

# Теплоемкость редкоземельных купратов, ортованадатов и алюмо-, галло- и феррогранатов

© Л.Т. Денисова<sup>1</sup>, Ю.Ф. Каргин<sup>2</sup>, В.М. Денисов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 января 2015 г.)

Проанализирована связь удельной теплоемкости редкоземельных купратов, ортованадатов и гранатов с радиусом иона  $R^{3+}$ . Показано, что значения  $C_p^0$  закономерно изменяются в зависимости от радиуса  $R^{3+}$  в пределах соответствующих тетрад (La–Nd, Pm–Gd, Gd–Ho, Er–Lu).

Работа осуществлялась при частичной финансовой поддержке исследований, выполняемых в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ Сибирскому федеральному университету на выполнение НИР.

## 1. Введение

В последнее время не ослабевают интерес к сложным оксидным соединениям на основе редкоземельных элементов (РЗЭ). Купраты РЗЭ активно исследуются прежде всего как объекты ВТСП-соединений [1–4], катодные материалы [5–7] и катализаторы [8–10]. Ортованадаты РЗЭ используются в качестве активных сред лазеров с диодной накачкой [11,12]. На основе таких ванадатов, содержащих лазант-ионы  $Nd^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ , созданы само-ВКР-лазеры (ВКР — вынужденное комбинационное рассеяние), в которых кристаллы одновременно выполняют роль генератора стимулированного излучения (СИ) и  $\chi^{(3)}$ -нелинейного преобразователя возбужденного СИ в сдвинутое по частоте стоксовое лазерное излучение [12]. Материалы на основе редкоземельных алюмо-, галло- и феррогранатов применяются в качестве лазерных кристаллов, элементов магнитных и магнитооптических устройств [13].

Несмотря на такое внимание к подобным соединениям, многие их свойства изучены недостаточно. При этом нужно принять во внимание тот факт, что измерения теплоемкости — один из путей определения теплофизических и термодинамических свойств синтезируемых твердофазных материалов [14]. При анализе свойств РЗЭ и их соединений учитывают существование тетрад-эффекта, выделяя четыре группы: La–Nd, Pm–Gd, Gd–Ho, Er–Lu [15].

Целью настоящей работы является получение данных по теплоемкости соединений на основе РЗЭ и выявление закономерностей изменения их удельной теплоемкости в зависимости от ионного радиуса  $R^{3+}$ .

## 2. Эксперимент

Измерение теплоемкости купратов и ванадатов РЗЭ проводилось методом дифференциальной сканирующей

калориметрии на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Использовались специальные держатели для измерения теплоемкости. Методика измерения теплоемкости подобна описанной в [16]. Значения удельной теплоемкости на основе оксидов РЗЭ рассчитывались аддитивным методом Неймана–Коппа [17]

$$C_{p298}^0(j) = \sum_i m_i C_{p298}^0(i), \quad (1)$$

где  $C_{p298}^0(j)$  — удельная теплоемкость сложного оксидного соединения,  $C_{p298}^0(i)$  — удельная теплоемкость  $i$ -го простого оксида,  $m_i$  — мольная доля соответствующего простого оксида. Так, например, для купратов состава  $R_2CuO_4$  уравнение (1) имеет следующий вид:

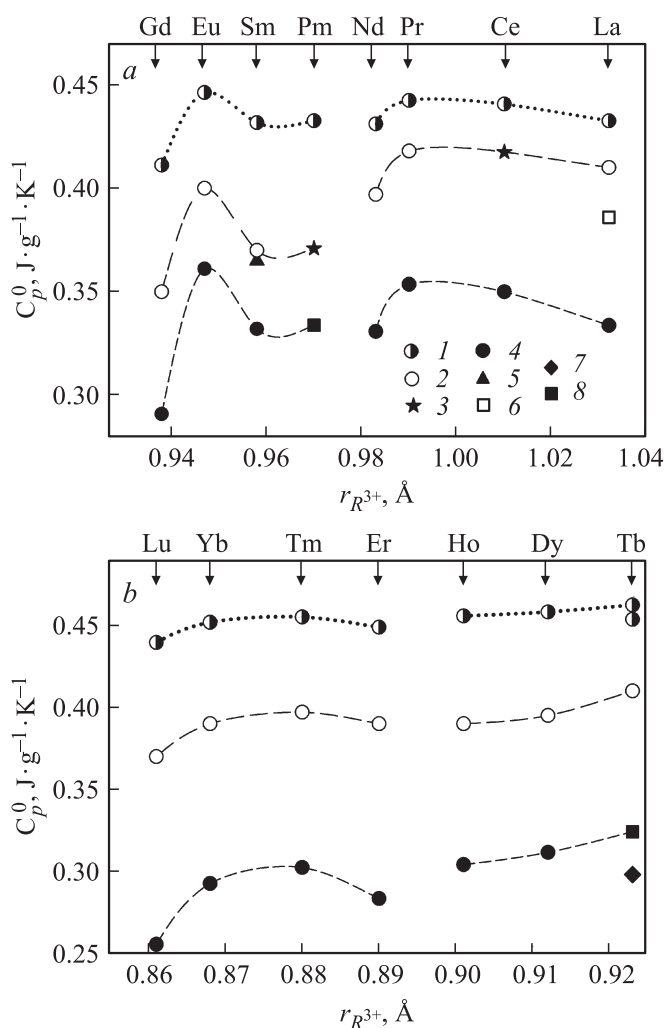
$$C_p^0(R_2CuO_4) = \frac{1}{2} C_p^0(R_2O_3) + \frac{1}{2} C_p^0(CuO). \quad (2)$$

Необходимые для расчета по уравнению (2) значения удельной теплоемкости  $C_p^0$  оксидов РЗЭ  $R_2O_3$  и оксида меди CuO взяты из литературы (для каждого конкретного случая будут указаны далее).

Соединения купратов РЗЭ ( $R_2CuO_4$  и  $R_2Cu_2O_5$ ) и ортованадатов ( $RVO_4$ ) получали методом твердофазного синтеза из исходных компонентов  $R_2O_3 + CuO$  и  $R_2O_3 + V_2O_5$ . Контроль полученных образцов проводился с помощью рентгенофазового анализа (X'Pert Pro фирмы PANalytical) с использованием излучения  $CuK\alpha$ . Кристаллическая структура образцов при комнатной температуре имела параметры, совпадающие с данными других авторов.

## 3. Результаты и их обсуждение

Купраты редкоземельных элементов образуют два класса соединений: легкие РЗЭ соединения типа  $R_2CuO_4$



**Рис. 1.** Изменение удельной теплоемкости соединений  $R_2CuO_4$  (a) и  $R_2Cu_2O_5$  (b) в зависимости от радиуса иона  $R^{3+}$ . 1 — расчет по уравнению (1), 2 — наши данные, 3 — оценка, 4 — данные [17], 5 — [19], 6 — [20], 7 — [21], 8 — [22] (здесь и далее верхний ряд кривых — расчет по формуле Неймана–Коппа, средний ряд — экспериментальные данные, нижний ряд — данные по теплоемкости оксидов  $R_2O_3$ ,  $T = 298$  К).

( $R = La-Gd$ ) и тяжелые  $R_2Cu_2O_5$  ( $R = Tb-Lu$ ) [18]. Поэтому первые соединения относятся к первой и второй, а вторые — к третьей и четвертой тетрадам.

На рис. 1 показано изменение удельной теплоемкости  $C_p^0$  оксидов  $R_2O_3$  и соединений  $R_2CuO_4$  и  $R_2Cu_2O_5$  в зависимости от радиуса иона  $R^{3+}$  в пределах соответствующих тетрад при  $T = 298$  К. Из этих данных следует, что зависимости  $C_p^0$  от радиуса иона  $R^{3+}$  для  $R_2O_3$  и  $R_2CuO_4$ , а также для  $R_2O_3$  и  $R_2Cu_2O_5$  имеют подобный вид. Такие же данные приведены для этих систем в работах [23,24] соответственно. Приведенные в [23] результаты дополнены нашими экспериментальными данными для соединения  $Pr_2CuO_4$ . Зависимость молярной теплоемкости  $C_p = f(T)$  для  $Pr_2CuO_4$  в области 364–1064 К может быть описана уравнением

Хааса–Фишера [25]

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^{-0.5} + eT^2, \quad (3)$$

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

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (4)$$

а также другие известные уравнения для описания температурной зависимости теплоемкости [27], описывает экспериментальные данные по теплоемкости  $C_p = f(T)$  для  $Pr_2CuO_4$ . Для этого соединения уравнение (3) имеет следующий вид:

$$C_p = 6.59 \cdot 10^{-8} + 0.54 \cdot 10^{-3}T - 76.16 \cdot 10^5 T^{-2} + 41.98 \cdot 10^2 T^{-0.5} + 2.96 \cdot 10^{-5} T^2. \quad (5)$$

Значение коэффициента корреляции для уравнения (5) равно 0.994(7).

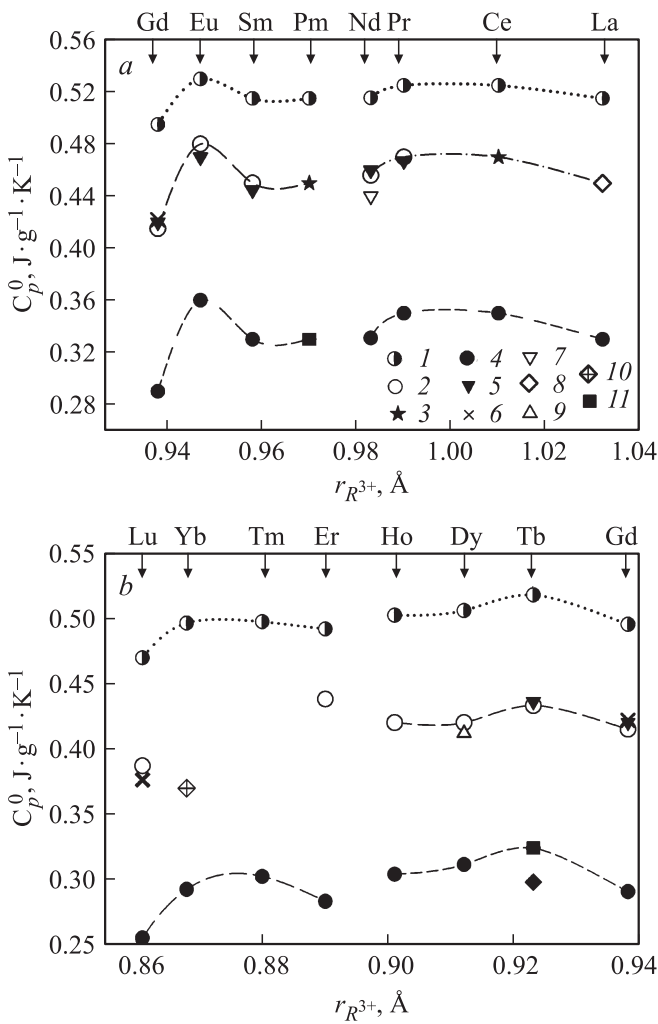
Наличие экспериментальных данных для  $Pr_2CuO_4$  позволило оценить значение  $C_p^0$  для  $Ce_2CuO_4$  (рис. 1, a). В предположении, что зависимости  $C_p^0$  от ионного радиуса  $R^{3+}$  для  $R_2O_3$  и  $R_2CuO_4$  подобны, проведена оценка значения  $C_p^0$  для  $Pm_2CuO_4$ . Эти данные также приведены на рис. 1, a.

Значения, необходимые для расчета  $C_p^0$  по уравнению Неймана–Коппа, для  $R_2O_3$  заимствованы из работы [17] (для  $Tb_2O_3$  приведены также данные [21]), для  $CuO$  — из [17,28]. Значения соответствующих радиусов  $R^{3+}$  взяты из работы [29].

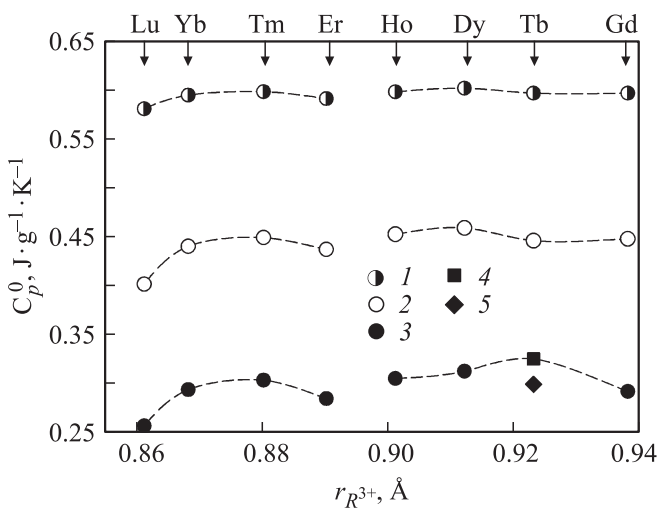
Для соединений  $R_2Cu_2O_5$  на рис. 1 добавлены данные о  $C_p^0$  для  $Tb_2O_3$  и значения, рассчитанные по уравнению Неймана–Коппа.

Отметим, что в зависимости от ионного радиуса редкоземельного катиона купраты  $R_2CuO_4$  кристаллизуются с различными типами структур [30–32]. Соединение  $La_2CuO_4$  с большим катионом  $La^{3+}$  кристаллизуется со структурой типа  $K_2NiF_4$  (так называемая  $T$ -фаза), тогда как другие купраты с меньшими катионами  $R^{3+}$  имеют структуру типа  $Nd_2CuO_4$  ( $T'$ -фаза). В  $La_2CuO_4$  и  $Gd_2CuO_4$  имеются структурные фазовые переходы из высокотемпературной тетрагональной фазы в низкотемпературную орторомбическую фазу. Несмотря на различие структур  $R_2CuO_4$ , общая зависимость  $C_p^0$  от радиуса иона  $R^{3+}$  для них сохраняется (рис. 1, a).

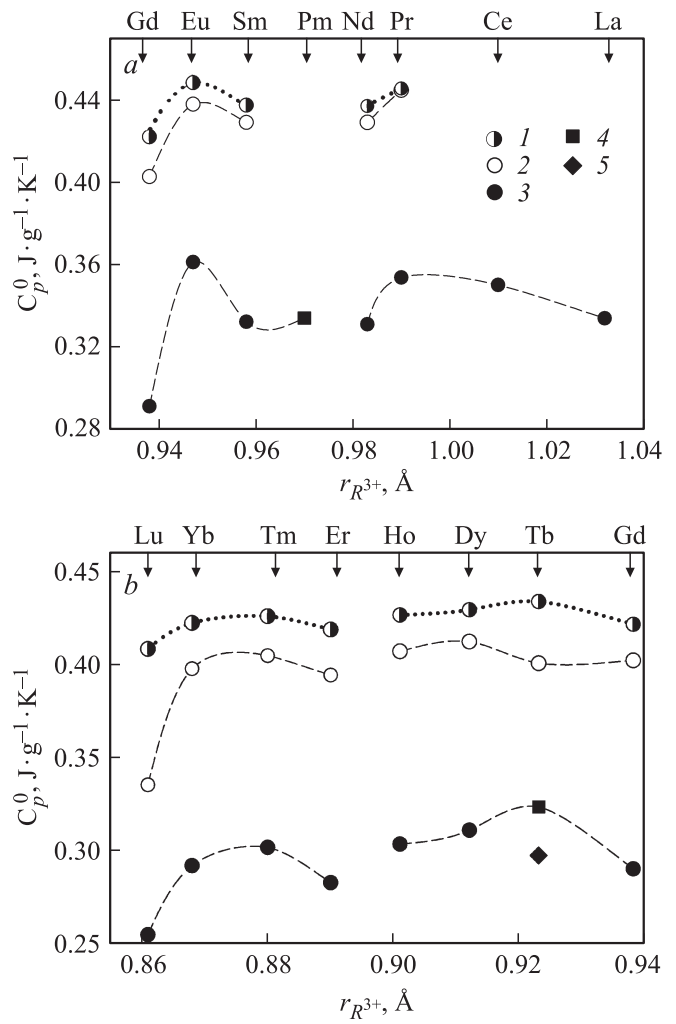
Соединения  $R_2Cu_2O_5$  (так называемые „голубые фазы“ [33]) кристаллизуются в орторомбической пространственной группе  $Pna2_1$  [18,33,34]. Заметим, что многие соединения  $R_2Cu_2O_5$  рассматривают в связи с ионным радиусом  $R^{3+}$  (параметры ячейки, объем элементарной ячейки, термодинамические свойства: энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) [33,34]. Несмотря на различие кристаллических структур  $R_2CuO_4$  и  $R_2Cu_2O_5$ , зависимости  $C_p^0$  от ионного радиуса  $R^{3+}$  имеют в пределах первой и второй, третьей и четвертой тетрад соответственно, близкий характер (рис. 1). Это позволяет



**Рис. 2.** Изменение удельной теплоемкости  $RVO_4$  первой и второй (a), третьей и четвертой (b) тетрады в зависимости от радиуса иона  $R^{3+}$ . 1–3 — то же, что на рис. 1, 4 — данные [17], 5 — [35], 6 — [36], 7 — [37], 8 — [38], 9 — [39], 10 — [40], 11 — [22].



**Рис. 3.** Изменение удельной теплоемкости гранатов  $R_3Al_5O_{12}$  в зависимости от радиуса иона  $R^{3+}$ . 1 — расчет по уравнению (1), 2 — данные [13], 3 — [17], 4 — [22], 5 — [21].

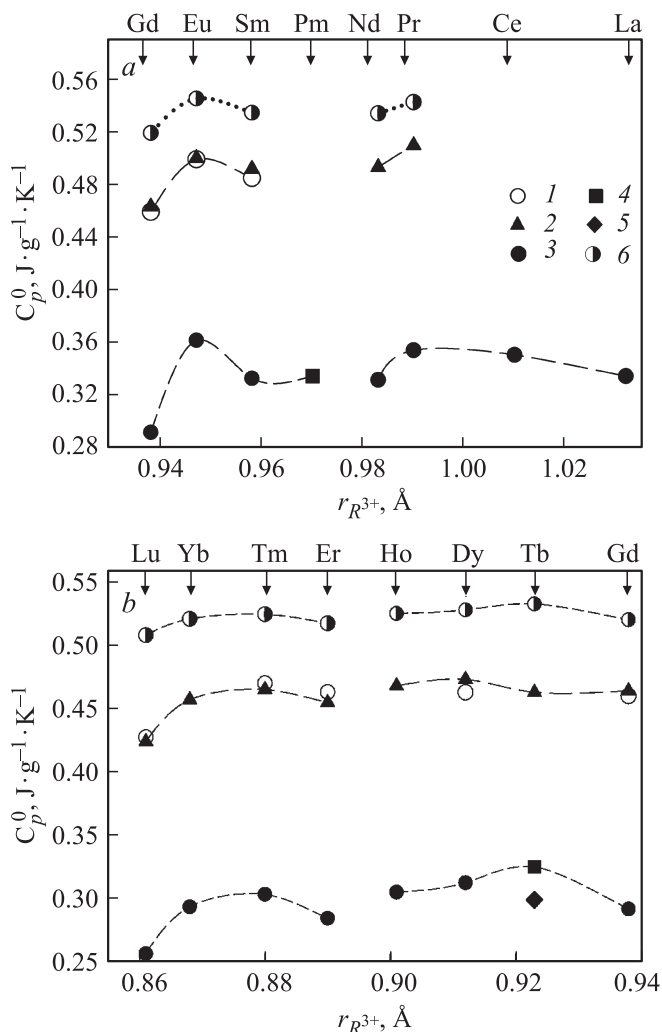


**Рис. 4.** Корреляция между значениями  $C_p^0$  и  $r_{R^{3+}}$  для гранатов  $R_3Ga_5O_{12}$ . a — первая и вторая тетрады, b — третья и четвертая тетрады РЗЭ. Обозначения те же, что на рис. 3.

предположить, что между значениями  $C_p^0$  и радиусом иона  $R^{3+}$  действительно имеется связь.

Для того чтобы установить, является ли это характерным свойством купратов РЗЭ или особенностью оксидных систем на основе РЗЭ, рассмотрим другие семейства: ортованадаты, алюмо-, галло- и феррогранаты редкоземельных элементов. На рис. 2–5 показано изменение удельной теплоемкости этих соединений в зависимости от радиуса иона  $R^{3+}$ . Из представленных данных следует, что во всех случаях кривые зависимостей  $C_p^0$  от радиуса иона  $R^{3+}$  для  $RVO_4$  и  $R_3M_5O_{12}$  подобны таковым для  $R_2O_3$ , а также аналогичным кривым для купратов РЗЭ (рис. 1).

На рис. 2 не приведены данные для  $LuVO_4$ , полученные в работе [41], так как они совпадают с результатами [36]. Кроме того, обращают на себя внимание результаты определения теплоемкости соединения  $YbVO_4$  [40]. Из рис. 2 видно, что они выпадают из общей зависимости  $C_p^0$  от радиуса иона  $R^{3+}$ . Можно отметить,



**Рис. 5.** Корреляция между значениями  $C_p^0$  и  $r_{R^{3+}}$  для гранатов  $R_3Fe_5O_{12}$ . *a* — первая и вторая тетрады, *b* — третья и четвертая тетрады РЗЭ. 1, 3 — [17], 2 — [13], 4 — [22], 5 — [21], 6 — расчет по уравнению (1).

что авторы [40] получили нетипичную зависимость  $C_p^0$  от температуры: в интервале 300–570 К  $C_p^0$  изменяется от 0.37 до 0.35 J/(g·K), т.е. практически не зависит от температуры. Достоверность этих результатов вызывает сомнение, и требуются повторные измерения. Заметим хорошее совпадение экспериментальных результатов, полученных разными авторами для других ортованадатов  $RVO_4$ .

На рис. 3 показаны результаты для гранатов  $R_3Al_5O_{12}$  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 [18,42]. Значения теплоемкости гранатов  $R_3Al_5O_{12}$  заимствованы из работы [13]. На основании рис. 3 можно заключить, что, несмотря на то что структура соединений  $R_3Al_5O_{12}$  отличается от таковой для купратов и ванадатов РЗЭ, зависимость  $C_p^0$  от радиуса иона  $R^{3+}$  для анализируемых гранатов также соблюдается. Подобная

корреляция между  $C_p^0$  и  $r_{R^{3+}}$  наблюдается и для других гранатов (рис. 4 и 5). Значения  $C_p^0$  для  $R_3Ga_5O_{12}$  и  $R_3Fe_5O_{12}$  взяты из работы [13].

Из рис. 1–5 следует, что экспериментальные значения  $C_p^0$  меньше, чем рассчитанные аддитивным методом Неймана–Коппа (только для  $R_2Ga_5O_{12}$  они близки между собой). Это подтверждает данные [43] 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 [44].

#### 4. Заключение

Установлено наличие корреляции между значениями  $C_p^0$  для соединений  $R_2CuO_4$ ,  $R_2Cu_2O_5$ ,  $RVO_4$ ,  $R_3M_5O_{12}$  ( $M = Al, Ga, Fe$ ) с радиусом иона  $R^{3+}$  в пределах соответствующих тетрад. Сделано предположение, что взаимодействие в этих соединениях определяется свойствами редкоземельных ионов.

#### Список литературы

- [1] Л.Н. Демьянец, УФН **161**, 1, 71 (1991).
- [2] M. Mukaida, M. Kusunoki, S. Ohshima. *Physica C* **357–360**, 1382 (2001).
- [3] T. Kenjo, S. Yajima. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 1329 (1973).
- [4] A.N. Maljuk, G.A. Emel'chenko, I.I. Zver'kova, A.V. Kosenko. *Supercond. Sci. Technol.* **7**, 596 (1994).
- [5] X.F. Ding, X. Kong, X. Wang, J.G. Jiang, C. Cui. *J. Alloys Comp.* **502**, 473 (2010).
- [6] H. Zhao, Q. Li, L.P. Sun. *Sci. China Chem.* **54**, 6, 898 (2011).
- [7] A.P. Khandale, S.S. Bhoga. *J. Solid State Electrochem.* **16**, 341 (2012).
- [8] T. Arakawa, S. Takeda, G. Adachi, J. Shiokawa. *Mater. Res. Bull.* **14**, 507 (1979).
- [9] C. Liu, Z. Zhao, X. Ye, Y. Wu. *Sci. China B* **40**, 5, 512 (1997).
- [10] S.D. Peter, E. Garbowski, V. Perrichon, M. Primet. *R.C. Chimie* **7**, 57 (2004).
- [11] Л.Т. Денисова, Ю.Ф. Каргин, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов. *Материаловедение* **8**, 18 (2014).
- [12] А.А. Каминский. *ДАН* **450**, 3, 279 (2013).
- [13] О.Ю. Гончаров, Ю.П. Воробьев. *ЖФХ* **73**, 1, 27 (1999).
- [14] Ю.К. Товбин, С.В. Титов, В.Н. Комаров. *ФТТ* **57**, 2, 342 (2015).
- [15] Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. *Неорганическая химия. Химия элементов. Химия, М.* (2001). Т. 1. 472 с.
- [16] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. *ФТТ* **52**, 7, 1274 (2010).
- [17] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubsky, A. Strejc, P. Abrman. *Thermochim. Acta* **395**, 27 (2003).
- [18] П.А. Арсеньев, Л.М. Ковба, Х.С. Багдасаров, Б.Ф. Джурицкий, 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.

- [19] H. Holubar, G. Schaudy, N. Pillmayr, G. Hilscher, M. Divis, V. Nekvasil. *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107**, 479 (1992).
- [20] K. Sun, J.H. Cho, F.C. Chou, W.C. Lee, L.L. Miller, D.C. Johnston. *Phys. Rev. B* **43**, 1, 239 (1991).
- [21] L.R. Morss, R.J.M. Konings. In: *Binary rare earth oxides* / Eds G. Adachi, N. Imanaka, Z.C. Kang. Kluwer Academic Publ., Netherlands (2004). P. 163.
- [22] С.П. Гордиенко, Б.Ф. Феночка, Г.Ш. Виксман. Термодинамика соединений лантаноидов. *Наук. думка, Киев* (1979). 376 с.
- [23] Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, В.М. Денисов. *ФТТ* **56**, 9, 1867 (2014).
- [24] Л.Г. Чумилина, Л.Т. Денисова, В.М. Денисов. *ФТТ* **56**, 7, 1436 (2014).
- [25] J.L., jr. Haas, J.R. Fisher. *Am. J. Sci.* **276**, 525 (1976).
- [26] C.G. Maier, K.K. Kelley. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 8, 3243 (1932).
- [27] К.В. Чудненко. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. *Гео, Новосибирск* (2010). 287 с.
- [28] J. Leitner, D. Sedmidubský, B. Doušova, A. Strejc, M. Nevřiva. *Thermochim. Acta* **348**, 49 (2000).
- [29] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **36**, 751 (1976).
- [30] M.S. Kaluzhskih, S.M. Kazakov, G.N. Mazo, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, A.A. Gippius, Yu. Fedotov, S.I. Bredikhin, Yi. Liu, G. Svensson, Z. Shen. *J. Solid State Chem.* **184**, 698 (2011).
- [31] M. Chaudhri, K.B. Modi, K.M. Jadhav, G.K. Bichile. *Pramana — J. Phys.* **48**, 4, 883 (1997).
- [32] M. Braden, W. Paulus, A. Gousson, P. Vigoureux, G. Heger, A. Gouhassov, P. Bourges, D. Petitgrand. *Europhys. Lett.* **25**, 8, 625 (1994).
- [33] J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal. *J. Solid State Chem.* **115**, 324 (1995).
- [34] K.P. Jayadevan, K.T. Jacob. *High Temp. Mater. Proc.* **19**, 6, 389 (2000).
- [35] Н.Н. Сирота, А.В. Новиков, В.В. Новикова, В.В. Новиков. *ЖФХ* **64**, 7, 1750 (1990).
- [36] К.С. Гавричев, М.А. Рюмин, А.В. Тюрин, В.М. Гуревич, А.Н. Комиссарова. *Неорган. материалы* **47**, 10, 1231 (2011).
- [37] M. Schmidt, R. Ramlau, W. Schnelle, H. Borrmann, E. Milke, M. Binnewies. *Z. Anorg. Alg. Chem.* **631**, 284 (2005).
- [38] А.В. Гавричев, М.А. Рюмин, А.В. Тюрин, В.М. Гуревич. *Неорган. материалы* **46**, 7, 867 (2010).
- [39] К.С. Гавричев, М.А. Рюмин, В.М. Гуревич, А.В. Тюрин. *Неорган. материалы* **50**, 9, 993 (2014).
- [40] Y. Yu, Y. Cheng, H. Zhang, J. Wang, X. Cheng, H. Xia. *Mater. Lett.* **60**, 1014 (2006).
- [41] M. Xu, H. Yu, H. Zhang, X. Xu, J. Wang. *J. Rare Earths* **29**, 3, 207 (2011).
- [42] P. Wu, A.D. Pelton. *J. Alloys Comp.* **179**, 259 (1992).
- [43] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, С.Д. Кирик. *ФТТ* **55**, 10, 1908 (2013).
- [44] Л.К. Резницкий. *Калориметрия твердого тела. Изд-во МГУ, М.* (1981). 184 с.