{exp} и теоретические f_{cal} значения сил осцилляторов для соответствующих переходов ионов Tm^{3+} в YVO_4 . Среднеквадратичное отклонение для образца кристалла, вырезанного перпен-

дикулярно оси c , составило $0,38 \cdot 10^{-6}$, а среднее значение силы осциллятора – $1,95 \cdot 10^{-6}$. Для образца, вырезанного перпендикулярно оси a , соответствующие значения оказались равны $0,29 \cdot 10^{-6}$ и $1,72 \cdot 10^{-6}$. В данном случае теория согласуется с экспериментом в пределах 17–19 %. Авторы работы [262] полагают, что большая ошибка обусловлена тем, что в расчетах учтено меньшее число переходов.

Таблица 7.4

Измеренные и вычисленные значения силы осциллятора (10^{-6}) [262]

Возбужденное состояние, $[S', L']J'$	Эксперимент f_{exp}	Расчет f_{cal}	$\Delta f = f_{\text{exp}} - f_{\text{cal}}$	$f_{\text{exp}} / f_{\text{cal}}$
$c - \text{axis}$				
1D_2	1,44	1,58	0,15	0,91
1G_4	1,33	1,14	1,19	1,17
3F_2	0,192	0,237	0,04	0,81
3F_3	1,51	1,49	0,02	1,01
3H_4	3,22	3,22	0,00	1,00
3H_5	1,86	1,45	0,41	1,29
3F_4	4,11	3,51	0,60	1,14
$a - \text{axis}$				
1D_2	1,81	1,99	0,18	0,91
1G_4	1,24	1,04	0,19	1,11
3F_2	0,245	0,288	0,04	0,85
3F_3	1,88	1,85	0,02	1,01
3H_4	2,87	2,88	0,01	0,997
3H_5	1,45	1,48	0,03	0,98
3F_4	2,53	3,04	0,52	0,83

В работе [263] поляризационные спектры поглощения Tm:YVO_4 тоже были проанализированы с помощью теории Джадда – Офельта, в результате чего были получены коэффициенты ветвления и излучательные времена жизни, необходимые для оценки сечения вынужденного излучения. Указанные в статье параметры интенсивности Джадда – Офельта имеют следующие значения: $\Omega_2 = 9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 1,05 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_6 = 2,7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$.

Спектроскопические характеристики этой же системы были исследованы авторами работы [264], которые пришли к выводу, что благодаря своим оптическим свойствам кристаллы Tm:YVO_4 (концентрация Tm^{3+} – 5 ат. %) вполне подходят для создания лазеров с диодной накачкой. Пиковые значения сечения поглощения в полосе накачки на 797,5 нм и сечения излучения для лазерного перехода на 1800 нм составили соответственно $2,5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ и $1,6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$. Для этих кристаллов почти тем же авторским коллективом получены следующие параметры интенсивности: $\Omega_2 = 13 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 6 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_6 = 0,0082 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ [265].

Правильность последних результатов была подвергнута сомнению авторами работы [266]. По их мнению, некорректным является то, что излучательное время жизни 3F_4 , вычисленное в [265] с использованием этих параметров и составившее 695 мкс, оказалось меньше измеренной продолжительности флуоресценции (800 мкс). Взяв поляризационные спектры, представленные в [265], они заново оценили Ω_i -параметры. Результаты показаны в табл. 7.5 и 7.6.

Таблица 7.5

Параметры Ω_i (10^{-20} см²)

Ω_i	π -спектр	σ -спектр	Усредненный неполяризованный спектр	[265]
Ω_2	7,19	8,17	7,85	13,0
Ω_4	4,48	4,87	4,74	6,0
Ω_6	0	0,11	0,071	0,082

Таблица 7.6

Вычисленные скорости излучательных переходов и коэффициенты ветвления
с возбужденных мультиплетов $Tm^{3+}:YVO_4$

Переход	λ , нм	Скорость перехода, с ⁻¹	Полные скорости перехода, с ⁻¹	Излучательное время жизни, мкс	Коэффициенты ветвления β , %
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	1800	859	859	1165	1
$^3H_5 \rightarrow ^3F_4$	3857	13	606	1650	2,1
$\rightarrow ^3H_6$	1224	593			97,9
$^3H_4 \rightarrow ^3H_5$	2327	124	3823	262	3,3
$\rightarrow ^3F_4$	1451	360			9,4
$\rightarrow ^3H_6$	802	3338			87,3

При подборе методом наименьших квадратов значение Ω_6 сначала оказывается отрицательным, что не имеет физического смысла. В связи с этим в качестве ограничивающего условия для поиска минимального среднеквадратичного значения (RMS) было взято положительное значение Ω_6 .

Как видно из табл. 7.6, вычисленное излучательное время жизни 3F_4 составляет 1165 мкс. Взяв из [268] значение продолжительности флуоресценции 800 мкс, авторы работы [266] получили квантовый выход 69 % – разумный, как они отмечают, результат, согласующийся с физической реальностью. Вычисленное излучательное время жизни 3H_4 равно 262 мкс. Сравнив это значение с продолжительностью флуоресценции (48 мкс [265]), разницу отнесли за счет влияния безызлучательного процесса кросс-релаксации ($^3H_4, ^3H_6 \rightarrow 2\ ^3F_4$).

Оцененное в [266] пиковое значение сечения перехода $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ($\lambda = 1800$ нм) оказалось равным $1,61 \cdot 10^{-20}$ см² и хорошо согласуется с экспериментальным сечением π спектра ($1,6 \cdot 10^{-20}$ см² [292]), что указывает на достоверность вычисленных параметров интенсивности.

Для увеличения эффективности поглощения света накачки и понижения порога генерации в качестве активирующего иона использовали Yb^{3+} и вводили его вместе с тулием в ванадат иттрия [50]. Полученные значения параметров силы осциллятора кристалла $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{YVO}_4$ ($\Omega_2 = 9,03 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 1,12 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_6 = 1,68 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$) оказались больше соответствующих Ω_i для $\text{Tm}^{3+}:\text{YVO}_4$, приведенных в [266].

Сравнительное исследование оптических свойств монокристаллов $\text{Tm}^{3+}:\text{YVO}_4$, $\text{Tm}^{3+}:\text{GdVO}_4$ и $\text{Tm}^{3+}:\text{LuVO}_4$ выполнено в работе [267]. Для облегчения сравнения интенсивность поглощения выражается в единицах эффективного сечения поглощения. Из полученных спектров следует, что π -поляризованные полосы поглощения в основном гораздо уже, чем s-поляризованные, и они достигают значительно больших пиковых значений. Эта особенность очевидна в случае полосы ${}^3H_6-{}^3H_4$ в области 800 нм в спектре $\text{Tm}:\text{LuVO}_4$.

В табл. 7.7 приведены параметры Ω_i для трех систем. Значения RMS для $\text{Tm}:\text{YVO}_4$, $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$ и $\text{Tm}:\text{LuVO}_4$, равные $6,48 \cdot 10^{-7}$; $7,77 \cdot 10^{-7}$ и $8,03 \cdot 10^{-7}$ соответственно, сравнимы с данными, полученными при анализе других кристаллов, легированных тулием. При этом отмечено явное отличие значений Ω_i , представленных в данной работе и в [53]. Как полагают авторы работы [267], неопределенность обработки результатов в рамках теории Джадда – Офельта в случае кристаллов, легированных тулием, должна быть гораздо больше, чем та, с которой приходится сталкиваться при изучении кристаллов, легированных неодимом или эрбием, поскольку спектр поглощения Tm^{3+} обеспечивает только шесть экспериментальных точек.

Таблица 7.7

Параметры Джадда-Офельта для Tm^{3+} в YVO_4 , GdVO_4 и LuVO_4 [267]

	$\Omega_2, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_4, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_6, 10^{-20} \text{ см}^2$
YVO_4	7,81	1,03	1,14
GdVO_4	8,13	1,45	1,35
LuVO_4	8,44	1,82	1,78

Сравнение с данными [50] показало также, что в обеих работах получены похожие значения излучательного времени жизни (τ_{rad}) для мультиплетов 3F_4 и 3H_4 Tm^{3+} в YVO_4 , несмотря на разные наборы использованных параметров Ω_i .

Вычисленные значения τ_{rad} излучательных уровней тулия следуют общей тенденции к убыванию в соответствии с последовательностью $\text{YVO}_4:\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{LuVO}_4:\text{Tm}^{3+}$. Значения времени жизни люминесценции для исследованных систем подобны, за исключением времени жизни 3F_4 , которое оказалось неожиданно коротким для $\text{LuVO}_4:\text{Tm}^{3+}$.

На основании анализа собранных данных был сделан вывод [267] о том, что различия между спектроскопическими параметрами, существенными для

работы лазера, в этих трех системах довольно небольшие. Таким образом, при выборе подходящего лазерного кристалла большее значение должно придаваться таким физико-химическим свойствам, как теплопроводность и коэффициент теплового расширения.

При выборе материалов для твердотельных лазеров рассматривают не только их эксплуатационные характеристики, но и условия получения кристаллов. Известно, например, что достижение высокого оптического качества кристаллов ванадата иттрия, легированного неодимом Nd:YVO_4 , сопряжено с рядом технологических трудностей, мешающих в должной мере реализовать их потенциальные возможности, тогда как выращивание гадолиниевых монокристаллов Nd:GdVO_4 требуемого качества осуществляется достаточно легко [268]. При этом последние характеризуются высокой технологичностью, интенсивным поглощением, достигающим 74 см^{-1} в области $0,8 \text{ мкм}$, и высокими сечениями перехода в области $1,06$ и $1,34 \text{ мкм}$. Как отмечено в [258], гадолиниевый кристалл близок по параметрам к иттриевому, но отличается бóльшим коэффициентом поглощения. Спектры поглощения и люминесценции кристалла Nd:GdVO_4 указывают на сильную поляризационную зависимость (рис. 7.5) [269].

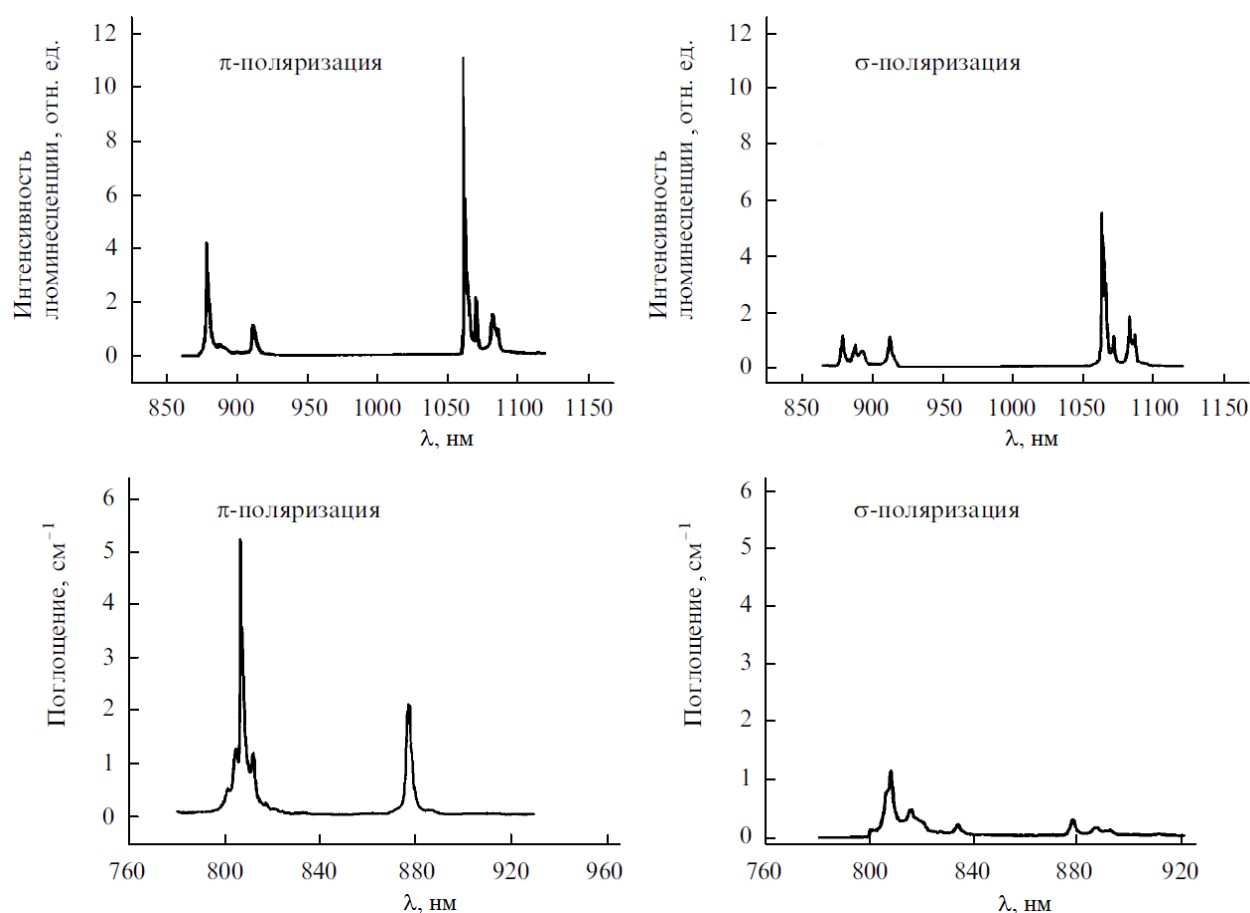


Рис. 7.5. Спектры люминесценции и поглощения кристалла Nd:GdVO_4 для π - и σ -поляризаций [269]

Сравнение спектроскопических и лазерных характеристик кристаллов Nd:YAG, Nd:YAlO₃, Nd:YVO₄ и Nd:GdVO₄ свидетельствует о том, что гадолиниевый ванадат обладает рядом преимуществ по сравнению с другими кристаллами. В то же время Ю. Д. Заварцевым и др. [269] отмечен один из его недостатков – относительно небольшое расщепление нижнего уровня (409 см⁻¹) по сравнению с кристаллом Nd:YAG (857 см⁻¹). Тем не менее проведенные исследования показали, что Nd:GdVO₄ является хорошим лазерным элементом для получения генерации по квазитрехуровневой схеме на $\lambda = 912$ нм, а достигнутые на этих кристаллах энергетические параметры и эффективность преобразования, несмотря на малое расщепление нижнего лазерного уровня, оказались сравнимыми с результатами, полученными на Nd:YAG.

Варьирование лазерных свойств в широких пределах достигается при изменении соотношения концентраций компонентов, например Y и Gd, в смешанных ванадатах. На рис. 7.6 и 7.7 приведены спектры люминесценции для π - и σ -поляризации кристаллов Nd³⁺:Gd_{0,7}Y_{0,3}VO₄ в сравнении со спектрами Nd:YVO₄ и Nd:GdVO₄ [270].

Видно, что линии люминесценции смешанного ванадата располагаются между линиями люминесценции иттриевого и гадолиниевого ванадатов. Авторы работы обращают внимание на то, что положение максимума линии определяется соотношением концентраций Gd и Y в смешанном ванадате, причем эта зависимость близка к линейной, и, следовательно, можно подбирать требуемую длину волны максимума линии люминесценции и как результат длину волны генерации смешанных ванадатов.

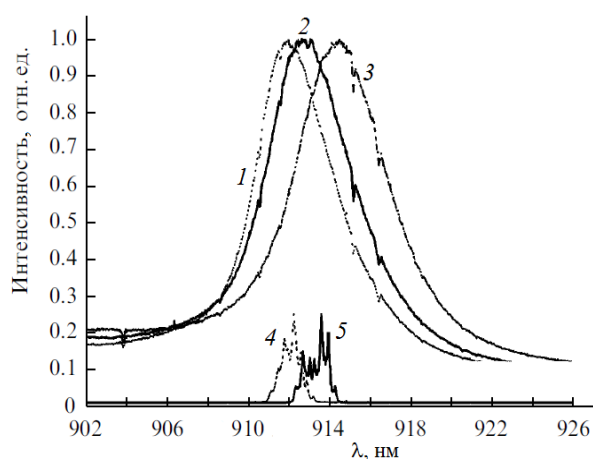


Рис. 7.6. Спектры люминесценции кристаллов Nd³⁺:GdVO₄ (1), Nd³⁺:Gd_{0,7}Y_{0,3}VO₄ (2), Nd³⁺:YVO₄ (3) и спектры генерации лазеров на основе кристаллов Nd³⁺:GdVO₄ (4) и Nd³⁺:Gd_{0,7}Y_{0,3}VO₄ (5) для π -поляризации [270]

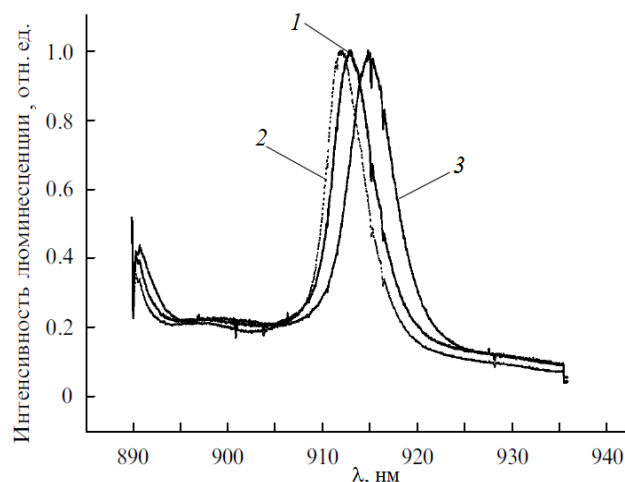


Рис. 7.7. Спектры люминесценции кристаллов Nd³⁺:Gd_{0,7}Y_{0,3}VO₄ (1), Nd³⁺:GdVO₄ (2) и Nd³⁺:YVO₄ (3) для σ -поляризации [270]

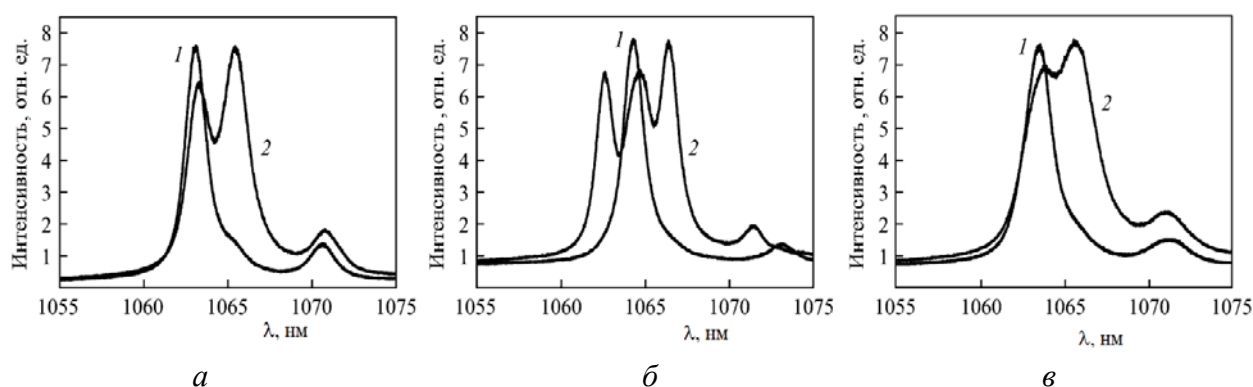


Рис. 7.8. Фрагменты спектров люминесценции на лазерных переходах ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ кристаллов $\text{GdVO}_4:\text{Nd}$ (а), $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ (б) и $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{VO}_4:\text{Nd}$ (в), вырезанных вдоль осей a (кривые 1) и c (кривые 2). Максимальные интенсивности спектров для каждого кристалла считались одинаковыми [272]

Поскольку лазерная генерация наиболее эффективна для кристаллов, вырезанных вдоль оси a (π -поляризация), исследования свойств ванадатов ведутся в основном при такой ориентации кристалла. Авторы работ [271, 272], учитывая информацию о том, что использование кристаллов $\text{GdVO}_4:\text{Nd}$, вырезанных вдоль оси c , в режиме пассивной модуляции добротности с применением кристалла $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$ оказалось более предпочтительным в сравнении с использованием кристаллов обычной ориентации, исследовали спектроскопические и генерационные характеристики ванадатов $\text{GdVO}_4:\text{Nd}$, $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ и $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{VO}_4:\text{Nd}$, вырезанных вдоль оси c . На рис. 7.8 приведены фрагменты спектров люминесценции на переходах иона неодима ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ кристаллов указанных ванадатов, вырезанных вдоль осей a (π -поляризация) и c .

На графиках видны существенные различия спектров, при этом можно отметить смещение спектральных пиков и изменение соотношений интенсивностей излучения межштарковских переходов. Для кристаллов $\text{GdVO}_4:\text{Nd}$ и $\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{VO}_4:\text{Nd}$, вырезанных вдоль оси c , наблюдается перекрытие двух лежащих рядом подуровней. У кристаллов $\text{YVO}_4:\text{Nd}$, вырезанных вдоль оси c , наблюдается перекрытие трех спектральных линий.

Изменение соотношения концентраций Y и Gd в смешанном ванадате приводит к трансформации контура линии люминесценции в области $\lambda = 1062\text{--}1066$ нм. Уширенные полосы люминесценции и характерная двухгорбая или трехгорбая форма спектров люминесценции позволили авторам работ [271, 272] говорить о возможности создания высокоэффективных, перестраиваемых по частоте и двухчастотных лазеров на основе кристаллов ванадатов, вырезанных вдоль оси c . Ими были предложены и экспериментально реализованы схемы двухчастотного лазера с использованием в качестве спектрально-селективных элементов фильтра Лию, эталона Фабри-Перо и брестерской призмы. В различных режимах получена стабильная двухчастотная

генерация на переходе иона неодима ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ в лазере на кристаллах $\text{GdVO}_4:\text{Nd}$, вырезанных вдоль оси c .

Экспериментальные исследования люминесцентных и генерационных свойств кристаллов ванадатов Nd:YVO_4 , Nd:GdVO_4 , $\text{Nd:Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{VO}_4$ и $\text{Nd:Sc}_{1-x}\text{Y}_x\text{VO}_4$, вырезанных вдоль оси a , на переходе ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ при π - и σ -поляризациях показали, что в случае смены π -поляризации на σ -поляризацию изменяются длины волн генерируемого излучения и становится возможной реализация простых схем получения двухчастотной генерации с ортогональными поляризациями [273, 274].

Исследование угловых зависимостей люминесценции кристаллов ванадатов Nd:YVO_4 , Nd:GdVO_4 , $\text{Nd:Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{VO}_4$ и $\text{Nd:Sc}_{1-x}\text{Y}_x\text{VO}_4$ на переходе ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$ выполнено в работе [275]. Использование этих зависимостей позволяет управлять коэффициентом усиления для лазеров на основе ванадатов, создавать широкие линии усиления для пико- и фемтосекундных лазеров и изменять длины волн излучения.

В ряде работ (например, [275–278]) представлены данные по оптическим свойствам кристаллов ванадата гадолиния, легированных тулием.

Эти кристаллы склонны к образованию центров окраски вследствие возникновения кислородных вакансий и изменения степени окисления ионов с V^{5+} до V^{4+} и V^{3+} [39, 40]. Как отмечено В. А. Михайловым с соавторами [277], при выращивании кристаллов из стехиометрического расплава образуется большое число таких центров и генерацию на таких кристаллах получить не удалось. Для стабилизации степени окисления ванадия указанные кристаллы выращивали по специально разработанной технологии из расплава с избытком V_2O_3 . В результате было установлено, что двухмикронные лазеры с диодной накачкой на основе $\text{GdVO}_4:\text{Tm}$ обладают высокой эффективностью, не уступая по своим характеристикам на основе YAG:Tm и $\text{YVO}_4:\text{Tm}$.

Сравнительное исследование оптических свойств монокристаллов Tm:YAlO_3 и Tm:GdVO_4 проведено китайскими учеными [278]. Оно показало, что в области 1,9 мкм лазер на основе Tm:YAlO_3 более эффективный, чем гадолиниевый.

Спектральные характеристики кристаллов гадолиния, легированных тулием и иттербием, представлены в работе [51], авторы которой, опираясь на теорию Джадда – Офельта, вычислили параметры силы осциллятора кристалла $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{GdVO}_4$ ($\Omega_2 = 3,86 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_4 = 0,65 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Omega_6 = 0,73 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$).

Монокристаллы ортованадатов РЗЭ являются перспективными нелинейными средами для преобразования длины волны излучения в лазерах с ВКР-сдвигом (ВКР – вынужденное комбинационное рассеяние). В 2001 г. А. А. Каминский и др. [69] сообщили об открытии эффекта ВКР в кристаллах YVO_4 и GdVO_4 , а также предсказали возможность их практического использования в лазерной физике и нелинейной оптике. Возможности их использования в квантовой электронике определяются совершенством структуры ма-

териалов. Индикаторами структурных изменений, в частности эффектов разупорядочения в решетке, могут служить спектры комбинационного рассеяния света (КРС) внутренних колебаний тетраэдрических группировок VO_4 [147]. Не останавливаясь на деталях, укажем, что исследованиям спектров КРС ортованадатов РЗЭ посвящены работы [69, 109, 147, 180, 279–285].

В заключение отметим, что спектральные характеристики наноразмерных ортованадатов РЗЭ представлены и обсуждены авторами работ [119, 124, 286, 287].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты : монография / И. А. Бондарь, Н. В. Виноградова, Л. Н. Демьянец и др. – М. : Наука, 1983. – 288 с.
2. Ванадиевые кристаллофосфоры : монография / А. А. Фотиев, Б. В. Шульгин, А. С. Москвин, Ф. Ф. Гаврилов. – М. : Наука, 1976. – 205 с.
3. Фотиев, А. А. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства : монография / А. А. Фотиев, Б. В. Слободин, М. Я. Ходос. – М. : Наука, 1988. – 272 с.
4. Зуев, М. Г. Фазовые соотношения в тройных оксидных системах элементов III и V В групп в субсолидусной области. Тройные оксидные соединения / М. Г. Зуев // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 7. – С. 603–623.
5. Неорганическая химия. Кн. 1 / Ю. Д. Третьяков, Л. И. Мартыненко, А. Н. Григорьев, А. Ю. Цивадзе. – М. : Химия, 2001. – 472 с.
6. Ортованадаты редкоземельных элементов: обзор. – Ч.1 / Л. Т. Денисова, Ю. Ф. Каргин, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов // Материаловедение. – 2014. – № 8. – С. 18–24.
7. Levin, E. N. The system $Y_2O_3 - V_2O_5$ / E. N. Levin // J. Am. Ceram. Soc. – 1967. – V. 50. – № 7. – P. 381–382.
8. Synthesis and electrochemical properties of amorphous vanadates of general formula RVO_4 ($T = In, Cr, Fe, Al, Y$) vs. Li / S. Denis, E. Baudrin, M. Touboul, J.-M. Tarascon // J. Electrochem. Soc. – 1997. – V. 144. – № 12. – P. 4099–4109.
9. Arkhipova, E. V. Phase relations and spectral properties of neq phases in $Sc_2O_3-V_2O_5-Nb_2O_5-Ta_2O_5$ system / E. V. Arkhipova, M. G. Zuev, L. A. Perelyaeva // J. Alloys Compounds. – 2006. – V. 414. – P. 48–54.
10. Наумов, В. А. Рентгенографическое изучение ортованадатов скандия, иттрия, церия, неодима и гадолиния / В. А. Наумов // Журнал структурной химии. – 1962. – Т. 3. – № 5. – С. 608–611.
11. Zielinski, S. Determination des chaleurs de formation des orthovanadates de certains elements des terres rares par la methode and analyse thermique differentielle // S. Zielinski, W. Skupin // J. Thermal Analysis. – 1980. – V. 19. – P. 61–67.
12. A comparison of the redox properties of vanadia-based mixed oxides / P. R. Shah, M. M. Khader, J. M. Vohs, R. J. Forte // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – P. 2613–2617.
13. Pies, W. Simple oxo-compounds of vanadium (oxovanadates). In : Landolt – Börnstein – Group III Condensed Matter. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technolofy / W. Pies, A. Weiss // Editors: K.-H. Hellwege, A. M. Hellwege. – Springer – Verlag Berlin – Heidelberg – New York. – 1976. – P. 363–382.

14. Ma, J. Selective synthesis of monoclinic and tetragonal phase LaVO_4 nanorods via oxides-hydrothermal route / J. Ma, Q. Wu, Y. Ding // *J. Nanopart. Res.* – 2008. – V. 10. – P. 775–786.
15. Crystal structure of LaVO_3 by Rietveld refinement method / R. T. A. Khan, J. Bashir, N. Iqbal, M. Masir Khan // *Mater. Lett.* – 2004. – V. 58. – P. 1737–1740.
16. Pankajavalli, R. Thermodynamic stabilities of LaVO_3 and LaVO_4 by e.m.s. methods / R. Pankajavalli, O. M. Sreedharan // *Vater. Lett.* – 1995. – V. 24. – P. 247–251.
17. Oka, Y. Hydrothermal synthesis of lanthanum vanadares: synthesis and crystal structures of zircon-type LaVO_4 and a new compound LaV_3O_9 / Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto // *J. Solid State Chem.* – 2000. – V. 152. – P. 486–491.
18. Системы оксид ванадия (V) – оксид неодима и оксид ванадия (V) – оксид самария / В. Г. Ремизов, А. К. Молодкин, В. М. Скориков, Ю. Э. Богатов // *Журнал неорганической химии.* – 1976. – Т. 21. – № 5. – С. 1323–1327.
19. Взаимодействие оксида ванадия (V) с оксидами редкоземельных элементов / О. Н. Усталова, Г. А. Рыкова, Г. Г. Ягольников и др. // *Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов.* – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. 1976. – С. 125–128.
20. Взаимодействие оксида ванадия (V) с оксидами диспрозия, тулия, иттербия и лютеция / Г. А. Рыкова, О. Н. Усталова, В. М. Скориков, И. В. Тананаев // *Журнал неорганической химии.* – 1979. – Т. 24. – № 1. – С. 183–187.
21. Системы «оксид ванадия (V) – оксид диспрозия (тулия)» / Г. А. Рыкова, О. Н. Усталова, В. М. Скориков, И. В. Тананаев // *Журнал неорганической химии.* – 1981. – Т. 26. – № 11. – С. 3084–3088.
22. Оксиванадаты редкоземельных элементов иттриевой подгруппы // О. Н. Усталова, Г. А. Рыкова, В. М. Скориков, И. В. Тананаев // *Журнал неорганической химии.* – 1980. – Т. 25. – № 5. – С. 1223–1228.
23. Взаимодействие оксида ванадия (V) с оксидами гольмия и эрбия / О. Н. Усталова, Г. А. Рыкова, В. М. Скориков, И. В. Тананаев // *Журнал неорганической химии.* – 1978. – Т. 23. – № 7. – С. 1733–1736.
24. Равновесия в двойных системах оксид ванадия (V) – оксид гольмия и эрбия / Г. А. Рыкова, О. Н. Усталова, В. М. Скориков, И. В. Тананаев // *Журнал неорганической химии.* – 1980. – Т. 25. – № 12. – С. 3378–3381.
25. Равновесия в двойных системах «оксид ванадия (V) – оксид иттербия и лютеция» / Г. А. Рыкова, О. Н. Усталова, В. М. Скориков, И. В. Тананаев // *Журнал неорганической химии.* – 1982. – Т. 27. – № 8. – С. 2084–2089.
26. Kitayama, K. Phase equilibria in the $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Tb, and Y}$) / K. Kitayama, T. Katsura // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1985. – V. 58. – № 3. – P. 948–956.
27. Skellern, M. G. Subsidiary relations in the $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ phase diagram / M. G. Skellern, J. M. S. Skakle // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2002. – P. 2933–2937.
28. Arkhipova, E. V. Subsidiary phase equilibria of in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Nd}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system / E. V. Arkhipova, M. G. Zuev, L. V. Zolotukhina // *J. Alloys Comp.* – 2000. – V. 305. – P. 58–62.

29. Kitayama, K. Phase equilibria in the $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Dy}$ and Ho) systems at 1200 °C / K. Kitayama, T. Katsura // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1984. – V. 57. – № 5. – P. 1222–1226.
30. Kitayama, K. Phase equilibria in the $\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ system at 1200 °C / K. Kitayama, T. Katsura // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1983. – V. 56. – № 4. – P. 1084–1088.
31. Фазообразование в квазибинарной системе $\text{Ag}_3\text{VO}_4\text{-ScVO}_4$ / О. И. Соловьев, Д. А. Русаков, А. А. Филаретов, Л. Н. Комиссарова // *Журнал неорганической химии.* – 2013. – Т. 58. – № 2. – С. 246–249.
32. Леонидов, И. А. Твердые растворы со структурой витлокита в системе $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-K}_3\text{VO}_4\text{-NdVO}_4$ // И. А. Леонидов, Л. Л. Сурат, О. Н. Леонидова // *Журнал неорганической химии.* – 2011. – Т. 56. – № 11. – С. 1789–1794.
33. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – М. : Наука, 1970. – 519 с.
34. Денисова, Л. Т. Высокотемпературная теплоемкость YVO_4 / Л. Т. Денисова, Д. Г. Чумилина, В. М. Денисов // *Физика твердого тела.* – 2014. – Т. 56. – № 12. – С. 2305–2307.
35. Теплоемкость и термодинамические функции YVO_4 / К. С. Гавричев, М. А. Рюмин, А. В. Тюрин и др. // *Журнал неорганической химии.* – 2010. – Т. 55. – № 12. – С. 2049–2053.
36. Теплоемкость и термодинамические функции LaVO_4 и LuVO_4 в области 7–345 К / К. С. Гавричев, М. А. Рюмин, А. В. Тюрин, Л. Н. Комиссарова // *Неорганические материалы.* – 2010. – Т. 46. – № 7. – С. 867–874.
37. Уточнение теплоемкости и термодинамических функций GdVO_4 / К. С. Гавричев, М. А. Рюмин, А. В. Тюрин и др. // *Неорганические материалы.* – 2011. – Т. 47. – № 10. – С. 1231–1236.
38. Теплоемкость и термодинамические функции редкоземельных ортованадатов RVO_4 ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) в области 5–300 К / Н. Н. Сирота, А. В. Новиков, В. В. Новикова, В. В. Новиков // *Журнал физической химии.* – 1990. – Т. 64. – № 7. – С. 1750–1754.
39. Ортованадаты гадолиния и иттрия / Х. С. Багдасаров, Е. И. Гетьман, Н. И. Михайличенко и др. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* – 1969. – Т. 5. – № 9. – С. 1581–1583.
40. Varma, Salil. Synthesis, characterization, and redox behavior of mixed orthovanadates $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{VO}_4$ / Salil Varma, B. N. Wani, N. M. Gupta // *Mater Res. Bull.* – 2002. – V. 37. – P. 2117–2127.
41. Ортованадаты редкоземельных элементов со структурой монацита / Г. В. Базуев, Р. Н. Плетнев, В. К. Слепухин и др. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* – 1978. – Т. 14. – № 8. – С. 711–715.
42. In situ powder X-ray diffraction, synthesis, and magnetic properties of the defect zircon structure ScVO_{4-x} / S. P. Shafi, M. W. Kotyk, L. M. D. Cranswick et al. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V. 48. – P. 10553–10559.

43. Structural and magnetic phase transitions of the orthovanadates RVO_3 ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) as seen via neutron diffraction / M. Reehuis, C. Ulrich, K. Prokeš et al. // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83. – P. 064404-1–064404-10.
44. Gaur, N. K. Bulk modulus and thermal properties of RVO_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) / N. K. Gaur, Atahar Parveen // *J. Alloys Comp.* – 2012. – V. 527. – P. 219–225.
45. Huang, Z. Synthesis, lattice dynamics, and mechanical properties of a high-pressure scheelite phase of RVO_4 / Z. Huang, L. Zhang, W. Pan // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 11235–11237.
46. Zircon to monazite phase transition in CeVO_4 : X-ray diffraction and Raman-scattering measurements / V. Pancchal, S. Lopez-Moreno, D. Santamaria-Perez et al. // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 84. – P. 024111-1–024111-12.
47. Tojo, T. Mechanochemical synthesis of rare earth orthovanadates from R_2O_3 ($\text{R} = \text{rare earth elements}$) and V_2O_5 powder / T. Tojo, Q. Xhang, F. Saito // *J. Alloys Comp.* – 2007. – V. 427. – P. 219–222.
48. A study on the growth of Yb:YVO_4 single crystal / J. Chen, F. Guo, N. Zhuang et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – V. 243. – P. 450–455.
49. ScVO_4 : exploration of novel crystalline inorganic optical materials in rare-earth orthovanadate systems / H. Cong, H. Zhang, B. Yao et al. // *Cryst. Growth Des.* – 2010. – V. 10. – P. 4389–4400.
50. Zhang, L. Synthesis, growth and spectral properties of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ – co-doped YVO_4 crystal / L. Zhang, G. Wang, S. Lin // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – V. 241. – P. 325–329.
51. Lin, S. Synthesis of the raw material, growth and spectral properties of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ – codoped GdVO_4 crystal / S. Lin, W. Xiong, Y. Xie // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – V. 270. – P. 133–136.
52. A simple method to synthesize single-crystalline lanthanide orthovanadate nanorods / W. Fan, W. Zhao, L. You et al. // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – P. 4399–4403.
53. Синтез наночастиц $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ в солевом расплаве и их люминесцентные свойства / М. Д. Михайлов, Д. В. Мамонова, И. Е. Колесников, А. А. Маньшина // *Современные проблемы науки и образования.* – 2012. – № 5. – URL: <http://www.science-education.ru> (дата обращения 25.03.2015).
54. Defects in large single crystals Nd:YVO_4 / B. Q. Hu, Y. Z. Zhang, X. Wu, X. L. Chen // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – V. 226. – P. 511–516.
55. Витинг, Л. М. Высокотемпературные растворы-расплавы / Л. М. Витинг. – М. : МГУ, 1991. – 221 с.
56. In situ high-pressure synchrotron X-ray diffraction study of the structural stability in NdVO_4 and LaVO_4 / D. Errandonea, C. Popescu, S. N. Achary et al. // *Mater. Res. Bull.* – 2014. – V. 50. – P. 279–284.
57. Выращивание монокристаллов GdVO_4 из расплава методом вытягивания вниз / М. А. Иванов, А. Йошикава, А. В. Классен и др. // *Неорганические материалы.* – 2008. – Т. 48. – № 5. – С. 616–620.

58. Fields, R. A. Highly efficient Nd:YVO₄ diode-laser end – pumped laser / R. A. Fields, M. Birnbaum, C. L. Fincher // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – V. 51. – № 23. – P. 1885–1886.
59. Laser performance of Nd:GdVO₄ crystal at 1.34 μm and intracavity double red laser / H. Zhang, C. Du, J. Wang et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2003. – V. 249. – P. 492–496.
60. Growth of lowly Nd doped GdVO₄ single crystal and its laser properties / H. Zhang, X. Meng, J. Liu et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2000. – V. 216. – P. 367–371.
61. Growth of laser crystal Nd:LuVO₄ by the Czochralski method / H. Zhang, H. Kong, S. Zhao et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2003. – V. 256. – P. 292–297.
62. Growth of large berifringen YVO₄ crystal / S. Wu, G. Wang, J. Xie et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2003. – V. 249. – P. 176–178.
63. Growth and defects of Nd:GdVO₄ single crystal / L. Qin, X. Meng, J. Zhang et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – V. 242. P. 183–188.
64. Kochurikhin, V. V. Czochralski growth of gadolinium vanadate single crystals / V. V. Kochurikhin, K. Shimamura, T. Fukuda // *J. Cryst. Growth.* – 1995. – V. 151. – P. 393–395.
65. Growth and optical properties of ErVO₄ and LuVO₄ single crystals / Y. Terada, K. Shimamura, V. V. Kochurikhin et al. // *J. Cryst. Growth.* – 1996. – V. 167. – P. 369–372.
66. Terada, Y. Growth and opical properties of RE doped bulk and fiber single crystals by Czochralski and micro pulling down methods / Y. Terada, K. Shimamura, T. Fukuda // *J. Alloys Comp.* – 1998. – V. 275–277. – P. 697–701.
67. Growth and laser properties of laser crystal Nd:Gd_{0,8}La_{0,2}VO₄ / H. Zhang, X. Meng, L. Zhu et al. // *J. Cryst. Growth.* – 1998. – V. 193. – P. 370–373.
68. Growth, morphology and laser performance of Nd:YVO₄ crystal / X. Meng, L. Zhu, H. Zhang et al. // *J. Cryst. Growth.* – 1999. – V. 200. – P. 199–203.
69. Tetragonal vanadates YVO₄ and GdVO₄ – new efficient $\chi^{(3)}$ – materials for Raman lasers / A. A. Kaminskii, K.-i. Ueda, H. J. Eichler et al. // *Opt. Comm.* – 2001. – V. 194. – P. 201–206.
70. Growth and spectrum properties of Yb:GdVO₄ single crystal / X. Hu, J. Chen, N. Zhuang et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2003. – V. 256. – P. 328–333.
71. Growth and characterization of the new laser crystal Nd:LuVO₄ / S. Zhao, H. Zang, J. Wang et al. // *Opt. Mater.* – 2004. – V. 26. – P. 319–325.
72. Growth of YbVO₄ stoichiometric crystal / H. Zhang, Y. Yu, Y. Cheng et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 283. – P. 438–443.
73. Growth and thermal properties of Nd³⁺:YbVO₄ crystal / Y. Cheng, H. Zhang, Y. Yu et al. // *Phys. B.* – 2006. – V. 383. – P. 213–218.
74. Growth and thermal properties of YbVO₄ single crystal / Y. Yu, Y. Cheng, H. Zhang et al. // *Mater. Lett.* – 2006. – V. 60. – P. 1014–1018.
75. Crystal growth and laser performance of neodymium – doped scandium orthovanadate / B. Yao, K. Wu, C. Zhang et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2010. – V. 312. – P. 720–723.

76. Growth and laser action of Yb:YVO₄ crystals with low Yb doping concentration / D. Zhong, B. Teng, J. Li et al. // J. Cryst. Growth. – 2012. – V. 358. – P. 16–19.

77. Growth of Tm:Ho:YVO₄ laser single crystals by the floating zone method / X.-li. Yan, X. Wu, J.-fei. Zhou et al. // J. Cryst. Growth. – 2000. – V. 212. – P. 204–210.

78. Growth of laser single-crystals Er:YVO₄ by floating zone method / X.-li. Yan, X. Wu, J.-fai. Zhou et al. // J. Cryst. Growth. – 2000. – V. 220. – P. 543–547.

79. Effects of CaO addition on growth of YVO₄ single crystals / S. Zhang, X. Wu, X. Yan et al. // J. Cryst. Growth. – 2002. – V. 247. – P. 428–431.

80. Growth of RE:LuVO₄ (RE = Nd, Tm, Yb) single crystals by the floating zone method and their spectroscopic properties / M. Higuchi, T. Shimizu, J. Takahashi et al. // J. Cryst. Growth. – 2005. – V. 283. – P. 100–197.

81. Crystal growth of rare-earth orthovanadate (RVO₄) by the floating-zone method / K. Oka, H. Unoki, H. Shibata, H. Eisaki // J. Cryst. Growth. – 2006. – V. – 286. – P. 288–293.

82. Float zone growth and anisotropic spectral properties of Nd:LaVO₄ single crystals / S. Yomogida, M. Higuchi, T. Ogawa et al. // J. Cryst. Growth. – 2012. – V. 359. – P. 20–24.

83. Контактное взаимодействие расплавов Bi₁₂GeO₂₀, Bi₁₂SiO₂₀, Bi₄Ge₃O¹² с благородными металлами / В. М. Денисов, О. И. Подкопаев, Л. Т. Денисова и др. // Расплавы. – 2013. – № 5. – С. 45–50.

84. Багдасаров, Х. С. Физико-химические основы высокотемпературной кристаллизации и методы выращивания монокристаллов / Х. С. Багдасаров. М. : ВИНТИ, 1987. – Т. 27. – С. 1–140.

85. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп / П. А. Арсентьев, Л. М. Ковба, Х. С. Багдасаров и др. – М. : Наука, 1983. – 280 с.

86. Майер, А. А. Рассеивающие частицы в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната / А. А. Майер, В. С. Радюхан, М. И. Тимошечкин // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1972. – Т. 71. – С. 31–34.

87. Багдасаров, Х. С. Высокотемпературные методы выращивания монокристаллов / Х. С. Багдасаров // Изв. по химии (София). – 1978. – Т. 11. – С. 712–737.

88. Контактное взаимодействие иридия с расплавами Bi₂O₃-B₂O₃ / В. М. Декнисов, О. И. Подкопаев, О. В. Кучумова и др. // Расплавы. – 2013. – № 4. – С. 3–8.

89. Duffar, T. Effect of oxygen on the molten BGO/Ir wetting and sticking / T. Duffar, O. Voche, P. Dusserre // J. Mater. Sci. – 2010. – V. 45. – P. 2140–2143.

90. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров и др. – М. : Наука, 1980. – 401 с.

91. Лепинских, Б. М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б. М. Лепинских, А. А. Кितिшев, А. А. Белоусов. – М. : Наука, 1979. – 116 с.
92. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – М. : Химия, 1976. – 232 с.
93. Найдич, Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах / Ю. В. Найдич. – Киев : Наук. думка, 1972. – 196 с.
94. Перевертайло, В. М. Смачиваемость твердых тел различной физико-химической природы расплавами оксида бора и бисиликата натрия / В. М. Перевертайло, В. В. Полуянская // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1987. – Вып. 18. – С. 33–37.
95. Pask, J. A. Fundamentals of glass-to metal bonding: VII. Nature of wetting and adherence // J. A. Pask, R. M. Fulrath // J. Am. Ceram. Soc. – 1962. – V. 45. – № 12. – P. 592–596.
96. Huang, C.-H. Nd:YVO₄ single crystal fiber growth by the LHPG method / C.-H. Huang, J.-C. Chen // J. Cryst. Growth. – 2001. – V. 229. – P. 184–187.
97. Transparent and inclusion – free RE_{1-x}La_xVO₄ (RE = Gd, Y) single crystal fibers grown by LHPG technique / M. R. B. Andreetta, A. S. S. Camargo, L. A. O. Nunes, A. C. Hernandez // J. Cryst. Growth. – 2006. – V. 291. – P. 117–122.
98. The electronic structure of zircon-type orthovanadates: effects of high-pressure and cation substitution / V. Panchal, D. Errandonea, A. Segura et al. // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 110. – P. 043723-1–043723-10.
99. Расплавы металлургии полупроводников: строение и физико-химические свойства / В. М. Денисов, Э. А. Пастухов, В. П. Ченцов, Г. С. Дубовиков. – М. : Наука, 1991. – 320 с.
100. Chakoumakos, B. C. Crystal structure refinements of zircon-type MVO₄ (M = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) / B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham, L. A. Boatner // J. Solid State Chem. – 1994. – V. 109. – P. 197–202.
101. Kolitsch, U. Crystal chemistry of REEXO₄ compounds (X = P, As, P). II. Review of REEXO₄ compounds and their stability fields / U. Kolitsch, D. Holtstam // Eur. J. Mineral. – 2004. – V. 16. – P. 117–126.
102. Finch, R. J. Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals // R. J. Finch, J. M. Hanchar // Rev. Mineral. Geochem. – 2003. – V. 53. – P. 1–25.
103. Huang, Z. Theoretical investigations of the physical properties of zircon-type YVO₄ / Z. Huang, J. Feng, W. Pan // J. Solid State Chem. – 2012. – V. 185. – P. 42–48.
104. Low heat and high efficiency Nd:GdVO₄ laser pumped by 913 nm / J. L. Ma, Q. D. Duanmu, B. Xiong et al. // Laser Phys. Lett. – 2010. – V. 7. – P. 579–582.
105. Mechanism of morphology transformation of tetragonal phase LaVO₄ nanocrystals controlled by surface chemistry: experimental and theoretical insights / P. Li, X. Zhao, C.-J. Jia et al. // Cryst. Growth. Design. – 2012. – V. 12. – P. 5042–5050.
106. Ropp, R. C. Dimorphic lanthanum orthovanadate / R. C. Ropp, B. Carroll // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1973. – V. 35. – P. 1153–1157.

107. Pressure-induced transformations in PrVO_4 and SmVO_4 and isolation of high-pressure metastable phases / D. Errandonea, S. N. Achary, J. Pellicer-Porres, A. K. Tyagi // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 5464–5469.
108. Fukunaga, O. Phase transformations in ABO_4 type compound under high pressure / O. Fukunaga, S. Yamaoka // *Phys. Chem. Minerals.* – 1979. – V. 15. – P. 167–177.
109. High-pressure of ScVO_4 by raman scattering and ab-initio calculations / V. Panchal, F. J. Manjon D. Errandjnea, et al. // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83. – P. 064111-1–064111-10.
110. High-pressure structural investigation of several zircon-type orthovanadates / D. Errandonea, R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes et al. // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 184104-1–184104-9.
111. Lopez-Solano, J. Ab initio of high-pressure structural properties of the LuVO_4 and ScVO_4 zircon-type orthovanadates / J. Lopez-Solano, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz // *High Pressure Res.* – 2009. – V. 29. – № 4. – P. 582–586.
112. Physical properties of high-pressure scheelite YVO_4 from density functional calculations / Z. Huang, L. Zhang, J. Feng, W. Pan // *Comput. Mater. Sci.* – 2013. – V. 69. – P. 527–532.
113. Investigation of the stability of LuVO_4 at high pressure using powder x-ray diffraction measurements and lattice dynamical calculations / R. Muttal, A. B. Garg, V. Vijayakumar et al. // *J. Phys: Condens Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 075223-1–075223-7.
114. Reddy, C.V. Unusual thermal expansion behaviour of scandium vanadate at elevated temperatures / C. V. Reddy, K. S. Murthy, P. Kistaiah // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* – 1988. – V. 21. – P. 863–869.
115. Термодинамические функции ScVO_4 в области 0–350 К / К. С. Гавричев, М. А. Рюмин А. В. Тюрин, и др. // *Неорганические материалы.* – 2012. – Т. 48. – № 8. – С. 961–966.
116. Thermal expansion of compounds of zircon structure / E. C. Subbarao, D. K. Agrawal, H. A. McKinstry et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1990. – V. 73. – № 5. – P. 1246–1252.
117. Baglio, J. A. Crystal structures of the rare-earth orthovanadates / J. A. Baglio, O. J. Sovers // *J. Solid State Chem.* – 1971. – V. 3. – P. 458–465.
118. Reddy, N. R. Thermal expansion of yttrium vanadate / N. R. Reddy, K. S. Murthy // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1983. – P. 139–140.
119. Synthesis and characterization of rare earth orthovanadate (RVO_4 ; R = La, Ce, Nd, Sm, Eu & Gd) nanorods/nanocrystals/nanospindles by a facile sonochemical method and their catalytic properties / R. K. Selvan, A. Gedanken, P. Anilkumar et al. // *J. Clust. Sci.* – 2009. – V. 20. – P. 291–305.
120. Mahapatra, S. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of lanthanide (Ce, Pr and Nd) orthovanadates / S. Mahapatra, G. Madras, T. N. G. Row // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46. – P. 1013–1017.

121. Structure and conductivity of strontium-doped cerium orthovanadates $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,175$) / C. T. G. Petit, R. Lan, P. I. Cowin, S. Tao // *J. Solid State Chem.* – 2010. – V. 183. – P. 1231–1238.
122. Rao, N. S. Electrical, thermal and infrared studies of cerium (III) orthovanadate / N. S. Rao, O. G. Palanna // *Bull. Mater. Sci.* – 1995. – V. 18. – № 5. – С. 593–597.
123. Etude des oxides mixtes de lanthanides et de vanadium (V) / H. Brusset, F. Madaule-Aubry, B. Blanck et al. // *Canad. J. Chem.* – 1971. – V. 49. – P. 3700–3707.
124. Liu, J. General synthesis of colloidal rare earth orthovanadate nanocrystals / J. Liu, Y. Li // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17. – P. 1797–1803.
125. Watanabe, A. Highly conductive oxides, CeVO_4 , $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{VO}_{4-0,5x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) and $\text{Ce}_{1-y}\text{Bi}_y\text{VO}_4$, with zircon-type structure prepared by solid-state reaction in air / A. Watanabe // *J. Solid State Chem.* – 2000. – V. 153. – P. 174–179.
126. Range, K. J. High-pressure transformations of cerium (III) orthovanadate (V) / K. J. Range, H. Meister, U. Klement // *Z. Naturforsch.* – 1990. – V. 45. – № 5. – P. 598–602.
127. Kazei, Z. A. Magnetoelastic contribution to thermal expansion of rare-earth zircons / Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, O. A. Shishkina // *Phys. B.* – 1998. – V. 245. – P. 164–172.
128. Синтез и исследование теплоемкости PrVO_4 в области 396–1023 К / Л. Т. Денисова, Ю. Ф. Каргин, Л. Г. Чумилина и др. // *Журнал неорганической химии.* – 2015. – Т. 60. – № 2. – С. 173–175.
129. Mahapatra, S. Hydrothermal synthesis and structural study of lanthanide orthovanadates, LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ and Ho) / S. Mahapatra, A. Ramanan // *J. Alloys Comp.* – 2005. – V. 395. – P. 149–153.
130. Теплоемкость и термодинамические свойства ортованадата SmVO_4 в области 369–1020 К / Л. Т. Денисова, Ю. Ф. Каргин, Л. Г. Чумилина и др. // *Неорганические материалы.* – 2015. – Т. 51. – С. 675–679.
131. Structural investigations of several LnVO_4 compounds / D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, M. M. Abraham, B. C. Chakoumakos // *Inorg. Chim. Acta.* – 1996. – V. 248. – P. 85–88.
132. Electronic, elastic and optical properties of zircon GdVO_4 investigated from experiment and LSDA+U / Z. Huang, L. Xhang, J. Feng et al. // *J. Alloys Comp.* – 2012. – V. 538. – P. 56–60.
133. Теплоемкость и термодинамические функции DyVO_4 в области низких температур / К. С. Гавричев, М. А. Рюмин, В. М. Гуревич, А. В. Тюрин // *Неорганические материалы.* – 2014. – Т. 50. – № 9. – С. 993–999.
134. Patwe, S. J. Lattice thermal expansion of zircon-type LuPO_4 and LuVO_4 : a comparative study / S. J. Patwe, S. N. Achary, A. K. Tyagi // *Am. Mineral.* – 2009. – V. 94. – P. 98–104.

135. Bashir, J. X-ray powder diffraction analysis of crystal structure of lanthanum orthovanadate / J. Bashir, M. N. Khan // Mater. Lett. – 2006. – V. 60. – P. 470–473.
136. The effect of substitution on the thermo-physical properties of $\text{LaMn}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{4-\delta}$ / S. Varma, B. R. Ambekar, B. N. Wani, N. M. Gupta // Thermochim. Acta. – 2003. – V. 405. – P. 279–285.
137. Selective synthesis of monazite- and zircon-type LaVO_4 nanocrystals / C.-J. Jia, L.-D. Sun, L.-P. You et al. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 3284–3290.
138. Reddy, N. R. Thermal expansion of dysprosium vanadate / N. R. Reddy, K. S. Murthy, K. V. Rao // J. Mater. Sci. – 1981. – V. 16. – P. 1422–1424.
139. Аномалии теплового расширения DyVO_4 , обусловленные квадрупольным упорядочением / З. А. Казей, Н. П. Колмакова, И. Б. Ерынецкий, А. А. Сидоренко // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – № 2. – С. 278–283.
140. Казей, З. А. Магнитоупругие аномалии теплового расширения редкоземельных ванадатов RVO_4 / З. А. Казей, Н. П. Колмакова // Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37. – № 4. – С. 1063–1072.
141. Казей, З. А. Эффекты кристаллического поля в HoVO_4 / З. А. Казей, Ю. Ф. Попов // Физика твердого тела. – 1994. – Т. 36. – № 7. – С. 2099–2106.
142. Investigation of Thermal expansion and compressibility of rare-earth orthovanadates using a dielectric chemical bond method / S. Zhang, S. Shou, H. Li, L. Li // Inorg. Chem. – 2008. – V. 47. – P. 7863–7867.
143. Crystal field splitting and anomalous thermal expansion in YbVO_4 / J. C. Nipko, C.-K. Jang, S. Kern et al. // J. Alloys Comp. – 1997. – V. 250. – P. 569–572.
144. Казей, З. А. Магнитоупругие эффекты в редкоземельных ванадатах YbVO_4 и HoVO_4 / З. А. Казей, З. И. Чаниева // Журнал exper. теор. физики. – 2006. – Т. 129. – № 2. – С. 303–314.
145. Kazei, Z. A. Thermal expansion anomalies in TbVO_4 due to the cooperative Jahn-Teller effect / Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova, A. A. Sidorenko, L. V. Takunov // Phys. Solid State. – 1998. – V. 40. – № 9. – P. 1513–1515.
146. Li, H. The relationship between the thermal expansions and structures of ABO_4 oxides / H. Li, S. Zhou, S. Zhang // J. Solid State Chem. – 2007. – V. 180. – P. 589–595.
147. Исследование структурного разупорядочения в кристаллах YVO_4 , GdVO_4 и CaWO_4 методом спектроскопии комбинационного рассеяния света / Ю. К. Воронько, А. А. Соболев, В. Е. Шукшин и др. // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 9. – С. 1776–1782.
148. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies in interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Cryst. – 1976. – V. A32. – P. 751–767.
149. Clavier, N. Crystal chemistry of the monazite structure / N. Clavier, R. Podor, N. Dacheux // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – V. 31. – P. 941–976.

150. Rice, C. E. Lanthanum orthovanadate / C. E. Rice, W. R. Robinson // *Acta Crystallogr.* – 1976. – V. B32. – P. 2232–2233.
151. Baran, E. J. Orthovanadates and related compounds. 2. Lanthanum orthovanadates / E. J. Baran, P. J. Aymonino // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1971. – V. 383. – № 2. – P. 220–225.
152. Synthesis and structural characterization of solid solutions: $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(1-x)}\text{VO}_4$ ($0 \leq x \leq 3$) monazite-type / J. Isasi, M. L. Veida, F. Fernandez, C. Pico // *J. Mater. Sci.* – 1996. – V. 31. – № 17. – P. 4689–4692.
153. Synthesis, growth, defects and laser action of $\text{Yb:Y}_{0.71}\text{Lu}_{0.29}\text{VO}_4$ crystals / D. Zhong, B. Teng, L. Cao et al. // *CrestEngComm.* – 2014 [Электронный ресурс]. – www.rsc.org/crystengcomm (дата обращения 02.04.2015).
154. Ортованадаты редкоземельных элементов: обзор. Ч. 2 / Л. Т. Денисова, Ю. Ф. Каргин, Н. В. Белоусова, В. М. Денисов // *Материаловедение.* – 2014. – № 9. – С. 8–13.
155. Рыкова, Г. А. Энтальпия образования и теплоемкость ортованадатов редкоземельных элементов / Г. А. Рыкова, В. М. Скориков // *Журнал неорганической химии.* – 1983. – Т. 28. – № 5. – С. 1141–1144.
156. Zielinski, S. Determination des chaleurs de formation des orthovanadates de cerfaies elements des terres rares par la methode and analyse thermique differentielle / S. Zielinski, W. Skupin // *J. Thermal. Anal.* – 1980. – V. 19. – P. 61–67.
157. Гордиенко, С. П. Термодинамика соединений лантаноидов / С. П. Гордиенко, Б. В. Феночка, Г. Ш. Виксман. – Киев : Наукова думка, 1979. – 376 с.
158. Dorogova, M. Enthalpies of formation of rare earth orthovanadates, REVO_4 / M. Dorogova, A. Navrotsky, L. A. Boatner // *J. Solid State Chem.* – 2007. – V. 180. – P. 847–851.
159. Schmidt, M. Zum chemischen Transport von Seltenerdvanadaten (V) / M. Schmidt, R. Ramlau, W. Schnelle et al. // *Z. Anorg. Chem.* – 2005. – V. 631. – P. 284–292.
160. Chemical potential diagrams for rare-earth-transition metal-oxygen systems: I. Ln-V-O and Ln-Mn-O systems / H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1990. – V. 73. – № 3. – P. 649–658.
161. Thermochemistry of rare-earth orthophosphates / S. V. Ushakov, K. B. Helean, A. Navrotsky, L. A. Boatner // *J. Mater. Res.* – 2001. – V. 16. – № 9. – P. 2623–2633.
162. Панова, Т. И. Энтальпии образования ортотанталатов редкоземельных элементов / Т. И. Панова, Е. Н. Исирова, Е. К. Келер // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* – 1978. – Т. 14. – № 4. – С. 781.
163. Энтальпии образования ниобатов редкоземельных элементов / В. Б. Глушкова, Т. И. Панова, Н. Ф. Федоров, Е. К. Келер // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* – 1976. – Т. 12. – № 7. – С. 1258–1261.

164. Navrotsky, A. Progress and new directions in high temperature calorimetry / A. Navrotsky // *Phys. Chem. Mater.* – 1977. – V. 2. – P. 89–104.
165. Petrov, D. Lattice enthalpies of lanthanide orthovanadates LnVO_4 / D. Petrov // *Croat. Chem. Acta.* – 2013. – V. 87. – P. 85–89.
166. Теплоемкость и термодинамические функции эпсомита $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в области 3–303 К / В. М. Гуревич, О. Л. Кусков, К. С. Гавричев, А. В. Тюрин // *Геохимия.* – 2007. – № 2. – С. 97–100.
167. Kieffer, S. W. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 3. Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substance and framework silicates / S.W. Kieffer // *Rev. Geophys. Space Phys.* – 1979. – V. 17. – № 1. – P. 35–41.
168. Теплоемкость ScVO_4 в области 328–1000 К / Л. Т. Денисова, Ю. Ф. Каргин, Л. Г. Чумилина, В. М. Денисов // *Неорганические материалы.* – 2015. – Т. 51. – № 2. – С. 204–207.
169. Maier, C. G. An equation for the representation of high-temperature heat content data / C. G. Maier, K. K. Kelley // *J. Am. Chem. Soc.* – 1932. – V. 54. – № 8. – P. 3243–3246.
170. Richet, P. High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / P. Richet, G. Fiquet // *J. Geophys. Res.* – 1991. – V. 96. – № B1. – P. 445–456.
171. Чудненко, К. В. Термодинамическое моделирование в геохимии: Теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / К. В. Чудненко. – Новосибирск : Гео, 2010. – 287 с.
172. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides / J. Leitner, P. Chuchvales, D. Sedmidubsky et al. // *Thermochim. Acta.* – 2003. – V. 395. – P. 27–46.
173. Скуратов, С. М. Термохимия. Ч. II. / С. М. Скуратов, В. П. Колесов, В. Ф. Воробьев. – М. : МГУ, 1966. – 434 с.
174. Daudin, B. Specific heat of DyVO_4 with applied magnetic field / B. Daudin // *Solid State Commun.* – 1983. – V. 48. – № 7. – P. 639–642.
175. Daudin, B. Specific heat and thermal conductivity of TmVO_4 and DyVO_4 with an applied magnetic field / B. Daudin, B. Salce, S. Smith // *J. Phys. Col.* – 1981. – V. 42. – P. C6-277–C6-279.
176. Калориметр для определения теплоемкости вещества в области температур 50–300 К. Низкотемпературная теплоемкость когаркоита $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F(к)}$ / В. М. Гуревич, В. Е. Горбунов, К. С. Гавричев, И. Л. Ходаковский // *Геохимия.* – 1999. – № 4. – С. 423–434.
177. Gruber, J. B. Correlation of spectral and heat-capacity Schottky contributions for Dy_2O_3 , Er_2O_3 and Yb_2O_3 / J. B. Gruber, R. D. Chirico, E. F. Jr. Westrum // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 76. – № 9. – P. 4600–4605.
178. Westrum, E. F. Jr. Lattice and Shottky contribution to the morphology of lanthanides heat capacity / E. F. Jr. Westrum // *J. Chem. Thermodynamics.* – 1983. – V. 15. – P. 305–325.

179. Giant magnetocaloric effect in antiferromagnetic DyVO_4 compound // A. Midya, N. Khan, D. Bhoi, P. Mandal // *Phys. B.* – 2014. – V. 448. – P. 43–45.
180. Huang, Z. Physical properties of zircon and scheelite lutetium orthovanadate: experiment and first-principles calculation / Z. Huang, L. Zhang, W. Pan // *J. Solid State Chem.* – 2013. – V. 205. – P. 97–103.
181. Investigation of Raman spectra and Thermal properties of LuVO_4 and Nd:LuVO_4 crystals / M. Xu, H. Yu, X. Xu, J. Wang // *J. Rare Earths.* – 2011. – V. 29. – № 3. – P. 207–212.
182. Thermal, spectral and laser characteristics of Nd doped $\text{La}_{0.05}\text{Lu}_{0.95}\text{VO}_4$ crystal / H. Xu, S. Han, Z. Wang et al. // *J. Cryst. Growth.* – 2014. – V. 387. – P. 66–72.
183. Specific heat experiments at the cooperative Jahn – Teller transition in the mixed crystal systems $(\text{Tb}_x\text{Tm}_{1-x})\text{AsO}_4$ and $(\text{Tb}_x\text{Tm}_{1-x})\text{VO}_4$ / A. Kasten, H. G. Kahle, P. Klöfer, D. Schäfer-Siebert // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 1987. – V. 144. – P. 423–436.
184. Теплопроводность лазерных кристаллов ванадатов / А. И. Загуменный, П. А. Попов, Ф. Зерроук и др. // *Квантовая электроника.* – 2008. – Т. 38. – № 3. – С. 227–232.
185. Kawabe, I. Lanthanide tetrad effect in the Ln^{3+} ionic radii and refined spin-pairing energy theory / I. Kawabe // *Geochem. J.* – 1992. – V. 26. – P. 309–335.
186. Ясныгина, Т. А. Редкоземельные спектры с тетрад-эффектом: проявление в палеозойских гранитоидах окинской зоны Восточного Саяна / Т. А. Ясныгина, С. В. Рассказов // *Геохимия.* – 2008. – № 8. – С. 877–889.
187. Теплоемкость купратов Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$) / Л. Т. Денисова, Л. Г. Чумилина, В. М. Денисов // *Физика твердого тела.* – 2014. – Т. 56. – № 9. – С. 1867–1870.
188. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ / Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин, Л. А. Маршук, Н. И. Ильиных. – Екатеринбург : УрО РАН, 1977. – 228 с.
189. Heat capacity of single-crystal La_2CuO_4 and polycrystalline $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$) from 110 to 600 K / K. Sun, J. H. Cho, F. C. Chou, W. C. Lee, L. L. Miller, D. C. Johnston // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43. – № 1. – P. 239–246.
190. Holubar, T. Heat capacity of Sm_2CuO_4 and $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ / T. Holubar, G. Schaudy, N. Pillmayr // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1992. – V. 104–107. – P. 479–480.
191. Тепловые колебания и структура квазидвумерных кристаллов R_2CuO_4 ($\text{R} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu}$ и Gd) / Е. И. Головенчиц, В. А. Санина, А. А. Левин и др. // *Физика твердого тела.* – 2002. – Т. 44. – № 11. – С. 2035–2048.
192. Денисова, Л. Т. Теплоемкость ортованадатов RVO_4 ($\text{R} = \text{La-Gd}$) / Л. Т. Денисова, Л. Г. Чумилина, В. М. Денисов // *Физика твердого тела.* – 2015. – Т. 57. – № 5. – С. 1034–1037.
193. Peppard, D. F. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides (III) / D. F. Peppard, G. W. Mason, S. A. Lewey // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1969. – V. 31. – P. 2271–2272.

194. Джуринский, Б. Ф. Периодичность свойств лантаноидов / Б. Ф. Джуринский // Журнал неорганической химии. – 1980. – Т. 25. – № 1. – С. 41–46.
195. Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite, W and M / A. Masuda, O. Kawakami, Y. Dohmoto, T. Takenaka // *Geochem. J.* – 1987. – V. 21. – P. 119–124.
196. Byrne, R. H. Comparative complexation behavior of the rare earth / R. H. Byrne, B. Li // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1995. – V. 59. – № 22. – P. 4575–4589.
197. Jorgensen, C. K. The “tetrad effect” of Peppard is a variation of the nephelauxetic ratio in the third decimal / C. K. Jorgensen // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1970. – V. 32. – P. 3127–3128.
198. Jorgensen, C. K. Electron transfer spectra of lanthanide complexes / C. K. Jorgensen // *Mol. Phys.* – 1962. – V. 5. – P. 271–277.
199. Денисова, Л. Т. Теплємкость редкоземельных купратов, ортованадагов и алюмо-, галло- и феррогранатов / Л. Т. Денисова, Ю. Ф. Каргин, В. М. Денисов // *Физика твердого тела.* – 2015. Т. 57. – № 8. – С. 1658–1662.
200. Гончаров, О. Ю. Теплємкость и энтропия редкоземельных алюмо-, галло- и феррогранатов / О. Ю. Гончаров, Ю. П. Воробьев // *Журнал физической химии.* – 1999. – Т. 73. – № 1. – С. 27–31.
201. Morss, L. R. Thermochemistry of binary rare earth oxides / L. R. Morss, R. J. M. Konings // Edited Adachi G., Imanaka N., Kang Z. C. – Netherlands: Kluwer Academic Publishers. – 2004. – P. 163–188.
202. Wu, P. Coupled thermodynamic – phase diagram assessment of the rare earth oxide – aluminium oxide binary systems / P. Wu, A. D. Pelton // *J. Alloys Comp.* – 1992. – V. 179. – P. 259–287.
203. Gaur, K Unusual magnetic behaviour of light rare earth vanadates at higher temperature / K. Gaur, A. K. Tripathi, H. B. Lal // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1983. – V. 2. – P. 371–374.
204. Gaur, K. Quasi-ferromagnetism in antiferromagnetic GdVO_4 / K. Gaur, A. K. Tripathi, H. B. Lal // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1983. – V. 2. – P. 161–162.
205. Gaur, K. Unusual magnetic behaviour of heavy rare earth vanadates at higher temperature / K. Gaur, H. B. Lal // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1983. – V. 2. – P. 744–746.
206. Saji, H. Magnetic properties of RXO_4 / H. Saji, T. Yamadaya, M. Asanuma // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1970. – V. 28. – P. 913–920.
207. Observation of a magnetically controllable Jahn Teller distortion in dysprosium vanadate at low temperatures / A. H. Cooke, C. J. Ellis, K. A. Gehring et al. // *Solid State Comm.* – 1970. – V. 8. – P. 689–692.
208. Guo, M.-D. Magnetic susceptibility and crystal field effects of rare-earth orthovanadate compounds / M.-D. Guo, A. T. Aldred, S.-K. Chan // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 48. – № 3. – P. 229–235.
209. Suzuki, H. Canting antiferromagnetism in NdVO_4 / H. Suzuki, Y. Higashino, T. Inoue // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1980. – V. 49. – № 3. – P. 1187–1188.

210. Suzuki, H. Magnetic and specific heat studies of NdVO_4 / H. Suzuki, Y. Masuda, M. Miyamoto // J. Phys. Soc. Jpn. – 1983. – V. 52. – № 1. – P. 250–253.
211. Sonochemical synthesis, structural, magnetic and grain size dependent electrical properties of NdVO_4 nanoparticles / S. Yuvaray, R. K. Selvan, V. B. Kumar et al. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2014. – V. 21. – P. 599–605.
212. Nag, A. Measurements of magnetic susceptibilities and anisotropy of europium vanadate (EuVO_4) crystal / A. Nag, D. Ghosh, B. M. Wanklyn // Solid State Comm. – 1998. – V. 108. – № 5. – P. 265–270.
213. Metcalfe, M. J. The magnetothermal resistivity of antiferromagnetic crystals at low temperatures: III. ErVO_4 , a new antiferromagnet / M. J. Metcalfe, H. M. Rosenberg // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1972. – V. 5. – P. 474–480.
214. Аномалии теплового расширения TbVO_4 , обусловленные кооперативным эффектом Яна-Теллера / З. А. Казей, Н. П. Колмакова, А. А. Сидоренко, Л. В. Такунов // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – № 9. – С. 1663–1666.
215. Gehring, G. A. Co-operative Jahn-Teller effects / G. A. Gehring, K. C. Gehring // Rep. Prog. Phys. – 1975. – V. 38. – P. 1–89.
216. Cooke, A. H. The properties of thulium vanadate – an example of molecular field behaviour / A. H. Cooke, S. J. Swithenby, M. R. Wells // Solid States Comm. – 1972. – V. 10. – P. 265–268.
217. Bleaney, B. Magnetic properties of terbium vanadate / B. Bleaney, J. Z. Pfeffer, M. R. Wells // J. Phys : Condens. Matter. – 1997. – V. 9. – № 35. – P. 7469–7475.
218. Разрушение сильным магнитным полем квадрупольного и магнитного упорядочений и кроссовер в ян-теллеровском магнетике DyVO_4 / А. А. Демидов, З. А. Казей, Н. П. Колмакова и др. // Журнал exper. теоретич. физики. – 2004. – Т. 126. – № 1. – С. 224–228.
219. Phase transitions and crossover at high magnetic in the Jahn-Teller compound DyVO_4 / A. A. Demidov, Z. A. Kazei, N. P. Kolmakova et al. // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70. – P. 134432-1–134432-7.
220. Ян-теллеровский магнетик TbVO_4 в сильном магнитном поле до 50 Тл / З. А. Казей, В. В. Снегирев, Ж.-М. Брто, Х. Ракото // Письма в журнал exper. теорет. физики. – 2005. – Т. 82. – № 9. – С. 688–692.
221. Demidov, A. A. Quadrupole ordering destruction and crossover in the Jahn-Teller compound TbVO_4 / A. A. Demidov // Phys. B. – 2005. – V. 363. – P. 245–251.
222. Казей, З. А. Ян-теллеровские переходы в YbXO_4 ($X = \text{V}, \text{P}$), стимулированные сильным магнитным полем / З. А. Казей // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – № 12. – С. 2175–2183.
223. Аномальный магнитокалорический эффект в ван-флековском парамагнетике HoVO_4 вблизи пересечения уровней / З. А. Казей, В. В. Столяров, Ж.-М. Брто, Х. Ракото // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 87. – № 12. – С. 787–791.

224. Bose, M. NMR in rare earth vanadates / M. Bose, S. Ganguli // *Phys. Lett.* – 1974. – V. 48A. – № 5. – P. 357–358.
225. Bose, M. V NMR studies of transferred hyperfine effects in the rare-earth vanadates / M. Bose, S. Ganguli, M. Dhattacharya // *Phys. Rev. B.* – 1979. – V. 19. – № 11. – P. 5535–5548.
226. ЯМР V в ортованадатах редкоземельных элементов / Р. Н. Плетнев, В. Н. Лиссон, В. А. Губанов, А. К. Чирков // *Физика твердого тела.* – 1974. – Т. 16. – С. 289–291.
227. Vanadium NMR ScVO_4 , YVO_4 , and YbVO_4 / V. A. Gubanov, R. N. Pletnev, V. N. Lisson, A. K. Chirkov // *Spectroscopy Lett.* – 1977. – V. 10. – № 7. – P. 527–532.
228. ЯМР V в ортованадатах лантана, церия и празеодима / Р. Н. Плетнев, В. Н. Лиссон, Г. В. Базуев, Г. П. Швейкин // *Радиоспектроскопия (Пермь).* – 1978. – № 1. – С. 28–30.
229. Плетнев, Р. Н. ЯМР в оксидных соединениях ванадия / Р. Н. Плетнев, В. А. Губанов, А. А. Фотиев. – М. : Наука, 1979. – 127 с.
230. Bleaney, B. F. R. S. Nuclear magnetic resonance in holmium vanadate, HoVO_4 / B. F. R. S. Bleaney, F. N. H. Robinson, M. R. Wells // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1978. – V. 362. – P. 179–194.
231. Bleaney, B. Nuclear magnetic resonance of V ($I = 7/2$) in lanthanide vanadates: I. The paramagnetic shifts / B. Bleaney, A. C. de Oliveira, M. R. Wells // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1982. – V. 15. – P. 5275–5291.
232. Nuclear magnetic resonance of ^{51}V ($I = 7/2$) in lanthanide vanadates: II. The nuclear electric quadrupole interaction / B. Bleaney, J. F. Gregg, A. C. de Oliveira, M. R. Wells // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1982. – V. 15. – P. 5293–5303.
233. Bleaney, B. Nuclear magnetic resonance of ^{51}V ($I = 7/2$) in lanthanide vanadates: III. The antiferromagnetic phases of GdVO_4 and DyVO_4 / B. Bleaney, A. C. de Oliveira, M. R. Wells // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1982. – V. 15. – P. 5305–5310.
234. Nuclear electric quadrupole interaction in LnVO_4 / B. Bleaney, J. F. Gregg, A. C. de Oliveira, M. R. Wells // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1983. – V. 31–34. – P. 745–746.
235. Bleaney, B. NMR of ^{51}V in antiferromagnetic GdVO_4 and DyVO_4 / B. Bleaney, A. C. de Oliveira, M. R. Wells // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1983. – V. 31–34. – P. 713–714.
236. Rehder, D. A survey of ^{51}V NMR spectroscopy / D. Rehder // *BM. Magnetic Resonance.* – 1982. – V. 4. – № 1/2. – P. 33–83.
237. Лапина, О. Б. Современные возможности ЯМР спектроскопии твердого тела квадрупольных ядер / О. Б. Лапина, Д. Ф. Хабибулин, А. А. Шубин // *Журн. структурной химии.* – 2010. – Т. 51. – С. S33–S51.
238. V MAS NMR characterization of V-Ce-O catalysts / R. Cousin, D. Coucot, E. Abi-Aad et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 1999. – V. 158. – P. 43–49.

239. Shubin, A. A. Solid-state ^{51}V NMR and its potentiality in investigation of vanadia systems with paramagnetic centres / A. A. Shubin, D. F. Khabibulin, O. B. Lapina // *Catal. Today.* – 2009. – V. 142. – P. 220–226.
240. Turell, B. G. Studies of magnetism by nuclear orientation and NMRON / B. G. Turell // *Hyperfine Interactions.* – 1999. – V. 120/121. – P. 13–22.
241. Turell, B. G. Nuclear orientation studies of magnetic materials / B. G. Turell // *Hyperfine Interactions.* – 2001. – V. 133. – P. 95–103.
242. Bowden, G. J. Review of the low temperature properties of the rare earth vanadates / G. J. Bowden // *Aust. J. Phys.* – 1998. – V. 51. – P. 201–236.
243. NMR thermally detected by nuclear orientation (NMR-TDNO) of ^{171}Yb in antiferromagnetic YbVO_4 / M. J. Prandolini, W. D. Hutchison, D. H. Chaplin et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1998. – V. 177–181. – P. 1054–1055.
244. RVO_4 – new oxide ferroelectrics ($\text{R} = \text{Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Sc}$) / I. H. Iamailzade, R. N. Iskenderov, A. I. Alekberov et al. // *Ferroelectrics.* – 1981. – V. 31. – Issue 1. – P. 45–47.
245. Unoki, H. Anomaly and improper antiferroelectricity in the Jahn-Teller transitions in rare-earth vanadates / H. Unoki, T. Sakudo // *Phys. Rev. Lett.* – 1977. – V. 38. – № 3. – P. 137–140.
246. Вехтер, Б. Г. Новый тип структурного ян-теллеровского фазового перехода в DyVO_4 , индуцированного электрическим полем / Б. Г. Вехтер, М. Д. Каплан // *Письма в ЖЭТФ.* – 1979. – Т. 29. – № 3. – С. 173–176.
247. Gaur, K. Electrical transport and semiconductor – semimetal transition in LaVO_4 / K. Gaur, H. B. Lal // *J. Mater. Sci.* – 1984. – V. 19. – P. 3325–3329.
248. Gaur, K. Electrical transport in light rare-earth vanadates / K. Gaur, H. B. Lal // *J. Mater. Sci.* – 1985. – V. 20. – P. 3167–3176.
249. Gaur, K. Electrical transport in heavy rare-earth / K. Gaur, H. B. Lal // *J. Mater. Sci.* – 1986. – V. 21. – P. 2289–2296.
250. Yadava, Y. P. Electrical conduction in PrVO_4 single crystal / Y. P. Yadava, R. A. Singh // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1985. – V. 4. – P. 224–226.
251. Electrical transport properties of EuVO_4 single crystal / M. Prasad, A. K. Pandit, T. H. Ansari et al. // *Phys. Lett. A.* – 1989. – V. 12. – № 12. – P. 61–64.
252. Structure, luminescence, and transport properties of EuVO_4 / L.-P. Li, G.-S. Li, Y.-F. Xue, H. Inomata // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V. 148. – № 9. – P. J45–J49.
253. Gubanov, V. A. Rare-earth orthovanadates: covalency, chemical bonding, and optical spectra / V. A. Gubanov, D. E. Ellis, A. A. Fotiev // *J. Solid State Chem.* – 1977. – V. 21. – P. 303–304.
254. Electronic structure of rare-earth orthovanadates and its relation to photoelectron and optical spectra / F. W. Kutzler, D. E. Ellis, D. J. Lam et al. // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 29. – № 2. – P. 1008–1021.

255. Growth and scintillation properties of gadolinium and yttrium orthovanadate crystals / O. V. Voloshina, V. N. Baumer, V. G. Bondar et al. // *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. A*. – 2012. – V. 664. – P. 299–303.

256. Comparative study of optical and scintillation properties of YVO_4 , $(\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{VO}_4$, and LuVO_4 single crystals / Y. Fujimoto, T. Yanagida, Y. Yokota et al. // *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. A*. – 2011. – V. 635. – P. 53–56.

257. Optical fluorescence excitation spectra of flux-grown stoichiometric europium vanadate crystals / R. L. Conet, P. C. Hansen, M. J. M. Leask, B. M. Wanklyn // *J. Phys: Condens. Matter*. – 1993. – V. 5. – P. 573–588.

258. Сироткин, А. А. Управление спектральными и временными параметрами лазеров на кристаллах ванадатов: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.21 / Сироткин Анатолий Андреевич. – М., 2014.

259. Lattice vibration and transmissivity in Nd-doped yttrium orthovanadate crystals / H. R. Xia, L.-J. Hu, J.-H. Zou et al. // *Cryst. Res. Technol.* – 1998. – V. 33. – № 5. – P. 807–816.

260. Radiation and structural defects in $\text{YVO}_4\text{:Nd}$ laser crystals / S. M. Kaczmarek, R. Jablonski, M. Swirkowicz, W. Paszkowicz // *Bulet. WAT Rok XLV*. – 2000. – № 3. – P. 115–127.

261. Knoll, K. D. Absorption and fluorescence spectra of Tm^{3+} in YVO_4 and YPO_4 / K. D. Knoll // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1971. – V. 45. – P. 553–559.

262. Xiu-Hua, L. Anisotropy of optical absorption intensity in Tm^{3+} doped YVO_4 crystals / L. Xiu-Hua, J. Bing-Xi // *Chin. Phys. Soc.* – 2000. – V. 9. – № 9. – P. 689–694.

263. Growth and fluorescence properties of Tm^{3+} doped YVO_4 and Y_2O_3 single crystals / F. S. Ermeneux, C. Goutaudier, R. Moncorgé et al. // *Opt. Mater.* – 1997. – V. 8. – P. 83–90.

264. Ohta, K. Spectroscopic characterization of $\text{Tm}^{3+}\text{:YVO}_4$ crystal as an efficient diode pumped laser source near 2000 nm / K. Ohta, H. Saito, M. Obara // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 73. – № 7. – P. 3149–3152.

265. Characterization of a longitudinally pumped CW, room-temperature operation of $\text{Tm}^{3+}\text{:YVO}_4$ laser / K. Ohta, H. Saito, M. Obara, N. Djeu // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 32. – № 4. – P. 1651–1657.

266. Xueyuan, C. Spectroscopic characteristics, magnetic properties and fluorescence dynamics of Tm^{3+} in YVO_4 crystal / C. Xueyuan, L. Zundu // *J. Phys: Condens Matter*. – 1997. – V. 9. – P. 7981–7997.

267. Comparative optical study of thulium-doped YVO_4 , GdVO_4 , and LuVO_4 single crystal / R. Lisiecki, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski // *Phys. Rev. B*. – 2006. – V. 74. – P. 035103-1–035103-14.

268. Кристаллы $\text{GdVO}_4\text{:Nd}$ – новый материал для лазеров с диодной накачкой / А. И. Загуменный, В. Г. Остроумов, А. И. Щербаков и др. // *Квантовая электроника*. – 1992. – Т. 19. – № 12. С. 1149–1150.

269. Квazitрехуровневый $\text{Nd}:\text{GdVO}_4$ – лазер на $\lambda = 456$ нм с диодной накачкой / Ю. Д. Заварцев, А. М. Загуменный, Ф. Зероук и др. // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – № 7. – С. 651–654.

270. Квazitрехуровневый $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{VO}_4$ – лазер с диодной накачкой на длине волны 913 нм / Ю. Д. Заварцев, А. И. Загуменный, Ю. Л. Калачев и др. // Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37. – № 5. – С. 440–442.

271. Новые возможности кристаллов ванадатов с неодимом как активных сред лазеров с диодной накачкой / В. И. Власов, С. В. Гарнов, Ю. Д. Заварцев и др. // Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37. – № 10. – С. 938–940.

272. Двухчастотные лазеры с диодной накачкой на основе кристаллов ванадатов, вырезанных вдоль оси с / А. А. Сироткин, С. В. Гарнов, А. И. Загуменный и др. // Квантовая электроника. – 2009. – Т. 39. – № 9. – С. 802–806.

273. Лазеры на кристаллах ванадатов с σ – поляризацией генерируемого излучения / А. А. Сироткин, В. И. Власов, Ю. Д. Загуменный, С. А. Кутовой // Квантовая электроника. – 2011. – Т. 41. – № 7. – С. 584–589.

274. Двухчастотные лазеры на кристаллах ванадатов со взаимно параллельной и ортогональной поляризациями генерируемого излучения / А. А. Сироткин, С. В. Гарнов, В. И. Власов и др. // Квантовая электроника. – 2012. – Т. 42. – № 5. – С. 420–426.

275. Управление спектральными параметрами лазеров на кристаллах ванадатов / А. А. Сироткин, В. И. Власов, Ю. Д. Загуменный и др. // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44. – № 1. – С. 7–11.

276. GdVO_4 – новая среда для твердотельных лазеров: некоторые оптические и тепловые характеристики кристаллов, легированных ионами Nd^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} / П. А. Студеникин, А. И. Загуменный, Ю. Д. Заварцев и др. // Квантовая электроника. – 1995. – Т. 22. – № 12. – С. 1199–1202.

277. $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ – новая эффективная среда для двухмикронных лазеров с диодной накачкой / В. А. Михайлов, Ю. Д. Заварцев, А. И. Загуменный и др. // Квантовая электроника. – 1997. – Т. 42. – № 1. – С. 15–16.

278. Li, Y. F. Comparative optical study of thulium-doped YAlO_3 and GdVO_4 single crystals / Y. F. Li, Y. Z. Wang, B. Q. Yao // Laser Phys. Lett. – 2008. – V. 5. – № 1. – P. 37–40.

279. Каминский, А. А. Тетрагональные ванадаты REVO_4 ($\text{RE} = \text{Ln}(\text{Ce-Lu}), \text{Y}$) – новый класс ВКР – активных кристаллов / А. А. Каминский // ДАН. – 2013. – Т. 450. – № 3. – С. 279–282.

280. Harley, R. T. Raman study of phase transitions in rare earth vanadates / R. T. Harley, W. Hayes, S. K. P. Smith // Solid State Commun. – 1971. – V. 9. – P. 515–517.

281. Raman study of phonon modes in ErVO_4 single crystals / I. Guedes, Y. Hirano, M. Drimsditch et al. // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 90. – № 4. – P. 1843–1846.

282. Low-temperature Raman spectra of YbVO_4 / C. C. Santos, I. Guedes, C.-K. Loonf, L. A. Boatner // *Vibrational Spectroscopy*. – 2007. – V. 45. – P. 95–98.
283. Raman investigations of rare earth orthovanadates / C. C. Santos, E. N. Silva, A. P. Ayala et al. // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – P. 053511-I–053511-5.
284. Khan, M. N. Raman. Photoluminescence and low temperature synchrotron X-ray powder diffraction studies of lanthanum orthovanadate / M. N. Khan, T. Muhammad, J. Bashir // *Intern. J. Adv. Res.* – 2013. – V. 1. – P. 402–409.
285. Low-temperature stimulated Raman scattering spectroscopy of tetragonal GdVO_4 single crystals / A. A. Kaminskii, O. Lux, H. Rhee et al. // *Phys. Status Solidi B*. – 2014. – P. 1–18.
286. Morphological control and luminescence properties of lanthanide orthovanadate LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{La to Lu}$) nano-microcrystals *via* hydrothermal process / Z. Xu, C. Li, Z. Hou et al. // *CrystEngComm*. – 2011. – V. 13. – P. 474–482.
287. Surface modified $\text{Eu}:\text{GdVO}_4$ nanocrystals for optical and MRI imaging / N. O. Nunez, S. Rivera, D. Alcantara et al. // *Dalton Trans.* – 2013. – V. 42. – P. 10725–10734.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ R-V-O.....	6
2. СИНТЕЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОВАНАДАТОВ И ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ	9
3. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ОРТОВАНАДАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	23
4. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОВАНАДАТОВ	38
5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОРТОВАНАДАТОВ РЗМ	72
6. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ВАНАДАТОВ.....	87
7. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОВАНАДАТОВ	92
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	106

Научное издание

**Денисова Любовь Тимофеевна
Белоусова Наталья Викторовна
Каргин Юрий Федорович
Денисов Виктор Михайлович**

ОРТОВАНАДАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Монография

Редактор *Т. И. Тайгина*
Корректор *В. Р. Наумова*
Компьютерная верстка *Д. Р. Мазай*

Подписано в печать 10.06.2016. Печать плоская. Формат 60×84/16

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 8,0. Тираж 500 экз. Заказ № 103

Библиотечно-издательский комплекс
Сибирского федерального университета
660041, Красноярск, пр. Свободный, 82а
Тел. (391) 206-26-67; <http://bik.sfu-kras.ru>
E-mail: publishing_house@sfu-kras.ru