

03,04,19

## Высокотемпературная теплоемкость титанатов самария и эрбия со структурой пирохлора

© Л.Т. Денисова<sup>1</sup>, Л.Г. Чумилина<sup>1</sup>, В.М. Денисов<sup>1</sup>, В.В. Рябов<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2017 г.)

Методом твердофазного синтеза на воздухе из стехиометрических смесей  $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{Er}_2\text{O}_3)-\text{TiO}_2$  последовательно при температурах 1673 и 1773 К получены титанаты  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  со структурой пирохлора. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена высокотемпературная теплоемкость оксидных соединений. По экспериментальным зависимостям  $C_p = f(T)$  рассчитаны их термодинамические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке работ, выполняемых в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2017–2019 (проект 4.8083.2017/БЧ „Формирование банка данных термодинамических характеристик сложнооксидных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы“).

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45223.122

### 1. Введение

В течение длительного времени не ослабевает интерес к сложным оксидным соединениям со структурой пирохлора [1–5]. Обусловлено это возможностями их практического применения в различных областях науки и техники [1,4,6–8]. К подобным материалам относятся и титанаты  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [1–3]. Для них имеются данные о получении нано- [6,7] и монокристаллов [9], структуре [1–3], магнитных [10] и электрофизических [11] свойствах. В то же время сведения о теплофизических свойствах практически отсутствуют. Имеются лишь данные об энтальпии образования [12,13] и теплоемкости  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при очень низких температурах [14,15]. Отметим, что измерение теплоемкости — один из путей определения теплофизических и термодинамических свойств синтезируемых твердофазных материалов [16].

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости титанатов  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и определение по этим данным термодинамических свойств оксидных соединений со структурой пирохлора.

### 2. Эксперимент

Учитывая, что как исходные оксиды, так и  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  имеют высокие температуры плавления [1], титанаты самария и эрбия получали твердофазным методом. Предварительно прокаленные при 1173 К исходные оксиды ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  (ос.ч)) в стехиометрических соотношениях перетирали в ага-

товой ступке и прессовали в таблетки. Их обжигали на воздухе последовательно при следующих условиях: 1) 1673 К (3 h)+1773 К (1 h); 2) 1673 К (1 h)+1773 К (3 h); 3) 1673 К (1 h) + 1773 К (4 h); 4) 1773 К (5 h). Для достижения полного твердофазного взаимодействия реагентов после каждого цикла проводили перетирание спеченных образцов с последующим прессованием. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр XPert Pro MPD фирмы „PANalytical“) в излучении  $\text{CuK}\alpha$ . Регистрация выполнялась высокоскоростным детектором PIXcel с графитовым монохроматором в угловом интервале  $2\theta = 14-124^\circ$  с шагом  $0.013^\circ$ . Полученные результаты показаны на рис. 1 и 2. Параметры решетки определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [17].

Измерение теплоемкости  $C_p$  синтезированных титанатов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов описана ранее [18,19]. Полученные данные обрабатывались с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Sisoft Sigma Plot 12.

### 3. Результаты и их обсуждение

Параметры элементарной ячейки  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (пр.гр.  $Fd3m$ ,  $V = 1069.92(2) \text{ \AA}^3$ ) и  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (пр.гр.  $Fd3m$ ,  $V = 1022.51(2) \text{ \AA}^3$ ) в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1, из которой следует, что наши

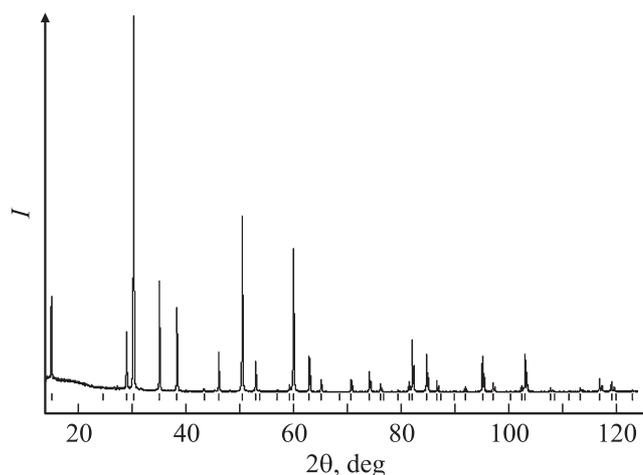


Рис. 1. Дифрактограмма  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре.

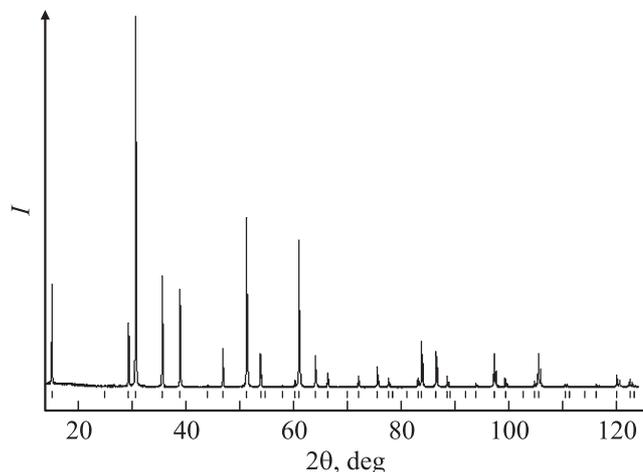


Рис. 2. Дифрактограмма  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре.

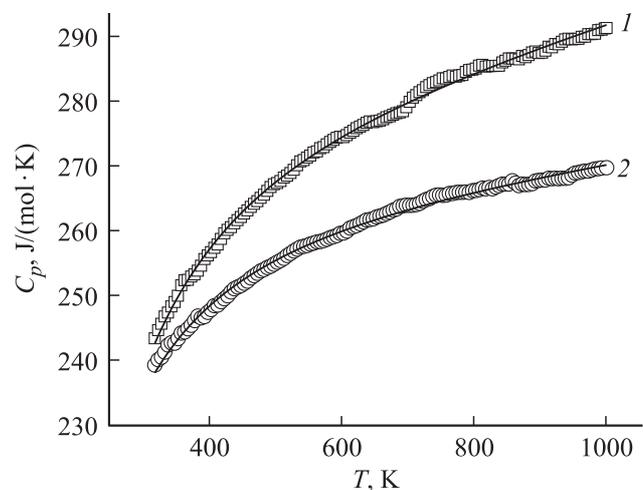


Рис. 3. Температурная зависимость молярной теплоемкости  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (1) и  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (2).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$		$\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	
$a$ , Å	Лит. ссылка	$a$ , Å	Лит. ссылка
10.211	[1]	10.07	[1]
10.227	[3]	10.073	[3]
10.239	[3]	10.085	[3]
10.238	[3]	10.076	[3]
10.211	[4]	10.060	[4]
10.1996(51)	[7]	10.0450(54)	[7]
10.234(4)	[11]	10.075	[10]
10.1933(6)	[12]	10.0840(2)	[12]
10.2321(2)	[20]	10.077044(1)	[21]
10.2278(1)	Наст. работа	10.0745(1)	Наст. работа

результаты достаточно близки известным значениям параметров решетки.

Влияние температуры на теплоемкость  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  показано на рис. 3. Видно, что с ростом температуры значения  $C_p$  закономерно увеличиваются. На зависимостях  $C_p = f(T)$  отсутствуют разного рода экстремумы. Полученные значения  $C_p$  могут быть описаны уравнением Майера–Келли

—  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

$$C_p = (265.44 \pm 0.51) + (29.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}T - (32.23 \pm 0.52) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

—  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

$$C_p = (258.06 \pm 0.51) + (14.58 \pm 0.60) \cdot 10^{-3}T - (25.09 \pm 0.49) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициенты корреляции уравнений (1) и (2) соответственно равны 0.9982 и 0.9979.

С использованием уравнений (1) и (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны изменения энтальпии  $H^0(T) - H^0(320 \text{ К})$ , энтропии  $S^0(T) - S^0(320 \text{ К})$  и приведенной энергии Гиббса  $\Phi^0(T)$ . Эти результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что для  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  при температурах выше 600 К значения  $C_p$ , полученные нами, превышают классический предел Дюлонга–Пти  $3Rs$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $s$  — число атомов в формульной единице оксида. В то же время для  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  значения  $C_p$  его не превышают.

С использованием найденных нами значений характеристической температуры Дебая ( $\Theta_D = 510 \text{ К}$  для  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\Theta_D = 544 \text{ К}$  для  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), которые определялись аналогично [22] по соотношению

$$C_p = sD \left( \frac{\Theta_D}{T} \right), \quad (3)$$

где  $D(\Theta_D/T)$  — функция Дебая [23], были рассчитаны  $C_p$ . При этом считалось, что в первом приближе-

Таблица 2. Термодинамические свойства  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 

$T, \text{K}$	$C_p,$ $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$H^0(T) - H^0(320 \text{ K})$ $\text{kJ}/\text{mol}$	$S^0(T) - S^0(320 \text{ K})$ $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$\Phi^0(T),$ $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$				
320	243.5	—	—	—
350	249.5	7.40	22.10	0.96
400	257.2	20.08	55.94	5.75
450	262.9	33.08	86.58	13.05
500	267.4	46.35	114.6	21.83
550	271.1	59.81	140.2	31.44
600	274.3	73.45	163.9	41.50
650	277.1	87.24	186.0	51.77
700	279.7	101.2	206.6	62.11
750	282.0	115.2	226.0	72.40
800	284.2	129.4	244.3	82.57
850	286.2	143.6	261.5	92.60
900	288.2	158.0	278.0	102.4
950	290.1	172.4	293.6	112.1
1000	291.9	187.0	308.5	121.5
$\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$				
320	238.2	—	—	—
350	242.7	7.22	21.55	0.94
400	248.2	19.50	54.34	5.60
450	252.2	32.01	83.82	12.68
500	255.3	44.71	110.6	21.15
550	257.8	57.54	135.0	30.14
600	259.9	70.48	157.5	40.08
650	261.6	83.52	178.4	49.93
700	263.2	96.64	197.9	59.81
750	264.5	109.8	216.1	69.62
800	265.8	123.1	233.2	79.31
850	267.0	136.4	249.3	88.85
900	268.1	149.8	264.6	98.15
950	269.1	163.2	279.1	107.3
1000	270.1	176.7	293.0	116.3

нии величины  $C_p$  и  $C_v$  близки. Установлено, что для  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  рассчитанные и экспериментальные значения достаточно хорошо совпадают между собой (максимальное отклонение наблюдается в области 600 К и составляет 1.2%). Для  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  такого соответствия не отмечено, поскольку, как отмечено выше, полученные значения  $C_p$  превышают предел Дюлонга–Пти.

Следует отметить, что если станнаты  $R_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  представляют полную серию изоструктурных соединений со структурой пирохлора, тогда как для титанатов редкоземельных элементов этого не наблюдается [1–3,5]. Пирохлорные соединения  $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  существуют для редкоземельных элементов, ионные радиусы которых удовлетворяют условию  $1.28 < r_{R^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}} \leq 1.76$  [1]. Соединения  $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{La}–\text{Nd}$ ) кристаллизуются в моноклинной структуре ( $r_{R^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}} < 1.2$ ) [1,3].  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  является первым соединением в ряду  $\text{Sm}–\text{Lu}$  со структурой пирохлора. К тому же установлен переход кубической

модификации  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  в моноклинную после выдержки при температуре 1663 К и давлении 5.4 ГПа [3], тогда как для других титанатов РЗЭ требуются более высокие давления [1]. Отношение  $r_{R^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}}$  является одним из факторов, влияющих на величину области гомогенности титанатов  $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [1]. Не исключено, что все это сказывается на особенностях  $C_p = f(T)$  для  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

#### 4. Заключение

Исследована высокотемпературная теплоемкость титанатов  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Показано, что зависимости  $C_p = f(T)$  хорошо описываются уравнением Майера–Келли. Отмечено, что для  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  для описания теплоемкости хорошо применима теория Дебая. Рассчитаны термодинамические свойства оксидных соединений.

## Список литературы

- [1] Л.Н. Комиссарова, В.М. Шацкий, Г.Я. Пушкина, Л.Г. Щербакова, Л.Г. Мамсурова, Г.Е. Суханова. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. Наука, М. (1984). 235 с.
- [2] Я.С. Рубинчик. Соединения двойных окислов редкоземельных элементов. Наука и техника, Минск (1974). 144 с.
- [3] К.И. Портной, Н.И. Тимофеев. Кислородные соединения редкоземельных элементов. Металлургия, М. (1986). 480 с.
- [4] М.Ф. Васильева, А.К. Герасюк, А.И. Гоев, В.В. Потелов, Б.Н. Сенник, А.Б. Сухачев, Б.М. Жигарновский, В.В. Кириленко, А.В. Ноздрачев. Прикл. физика **5**, 91 (2007).
- [5] А.В. Шляхтина. Кристаллография **58**, 4, 545 (2013).
- [6] L. Zhang, W. Zhang, J. Zhu, Q. Hao, C. Xu, X. Yang, L. Lu, X. Wang. *J. Alloys Comp.* **480**, L45 (2009).
- [7] W. Wang, L. Zhang, H. Zhong, L. Lu, Y. Yang, X. Wang. *Mater. Characteriz.* **61**, 154 (2010).
- [8] V.F. Zinchenko, V.I. Maksimenko, V.P. Sobol', L.V. Sadkovska, Ye.V. Timukhin, A.V. Bogatsky. CAOL. Int. Conf. Adv. Optoelectr. Laser. Sevastopol. (2010). 233 p.
- [9] G. Balakrishnan, O.A. Petrenko, M.R. Lees. *J. Phys.: Condens. Matter.* **10**, L.723 (1998).
- [10] N. Ben Amor, M. Bejar, M. Hussein, E. Dhahri, M.A. Valente, E.K. Hlil. *J. Supercond. Nov. Magn.* **25**, 1035 (2012).
- [11] N. Cioatera, E.A. Voinea, E. Panaintescu, A. Rolle, S. Somacescu, C.I. Spinu, R.N. Vannir. *Ceramics Int.* **42**, 1492 (2016).
- [12] K.B. Helean, S.V. Ushakov, C.E. Brown, A. Navrotsky, J. Lian, R.C. Ewing, J.M. Farmer, L.A. Boatner. *J. Solid State Chem.* **177**, 1858 (2004).
- [13] A. Navrotsky, W. Lee, A. Mielewczyk-Gryn, S.V. Ushakov, A. Anderko, H. Wu, R.E. Riman. *J. Chem Thermodyn.* **88**, 126 (2015).
- [14] S.S. Sosin, L.A. Prozorova, M.R. Lees, G. Balakrishnan, O.A. Petrenko. *Phys. Rev. B* **82**, 094428-1 (2010).
- [15] P. de Réotier Dalmas, A. Yaouanc, Y. Chapuis, S.H. Curoe, B. Grenier, E. Ressouche, C. Marin, J. Lago, C. Baines, S.R. Gilin. *Phys. Rev. B* **86**, 104424-1 (2012).
- [16] Ю.К. Товбин, М.В. Титов, В.Н. Комаров. *ФТТ* **57**, 2, 342 (2015).
- [17] L.A. Solovyov. *J. Appl. Crystallogr.* **37**, 743 (2004).
- [18] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. *ФТТ* **52**, 7, 1274 (2010).
- [19] Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, Ю.Ф. Каргин, В.В. Белецкий, В.М. Денисов. *Неорган. материалы* **53**, 1, 71 (2017).
- [20] M. Jafar, P. Sengupta, S.N. Achary, A.K. Tyagi. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, 4373 (2014).
- [21] K. Boroudi, B.D. Gaulin, S.H. Lapidus, J. Gaudet, R.J. Cava. *Phys. Rev. B.* **92**, 024110-1 (2015).
- [22] В.И. Петьков, Е.А. Асабина, М.В. Суханов, А.В. Маркин, Н.Н. Смирнова. *ЖФХ* **87**, 12, 2000 (2013).
- [23] С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. *Термохимия. Изд-во МГУ, М.* (1966). Ч. II. 434 с.