

Теплоемкость Tb₂Cu₂O₅ в интервале температур 379–924 К

© Л.Т. Денисова¹, В.М. Денисов¹, Л.Г. Чумилина¹, С.Д. Кирик¹, С.А. Истомина²

¹ Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

² Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 мая 2013 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии получены данные по теплоемкости Tb₂Cu₂O₅ в интервале температур 379–924 К. Показано, что полученную зависимость $C_p = f(T)$ можно описать комбинацией функций Дебая и Эйнштейна.

1. Введение

Интерес к оксокупратам не ослабевает в течение длительного времени после открытия высокотемпературной сверхпроводимости. Несмотря на такое внимание к ним, многие свойства сверхпроводящих купратов не изучены [1]. В первую очередь это касается фаз, кристаллизующихся в орторомбической пространственной группе $Pna2_1$ ($R_2Cu_2O_5$, где $R = Tb-Lu, Y, Sc, In$) [2–5]. К ним относится и Tb₂Cu₂O₅, у которого исследованы магнитные свойства [3,4,6,7], определены параметры структуры [2,3,8,9], измерена теплоемкость при низких температурах (до 30 К) [10,11]. В тоже время данные о высокотемпературной теплоемкости Tb₂Cu₂O₅ отсутствуют.

Целью настоящей работы является измерение высокотемпературной теплоемкости и расчет по этим данным термодинамических свойств Tb₂Cu₂O₅.

2. Эксперимент

Принимая во внимание, что соединения $Ln_2Cu_2O_5$ плавятся инконгруэнтно, Tb₂Cu₂O₅ получали методом твердофазного синтеза. После прокаливании на воздухе Tb₂O₃ и CuO при температуре 1173 К готовили стехиометрическую смесь. После ее перемешивания и последующего прессования таблетки отжигались на воздухе при 1273 К в течение 25 ч. С целью гомогенизации готового продукта проводилось пять промежуточных перетираний с последующим прессованием. Контроль полученных образцов проводился с использованием рентгено-

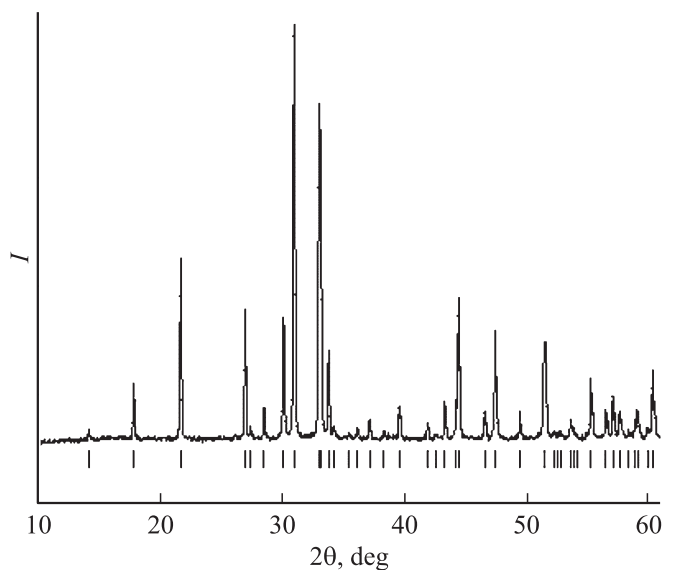


Рис. 1. Дифрактограмма Tb₂Cu₂O₅ при комнатной температуре.

фазового анализа. Его осуществляли на приборе X'Pert Pro фирмы Panalytical с полупроводниковым детектором PIXcel и графитовым монохроматором. С помощью рентгенограмм определялся параметр решетки методом подгонки по полному профилю, без ссылки на структуру. Полученные результаты приведены на рис. 1. При комнатной температуре образец имел орторомбическую структуру, параметры решетки которой в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Из этих результатов следует, что получены достаточно близкие значения параметров решетки.

Измерения теплоемкости проводились в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов подобна описанной в [12,13]. Температурный интервал исследования высокотемпературной теплоемкости выбирался на основе проведенного эксперимента (дифференциальный термический анализ).

Таблица 1. Параметры решетки Tb₂Cu₂O₅

<i>a</i> Å	<i>b</i> Å	<i>c</i> Å	Лит. ссылка
10.86	3.54	12.530	[2] (взято из графика)
10.856(3)	3.548(1)	12.537(3)	[3]
10.856	3.544	12.530	[8]
10.856	3.544	12.530	[9]
10.8591(8)	3.5448(3)	12.5298(9)	Наши данные

Таблица 2. Термодинамические свойства $Tb_2Cu_2O_5$

T К	$C_p, J/(mol \cdot K)$	$H_T^0 - H_{379}^0, kJ/mol$	$S_T^0 - S_{379}^0, J/(mol \cdot K)$
379	218.3	—	—
400	219.8	4.595	11.80
450	221.6	15.62	37.76
500	223.8	26.75	61.22
550	226.1	38.00	82.66
600	228.4	49.36	102.4
650	230.6	60.84	120.8
700	232.9	72.43	138.0
750	235.2	84.13	154.1
800	237.5	95.95	169.4
850	239.7	107.9	183.8
900	242.0	119.9	197.6

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены экспериментальные данные по влиянию температуры на молярную теплоемкость $Tb_2Cu_2O_5$. Видно, что при увеличении температуры от 379 до 924 К значения C_p закономерно увеличиваются. Сглаженные значения $C_p = f(T)$ могут быть описаны следующим уравнением (в единицах $J/(mol \cdot K)$):

$$C_p = 201.4 + 45.38 \cdot 10^{-3}T, \quad (1)$$

которое лучше, чем классическое уравнение Майера–Келли, описывает экспериментальные данные.

Наличие данных по температурной зависимости теплоемкости позволяет по известным термодинамическим уравнениям рассчитать изменения энтальпии $H_T^0 - H_{379}^0$ и энтропии $S_T^0 - S_{379}^0$. Результаты расчета приведены в табл. 2.

При температуре выше 500 К теплоемкость C_p превышает классический предел Дюлонга–Пти $3Rs$, где R — универсальная газовая постоянная, s — число атомов в формульной единице $Tb_2Cu_2O_5$ ($s = 9$).

Используя найденное нами значение характеристической температуры Дебая $\Theta_D = 272$ К и воспользовавшись таблицами функций Дебая (Θ_D/T) [14], мы провели расчеты для C_p , которую в первом приближении считали близкой к C_v . Установлено, что рассчитанные значения C_p отличаются от экспериментальных данных, причем с ростом температуры это различие увеличивается. В подобных случаях опытные данные выражают в виде комбинаций функций Дебая и Эйнштейна [14]

$$C_p = D(\Theta_D/T) + mE(\Theta_E/T), \quad (2)$$

где $D(\Theta_D/T)$ и $E(\Theta_E/T)$ представляют собой теплоемкости, вычисленные по функциям Дебая и Эйнштейна. Для нашего случая уравнение (2) имеет следующий вид:

$$C_p = D\left(\frac{272}{T}\right) + 0.4E\left(\frac{4150}{T}\right). \quad (3)$$

На рис. 2 приведены значения C_p , вычисленные по формуле (3). Можно сделать вывод об удовлетворительном согласии рассчитанных и экспериментальных значений высокотемпературной теплоемкости $Tb_2Cu_2O_5$.

Имеющиеся данные по теплоемкости $Tb_2Cu_2O_5$ [10,11] нельзя сравнить с нашими результатами, поскольку они получены, как указано выше, до 30 К. Тем не менее это можно сделать для удельной теплоемкости C_p , рассчитанной по уравнению Неймана–Коппа [15]

$$C_p^0(Tb_2Cu_2O_5) = \frac{2}{3}C_p^0(CuO) + \frac{1}{3}C_p^0(Tb_2O_3). \quad (4)$$

Необходимые для расчета по уравнению (4) значения удельной теплоемкости CuO и Tb_2O_3 взяты

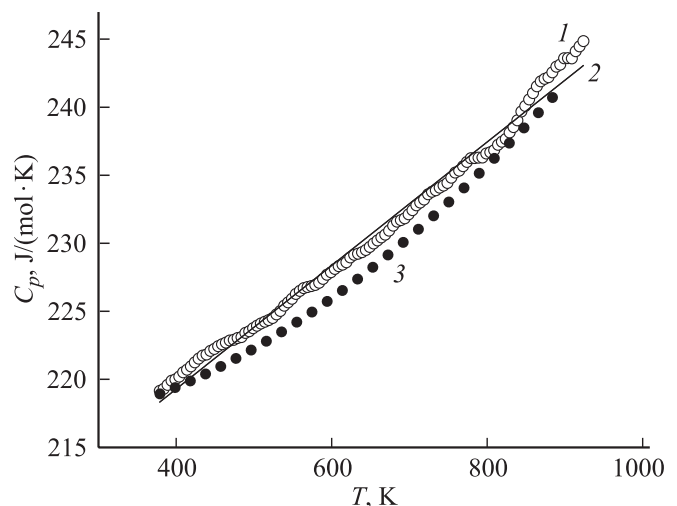


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости $Tb_2Cu_2O_5$. 1 — экспериментальные данные, 2 — аппроксимирующая кривая, 3 — расчет по формуле (3).

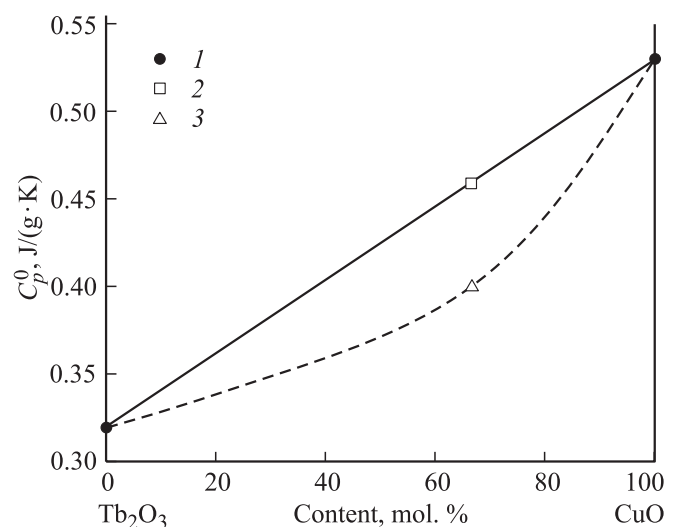


Рис. 3. Связь состава и удельной теплоемкости системы Tb_2O_3 – CuO : 1 — данные [16,17], 2 — расчет по формуле (4), 3 — наши данные.

из [16] и [16,17] соответственно. Установлено, что рассчитанное по формуле (4) значение $C_p^0(\text{Tb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5)$ равно $0.46 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$. Расчет по уравнению (1) дает значение удельной теплоемкости для $\text{Tb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ $0.40 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$. Ранее было найдено, что между составом оксидов и их удельной теплоемкостью имеется корреляция [18]. Можно отметить, что и для системы $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{—CuO}$ она соблюдается (рис. 3). Из рис. 3 видно, что оценка значений C_p^0 аддитивным методом может привести к значительной ошибке, которая скажется и на значениях термодинамических величин, рассчитанных по этим данным. На возможность как положительных, так и отрицательных отклонений от правила аддитивности Неймана—Коппа указано в работе [19]. Данное явление было связано с изменениями частот колебаний атомов в сложном оксидном соединении по сравнению с простыми оксидами. Заметим, что такое сопоставление экспериментальных значений теплоемкостей для исходных оксидов и сложного соединения оправдано только при отсутствии фазовых переходов, т.е. при наличии регулярного хода теплоемкости [19].

4. Заключение

Исследована температурная зависимость молярной теплоемкости оксидного соединения $\text{Tb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Отмечено, что имеется корреляция между составом оксидов системы $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{—CuO}$ и их удельной теплоемкостью.

Список литературы

- [1] Е.И. Шнейдер, С.Г. Овчинников, М.М. Коршунов, С.В. Николаев. Письма в ЖЭТФ **95**, 5, 381 (2012).
- [2] J. Typek, J. Kostrzewa, N. Guskos. Mater. Sci. — Pol. **23**, 4, 929 (2005).
- [3] И.В. Голосовский, Б.В. Милль, В.П. Плахтий, В.П. Харченко. ФТТ **33**, 11, 3412 (1991).
- [4] Z.A. Kazei, N.P. Kolmakova, R.Z. Levitin, B.V. Mill, V.V. Moshchalkov, V.N. Orlov, V.V. Snegirev, Ja. Zoubkova. J. Magn. Magn. Mater. **86**, 124 (1990).
- [5] П.А. Арсеньев, Л.М. Ковба, Х.С. Багдасаров, Б.Ф. Джурицкий, Б.И. Покровский, Ф.М. Спиридонов, В.А. Антонов, В.В. Илюхин. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I—III групп. Наука, М. (1983). 280 с.
- [6] М. Баран, Р.З. Левитин, Б.В. Милль, Р. Шимчак. ЖЭТФ **109**, 3, 961 (1996).
- [7] Я. Зоубкова, З.А. Казей, Р.З. Левитин, Б.В. Милль, В.В. Мозжалков, В.В. Снегирев. Письма в ЖЭТФ **49**, 9, 524 (1989).
- [8] K.P. Jayadevan, K.T. Jacob. High Temp. Mater. Proc. **19**, 6, 389 (2000).
- [9] J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal. J. Solid State Chem. **115**, 324 (1995).
- [10] V.V. Moshchalkov, N.A. Samarin, Y. Zoubkova, B.V. Mill. Physica B **163**, 237 (1990).
- [11] V.V. Moshchalkov, N.A. Samarin, I.O. Grishchenko, B.V. Mill, Y. Zoubkova. J. Magn. Magn. Mater. **91–92**, 533 (1990).
- [12] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. ФТТ **52**, 7, 1274 (2010).
- [13] В.М. Денисов, Л.А. Иртыго, Л.Т. Денисова, В.В. Иванов. ТВТ **48**, 5, 790 (2010).
- [14] С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. Термохимия. Изд-во МГУ, М. (1966). Ч. II. 434 с.
- [15] Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. УрО РАН, Екатеринбург (1977). 230 с.
- [16] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidybsky, A. Strejc, P. Abrman. Thermochim. Acta **395**, 27 (2003).
- [17] С.П. Гордиенко, Б.В. Феночка, Г.Ш. Вискман. Термодинамика соединений лантаноидов. Наук. думка, Киев (1979). 376 с.
- [18] В.М. Денисов, Л.А. Иртыго, Л.Т. Денисова. ФТТ **53**, 4, 642 (2011).
- [19] Л.А. Резницкий. Калориметрия твердого тела. Изд-во МГУ, М. (1981). 184 с.