

## Исследование теплоемкости $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ в области 366–992 К

© Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, В.М. Денисов, С.Д. Кирик, Н.В. Белоусова

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

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 9 августа 2013 г.)

Получены экспериментальные данные по молярной теплоемкости  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  в интервале температур 366–992 К. По опытным данным рассчитаны термодинамические свойства оксидного соединения.

### 1. Введение

В течение длительного времени не ослабевает внимание исследователей к купратам лантаноидов. Одним из представителей этих соединений является  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Имеются данные об его магнитных свойствах [1–3], структуре [4,5] и низкотемпературной теплоемкости [6,7]. В то же время многие свойства  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  еще не исследованы. В первую очередь это касается теплофизических свойств.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости и определение по этим данным термодинамических свойств  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ .

### 2. Эксперимент

В системе  $\text{CuO}-\text{Lu}_2\text{O}_3$  образуется соединение  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  [8]. Характерной особенностью подобных соединений является их инконгруэнтный характер плавления. С учетом этого образцы  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  были приготовлены методом твердофазного синтеза. Предварительно исходные оксиды  $\text{CuO}$  и  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  прокаливали на воздухе при 1173 К. После перемешивания стехиометрической

смеси и последующего прессования, таблетки отжигались на воздухе при 1273 К в течение 50 h. Через каждые 5 h полученный продукт перетирали и снова прессовали. Контроль полученных образцов проводился с использованием рентгенофазового анализа на приборе X'Pert Pro фирмы Panalytical (Нидерланды). Полученные данные показаны на рис. 1. Параметры кристаллической решетки определены по рентгенограммам методом подгонки по полному профилю без ссылки на структуру.

При комнатной температуре образец  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  имел орторомбическую структуру с параметрами решетки  $a = 10.6980(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.41029(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.3603(1) \text{ \AA}$ , что совпадает с данными [4,5] ( $a = 10.709 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.413 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.363 \text{ \AA}$ ).

Измерение теплоемкости проводилось в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов описана ранее [9].

### 3. Результаты и их обсуждение

Влияние температуры на молярную теплоемкость  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  показано на рис. 2. В области исследованных температур (366–992 К) значения  $C_p$  закономерно увеличиваются, а на кривой  $C_p = f(T)$  нет экстремумов. Обращает на себя внимание то, что зависимость теплоемкости  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  от температуры гораздо лучше описывается линейным уравнением (в единицах  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$$C_p = 188.39 + 62.60 \cdot 10^{-3} T, \quad (1)$$

чем классическим уравнением Майера–Келли. Для уравнения (1) коэффициент корреляции  $r = 0.9994$ . Максимальное отклонение экспериментальных значений  $C_p$  от аппроксимирующей кривой не превышает 0.4%.

С использованием уравнения (1) для  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции  $H_T^0 - H_{366}^0$  и  $S_T^0 - S_{366}^0$ . Эти данные приведены в таблице.

Следует отметить, что при температурах выше 550 К значения  $C_p$ , полученные нами, превышают классический предел Дюлонга–Пти  $3R_s$ , где  $R$  — универсальная

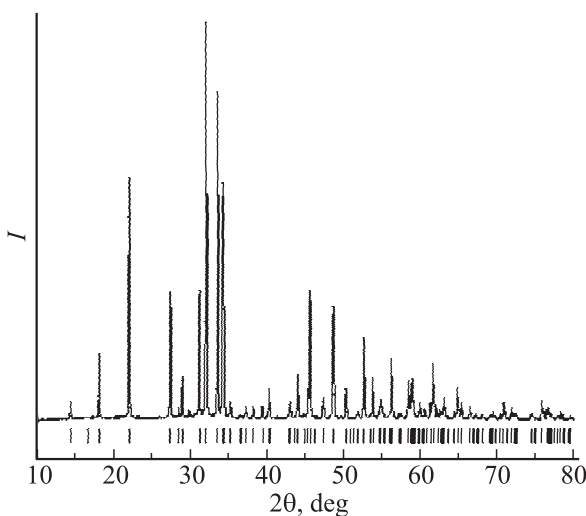
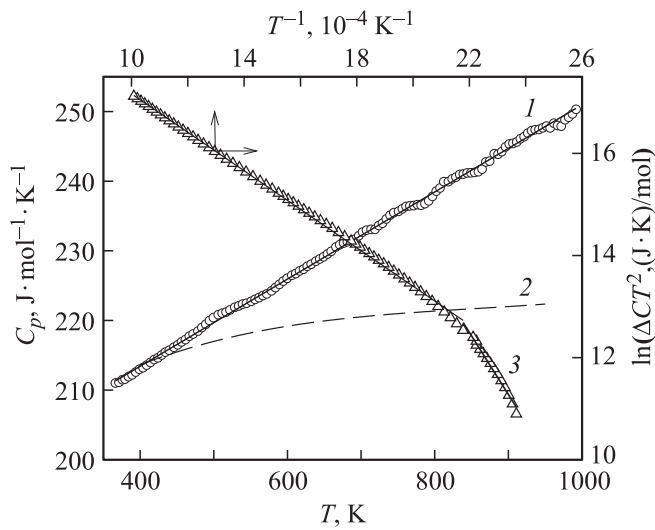


Рис. 1. Дифрактограмма  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  при комнатной температуре.



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . 1 — экспериментальные данные, 2 — расчет по модели Дебая, 3 — аппроксимация избыточной теплоемкости функцией Эйнштейна при  $T \ll \Theta_E$ .

газовая постоянная,  $s$  — число атомов в формульной единице  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  ( $s = 9$ ).

Значение характеристической температуры Дебая, полученное нами на основании величин  $C_p$ , для  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  равно  $\Theta_D = 400$  К. Теплоемкость  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  в интервале температур 2–30 К исследована авторами работы [7]. Для этого соединения ими приведено значение  $\Theta_D = 355$  К. С использованием найденного нами значения  $\Theta_D$  в предположении, что в первом приближении  $C_p$  и  $C_V$  для  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  не сильно различаются, проведен расчет теплоемкости в модели Дебая [10]. Установлено, что начиная с температуры  $\sim 450$  К наблюдается различие рассчитанных и экспериментальных значений  $C_p$  (рис. 2), причем с ростом температуры это различие увеличивается. Авторы работы [11] считают,

Сглаженные значения  $C_p$  и термодинамические свойства  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$

$T, \text{K}$	$C_p, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$H_T^0 - H_{366}^0, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_T^0 - S_{366}^0, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
366	211.3	—	—
400	213.4	7.22	18.86
450	216.6	17.97	44.18
500	219.7	28.88	67.16
550	222.8	39.94	88.25
600	226.0	51.16	107.8
650	229.1	62.54	126.0
700	232.2	74.07	143.1
750	235.3	85.76	159.2
800	238.5	97.60	174.5
850	241.6	109.6	189.0
900	244.7	121.8	202.9
950	247.9	134.1	216.3

что избыточную теплоемкость в подобном случае можно представить в виде следующего соотношения:

$$\Delta C = R \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \exp \left( -\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (2)$$

где  $\Theta_E$  — характеристическая температура Эйнштейна. Представление полученных данных в координатах  $\ln(\Delta C T^2) - T^{-1}$  дает прямую линию с изломом при  $\sim 450$  К со значениями коэффициентов корреляции, равными 0.9987 и 0.9819 для высоко- и низкотемпературного интервалов соответственно (рис. 2). Следует отметить, что температура излома соответствует температуре, при которой экспериментальные и рассчитанные по модели Дебая значения  $C_p$  начинают различаться. Для системы  $\text{CuO}-\text{Lu}_2\text{O}_3$  значения удельной теплоемкости закономерно увеличиваются в ряду  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ( $0.27 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )  $\rightarrow$   $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  ( $0.37 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )  $\rightarrow$   $\text{CuO}$  ( $0.53 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Значения  $C_p^0$  для  $\text{CuO}$  и  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  взяты из работы [12].

Обращает на себя внимание то, что среди соединений типа  $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  именно  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  имеет минимальное значение  $C_p^0$  ( $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ):  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  — 0.37;  $\text{Tm}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  — 0.39;  $\text{Er}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  — 0.39;  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  — 0.43;  $\text{Dy}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  — 0.40;  $\text{Tb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  — 0.40. Следует отметить, что значение ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Å}$ ) увеличивается от Lu до Tb [5]. В то же время из общей зависимости выпадают только данные для  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Заметим, что „глобальный индекс нестабильности“ (ГИ), определяемый соотношением [4]

$$\text{ГИ} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left\{ \left( \sum_j s_{ij} - v_i \right)^2 \right\}}{N}}, \quad (3)$$

увеличивается в том же порядке, причем корреляция между ГИ и ионным радиусом  $\text{Ln}^{3+}$  по данным [4,5] близка к линейной. В уравнении (3) величина  $s_{ij}$  определяется на основании эмпирического выражения, которое связывает  $s_{ij}$  и длину связи  $R_{ij}$  ( $\text{Å}$ ) между ионами  $i$  и  $j$

$$s_{ij} = \exp[(R_0 - R_{ij})/0.37], \quad (4)$$

где  $R_0$  — является характеристикой типа связи. Величина  $v_i = \sum_j s_{ij}$  для идеальных кристаллов, а  $N$  — число ионов данного типа в структуре. Высокое значение ГИ подразумевает искажение кристаллической структуры с большим отклонением от правила суммы валентностей (сумма валентных связей вокруг каждого иона должна быть равна его формальной валентности) [5]. Самое высокое значение ГИ имеет соединение  $\text{Tb}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , а самое низкое —  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . По данным [5] низкие значения этого индекса указывают на более высокую стабильность, а более высокие значения свидетельствуют о больших напряжениях в структуре.

#### 4. Заключение

Исследовано влияние температуры на теплоемкость  $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Показано, что теория Дебая не описывает

экспериментальные значения теплоемкости во всем исследованном интервале температур.

## Список литературы

- [1] 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).
- [2] В.П. Плахтий, М. Бонна, И.В. Голосовский, Б.В. Милль, Е. Рудо, Э.И. Федорова. *Письма в ЖЭТФ* **51**, it12, 637 (1990).
- [3] М. Баран, Р.З. Левитин, Б.В. Милль, Р. Шимчак. *ЖЭТФ* **109**, 3, 961 (1996).
- [4] J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvija. *J. Solid State Chem.* **115**, 324 (1995).
- [5] K.P. Jayadevan, K.T. Jacob. *High Temp. Mater. Proc.* **19**, 6, 389 (2000).
- [6] V.V. Moshchalkov, N.A. Samarin, Y. Ziobkova, B.V. Mill. *Physica B.* **163**, 237 (1990).
- [7] V.V. Moshchalkov, N.A. Samarin, I.O. Grishchenko, B.V. Mill, Y. Zoubkova. *J. Magn. Magn. Mater.* **90–91**, 533 (1990).
- [8] П.А. Арсеньев, Л.М. Ковба, Ч.С. Багдасаров, Б.Ф. Джуринский, А.В. Потемкин, 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.
- [9] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, В.С. Биронт. *ФТТ* **52**, 7, 1274 (2010).
- [10] С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. *Термохимия*. Изд-во МГУ, М. (1966). Ч. II. 434 с.
- [11] А.Ф. Прекул, В.А. Казанцев, Н.И. Щеголихина, Р.И. Гуляева, К. Edagawa. *ФТТ* **50**, 11, 1933 (2008).
- [12] J. Leitner, D. Sedmidubsky, P. Chuchvalec. *Ceramics — Silikaty* **46**, 1, 29 (2002).