

Теплоемкость купратов Ln_2CuO_4 ($Ln = La-Gd$)

© Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, В.М. Денисов

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

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 марта 2014 г.)

Проанализирована связь теплоемкости купратов легких лантаноидов с особенностями их структуры. Показано, что значения удельной теплоемкости оксидов La-Gd и их купратов закономерно изменяются в зависимости от радиуса иона Ln^{3+} в пределах первой и второй тетрад (La-Nd, Pm-Gd).

1. Введение

В течение длительного времени не ослабевает интерес исследователей к купратам лантаноидов. Ввиду большого количества редкоземельных элементов (РЗЭ) экспериментально подобрать условия синтеза таких купратов довольно сложно. Положение осложняется тем, что в системах Ln_2O_3-CuO ($Ln = La-Lu$) образуются разные соединения: Ln_2CuO_4 (La-Gd), $Ln_2Cu_2O_5$ (Gd-Lu) [1]. Замена одного РЗЭ на другой в таких купратах приводит к образованию твердых растворов. Для оптимизации условий получения таких соединений необходимо изучение их физико-химических свойств. При этом нужно иметь в виду, что методы термодинамики позволяют определить условия синтеза соединений заранее заданного состава. В то же время для термодинамического изучения возможностей синтеза различных веществ необходимо наличие баз термодинамических данных, которые часто для новых материалов отсутствуют. Известно, что сведения о теплоемкости и других термодинамических свойствах подобных фаз позволяют проводить термодинамические расчеты для оптимизации процессов их синтеза. В работе [2] отмечено, что для сложных купратных систем остро ощущается недостаток подобных экспериментальных данных, которые позволили бы рассчитать фазовые диаграммы. При этом нужно принимать во внимание как характер плавления подобных соединений, так и сложность получения монокристаллов.

При анализе свойств РЗЭ и их соединений принимают во внимание существование тетрад-эффекта, выделяя при этом четыре группы РЗЭ: La-Nd, Pm-Gd, Gd-No, Er-Lu [3]. Так как оксиды легких РЗЭ образуют с CuO соединения типа La_2CuO_4 , рассмотрим для этих соединений только первую (La-Nd) и вторую (Pm-Gd) тетрады. Поскольку теплоемкость является характеристикой вещества, связанной с особенностями его состава и структуры, целью настоящей работы является получение данных по теплоемкости купратов Ln_2CuO_4 ($Ln = La-Gd$).

2. Эксперимент

В настоящее время сведения о высокотемпературной теплоемкости соединений Ln_2CuO_4 имеются только для

La_2CuO_4 [4], Sm_2CuO_4 [5] и Gd_2CuO_4 [6]. С учетом этого нами экспериментально определено влияние температуры на теплоемкость Nd_2CuO_4 (362–962 К) и Eu_2CuO_4 (362–878 К). Значения удельной теплоемкости при 298 К для Ce_2CuO_4 , Pr_2CuO_4 и Pm_2CuO_4 рассчитаны аддитивным методом Неймана–Коппа [7]

$$C_p^0(Ln_2CuO_4) = \frac{1}{2} C_p^0(Ln_2O_3) + \frac{1}{2} C_p^0(CuO). \quad (1)$$

Необходимые для расчета по уравнению (1) значения $C_p^0(Ln_2O_3)$ и $C_p^0(CuO)$ взяты из работ [8,9] и [9,10] соответственно.

Поскольку соединения Ln_2CuO_4 имеют инконгруэнтный характер плавления [11–13], образцы Nd_2CuO_4 (Eu_2CuO_4) получены нами методом твердофазной реакции спекания оксидов Nd_2O_3 (Eu_2O_3) и CuO. Предварительно исходные оксиды прокаливали на воздухе при 1173 К в течение 3 h. После перемешивания стехиометрической смеси в агатовой ступке и последующего прессования таблетки отжигались на воздухе при 1273 К в течение 45 h (Nd_2CuO_4) и 35 h (Eu_2CuO_4). Через каждые 5 h полученный продукт перетирался и снова прессовался. Контроль полученных образцов проводился с использованием рентгенофазового анализа на приборе X'Pert Pro фирмы Panalytical (Нидерланды). Сравнение полученных нами параметров кристаллической решетки для Nd_2CuO_4 и Eu_2CuO_4 с данными других авторов представлено в табл. 1. Можно заключить, что в целом данные согласуются между собой.

Измерение теплоемкости Nd_2CuO_4 и Eu_2CuO_4 проводилось в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). В целом методика экспериментов подобна описанной в [24]. Дифференциально-термический анализ показал, что Nd_2CuO_4 и Eu_2CuO_4 в инертной атмосфере при высоких температурах начинают терять кислород. Поэтому верхний предел измерения теплоемкости указанных соединений был на 50–75 К ниже этих температур.

В работе использовались CuO (99.9995%, Alfa Aesar GmbH & Co, Germany), Nd_2O_3 и Eu_2O_3 (осч).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показано влияние температуры на молярную теплоемкость Nd_2CuO_4 . Можно отметить, что зависи-

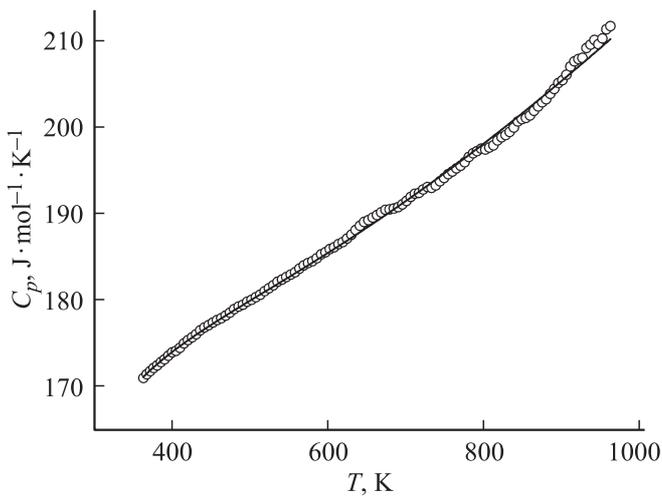


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости Nd_2CuO_4 . Точки — экспериментальные данные, линия — аппроксимирующая кривая.

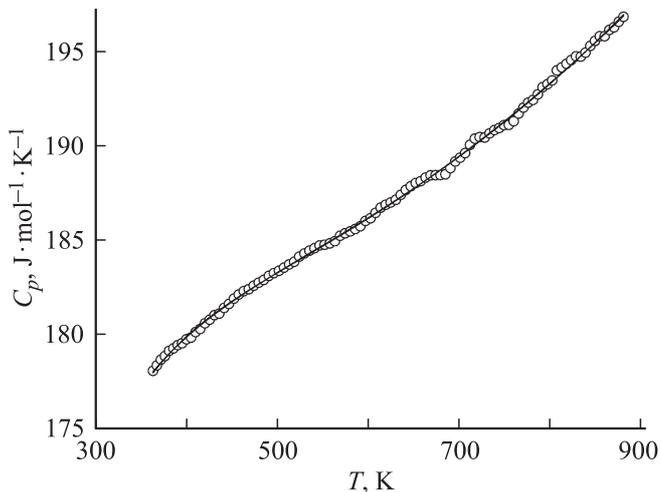


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости Eu_2CuO_4 : Точки — экспериментальные данные, линия — аппроксимирующая кривая.

мость $C_p = f(T)$, как и для купрата Sm_2CuO_4 [5], не имеет экстремумов (для La_2CuO_4 [4] и Gd_2CuO_4 [6] подобные зависимости характеризуются наличием четких экстремумов, связанных с фазовыми переходами из высокотемпературной тетрагональной фазы в низкотемпературную орторомбическую [14]).

Зависимость $C_p = f(T)$ в исследованном интервале температур может быть описана уравнением [25]

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + gT^{-0.5}, \quad (2)$$

которое лучше, чем классическое уравнение Майера–Келли [26]

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

описывает температурную зависимость теплоемкости Nd_2CuO_4 . Для данного купрата уравнение (2) в области

исследованных температур имеет следующий вид (в единицах $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$):

$$C_p = 3.09 \cdot 10^{-8} + 0.12T - 45.34 \cdot 10^5 T^{-2} + 3.09 \cdot 10^3 T^{-0.5}. \quad (4)$$

Уравнение (4) получено при обработке экспериментальных данных с помощью программного инструмента Systat Sigma Plot 12. Установлено, что значение коэффициента корреляции равно 0.9988, а максимальное отклонение экспериментальных результатов от аппроксимирующей кривой, описываемой уравнением (4), не превышало 0.6%.

По известным термодинамическим уравнениям с использованием соотношения (2) рассчитаны изменения энтальпии $H^0(T) - H^0(362 \text{ K})$ и энтропии $S^0(T) - S^0(362 \text{ K})$. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки Nd_2CuO_4 и Eu_2CuO_4

a , Å	b , Å	Литературная ссылка
Nd_2CuO_4		
3.944(1)	12.147(2)	[14]
3.94	12.17	[15]
3.945	12.171	[16]
3.93(9)	12.12(3)	[17]
3.946	12.168	[18]
3.942	12.15	[19]
3.9414(1)	12.1626(1)	[20]
3.9429(3)	12.1554(2)	Наши данные
Eu_2CuO_4		
3.897(3)	11.905(2)	[14]
3.902(2)	11.8948(5)	[21]
3.9084(2)	11.9093(2)	[21]
3.89	11.89	[22]
3.901	11.89	[23]
3.9011(2)	11.9029(3)	Наши данные

Таблица 2. Термодинамические свойства Nd_2CuO_4

T , K	C_p , $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$H^0(T) - H^0(362 \text{ K})$, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^0(T) - S^0(362 \text{ K})$, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
362	171.2	—	—
400	174.1	6.56	17.24
450	177.3	15.35	37.94
500	180.1	24.29	56.76
550	182.8	33.34	74.05
600	185.6	42.57	90.07
650	188.5	51.92	105.0
700	191.6	61.42	119.1
750	194.8	71.08	132.5
800	198.3	80.91	145.1
850	201.8	90.91	157.3
900	205.5	101.1	168.9
950	209.4	111.5	180.1

Таблица 3. Термодинамические свойства Eu_2CuO_4

T, K	$C_p, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$H^0(T) - H^0(362 K), kJ \cdot mol^{-1}$	$S^0(T) - S^0(362 K), J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
362	177.9	—	—
400	179.9	6.80	17.87
450	181.8	15.85	39.17
500	183.3	24.74	58.40
550	184.7	34.17	75.94
600	186.2	43.45	92.07
650	187.8	52.79	107.0
700	189.5	62.23	121.0
750	191.4	71.75	134.2
800	193.4	81.36	146.6
850	195.5	91.09	158.4

Влияние температуры на молярную теплоемкость Eu_2CuO_4 показано на рис. 2. Зависимость $C_p = f(T)$ для этого соединения может быть описана уравнением (2), которое в данном случае имеет следующий вид:

$$C_p = 24.31 + 89.70 \cdot 10^3 T - 44.27 \cdot 10^5 T^{-2} + 2.95 \cdot 10^3 T^{-0.5}. \quad (5)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (5) равен 0.9996, а максимальное отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей кривой не превышало 0.16%. Это позволяет определить $H^0(T) - H^0(362 K)$ и $S^0(T) - S^0(362 K)$. Результаты расчета приведены в табл. 3.

В ряде работ [27,28] установлена корреляция между термодинамическими свойствами купратов $Ln_2Cu_2O_5$ ($Ln = Tb-Lu$) и ионным радиусом r^{3+} соответствующего лантаноида. На рис. 3 показано изменение стандартной

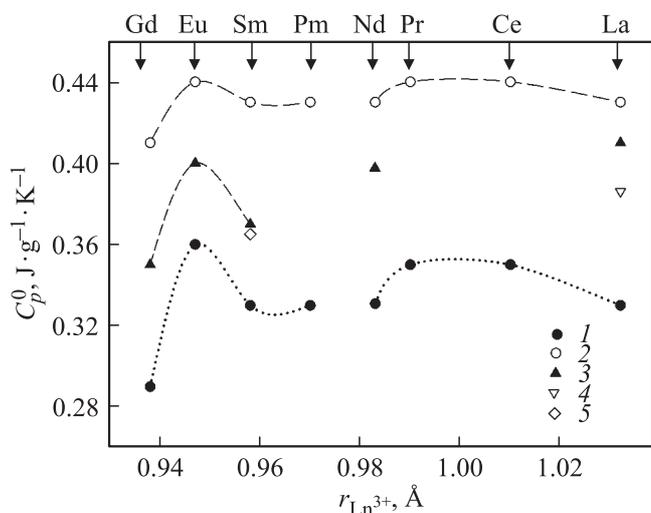


Рис. 3. Изменение стандартной теплоемкости соединений Ln_2O_3 (1) и Ln_2CuO_4 (2–5) в зависимости от радиуса иона Ln^{3+} . 2 — расчет по уравнению (1), 3 — эксперимент, 4 — данные [31], 5 — [32].

теплоемкости C_p^0 оксидов Ln_2O_3 и соединений Ln_2CuO_4 в зависимости от радиуса иона r^{3+} в пределах первой и второй тетрад. На основании приведенных данных можно заключить, что зависимости $C_p^0(Ln_2O_3) = f(r^{3+})$ и $C_p^0(Ln_2CuO_4) = f(r^{3+})$ имеют подобный вид. Согласно [14], при комнатной температуре в кристаллах Ln_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. В этих кристаллах особую роль играет взаимодействие $Cu^{2+} - Ln^{3+}$. При этом чем больше ионный радиус r^{3+} , тем большую роль при формировании структуры кристаллов играют вибранные ян-теллеровские взаимодействия ионов меди [14]. Значения соответствующих радиусов ионов r^{3+} взяты из работы [29].

Из рис. 3 видно, что в начале первой и в конце второй тетрад находятся соединения La_2CuO_4 и Gd_2CuO_4 , которые имеют фазовые переходы из высокотемпературной тетрагональной в низкотемпературную ромбическую фазу. Кристаллы Ln_2CuO_4 ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$) при всех температурах обладают структурой T' -типа (пространственная группа $I4/mmm$) [14]. По данным [18] La_2CuO_4 имеет структуру T -типа, а купраты Pr, Nd, Sm, Eu и Gd — T' -типа.

Обращает на себя внимание тот факт, что значения C_p^0 , рассчитанные по уравнению (1), имеют более высокие значения по сравнению с экспериментальными величинами (рис. 3). Это подтверждает данные [4] о том, что аддитивное правило Неймана-Коппа обычно дает по сравнению с экспериментальными величинами завышенные значения C_p^0 .

Такие отклонения от аддитивности отражают изменения в частотах колебаний атомов в сложном оксидном соединении по сравнению с простыми оксидами [30].

На рис. 3 приведены также данные других авторов для соединений La_2CuO_4 [31] и Sm_2CuO_4 [32]. Можно заключить, что в целом эти данные согласуются с нашими результатами.

4. Заключение

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована температурная зависимость теплоемкости Nd_2CuO_4 и Eu_2CuO_4 . Установлено, что имеется подобие в зависимости удельной теплоемкости от ионного радиуса в пределах первой и второй тетрад как для оксидов редкоземельных металлов, так и для купратов Ln_2CuO_4 .

Список литературы

- [1] П.А. Арсентьев, Л.М. Ковба, Х.С. Багдасаров, Б.Ф. Джуринский, 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.

- [2] Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудим. Успехи химии **69**, 1, 3 (2000).
- [3] Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Неорганическая химия. Химия элементов. Химия, М. (2001). Кн. 1. 472 с.
- [4] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, С.Д. Кирик. ФТТ **55**, 7, 1285 (2013).
- [5] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, С.Д. Кирик. ФТТ **55**, 10, 1908 (2013).
- [6] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, С.Д. Кирик, С.А. Истомина. ФТТ **55**, 10, 1918 (2013).
- [7] Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. УрО РАН, Екатеринбург (1977). 228 с.
- [8] С.П. Гордиенко, Б.В. Феночка, Г.Ш. Виксман. Термодинамика соединений лантаноидов. Наук. думка, Киев (1979). 376 с.
- [9] J. Leitner, D. Sedmidubský, P. Chuchvalec. *Ceramics — Silikaty* **46**, 1, 29 (2002).
- [10] J. Leitner, D. Sedmidubský, B. Doušová, A. Strejce, M. Nevřiva. *Thermochim. Acta* **348**, 49 (2000).
- [11] H. Takeda, M. Okuno, M. Ohgaki, K. Yamashita, M. Matsumoto. *J. Mater. Res.* **15**, 9, 1905 (2000).
- [12] C. Sekar, T. Watanabe, A. Matsuda. *J. Cryst. Growth* **212**, 142 (2000).
- [13] Л.Н. Демьянец. УФН **161**, 1, 71 (1991).
- [14] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, А.А. Левин, Ю.Ф. Шепелев, Ю.И. Смолин. ФТТ **44**, 11, 2035 (2002).
- [15] S. Yamanaka, H. Kobayashi, K. Kurosaki. *J. Alloys Comp.* **349**, 321, (2003).
- [16] H. Müller-Buschbaum, W. Wollschläger. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 76 (1975).
- [17] L.S. Jia, X.L. Yan, X.L. Chen. *J. Cryst. Growth* **254**, 437 (2003).
- [18] M. Chaudhri, K.V. Modi, K.M. Jadhav, G.K. Bichile. *Pramana — J. Phys.* **48**, 4, 883 (1997).
- [19] И.С. Шаплыгин, Б.Г. Кахан, В.Б. Лазарев. ЖНХ **24**, 6, 1478 (1979).
- [20] M.S. Kaluzhskikh, S.M. Kazakov, G.N. Mazo, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, A.X. Gippius, Yu. Fedotov, S.I. Bredikhin, Yi. Liu, G. Svensson, Z. Shen. *J. Solid State Chem.* **184**, 698 (2011).
- [21] A.D. Alvarenga, D. Rao, J.A. Sanjurjo, E. Granado, I. Torriani, C. Rettori. *Phys. Rev. B* **53**, 2, 837 (1996).
- [22] А.В. Бабанский, Е.И. Головенчиц, Н.В. Морозов, В.А. Санина, Л.М. Сапожникова. ФТТ **34**, 1, 60 (1992).
- [23] K.T. Jacob, K.P. Jayadevan. *J. Phase Equilibria Diff.* **25**, 2, 125 (2004).
- [24] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. ФТТ **52**, 7, 1274 (2010).
- [25] T.J.V. Holland, R. Powell. *J. Metamorph. Geol.* **8**, 89 (1990).
- [26] C.G. Maier, K.K. Kelley. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 8, 3243 (1932).
- [27] K.T. Jacob, T. Mathews, J.P. Hajra. *High Temp. Mater. Proc.* **12**, 4, 251 (1993).
- [28] K.P. Jayadevan, K.T. Jacob. *High Temp. Mater. Proc.* **19**, 6, 389 (2000).
- [29] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [30] Л.А. Резницкий. Калориметрия твердого тела. Изд-во МГУ, М. (1981). 184 с.
- [31] K. Sun, J.H. Cho, F.C. Chou, W.C. Lee, L.L. Miller, D.C. Johnston. *Phys. Rev. B* **43**, 1, 239 (1991).
- [32] H. Holubar, G. Schaudy, N. Pillmayr, G. Hilscher, M. Divis, V. Nekvasil. *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107**, 479 (1992).