

Высокотемпературная теплоемкость CuGeO_3 и $\text{Cu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{GeO}_3$

© В.М. Денисов¹, Л.Т. Денисова¹, К.А. Саблина², Л.Г. Чумилина¹, Г.С. Патрин^{2,3}, Л.А. Иртыго¹

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

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

³ Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2012 г.)

Получены данные по теплоемкости CuGeO_3 и $\text{Cu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{GeO}_3$ в широком интервале температур. По экспериментальным данным рассчитаны их термодинамические свойства.

1. Введение

После первых измерений магнитных и резонансных свойств, когда была обнаружена низкотемпературная аномалия магнитной восприимчивости при $T_{\text{SP}} = 14 \text{ K}$ (спин-пайерлсовский (SP) переход) [1], возрос интерес к оксидному соединению CuGeO_3 . Достаточно большое число работ посвящено в основном изучению его магнитных свойств [2–6]. Было найдено, что при выращивании монокристаллов CuGeO_3 образуются кристаллы зеленого и голубого цвета, что связано с различной степенью кислородной нестехиометрии, которая зависит от условий синтеза [2]. Первые из них характеризуются недостатком кислорода δ , соответствующим реальной химической формуле $\text{CuGeO}_{3-\delta}$ [3]. Авторами работы [2] установлена сильная зависимость магнитной восприимчивости как выше, так и ниже T_{SP} от содержания кислорода в образце. В [3] полагают, что кислородная нестехиометрия может вызывать изменение эффективной валентности как Cu, так и Ge, а также стимулировать появление катионных вакансий. Кроме того, высказано предположение, что замещение меди ионами другой валентности может проявиться не только как собственно механизм диамагнитного разбавления, но и как изменение степени кислородной нестехиометрии в образцах.

Несмотря на такое внимание к CuGeO_3 , его термодинамические свойства при высоких температурах, насколько нам известно, не исследованы. В то же время для оптимизации условий его получения необходимо термодинамическое изучение фаз. При этом следует отметить, что термодинамическое исследование возможностей синтеза тех или иных веществ возможно лишь при наличии сведений об их термодинамических свойствах, которые часто отсутствуют. Цель настоящей работы — исследование высокотемпературной теплоемкости CuGeO_3 и $\text{Cu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{GeO}_3$ и определение по этим данным их термодинамических свойств.

2. Методика эксперимента

Все измерения выполнены на монокристаллах голубого цвета, выращенных по технологии [2]. Методика

экспериментов по изучению влияния температуры на теплоемкость образцов подобна описанной нами ранее [7,8]. Измерения C_p проводились в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH).

Диаграмма состояния системы $\text{CuO}-\text{GeO}_2$ характеризуется наличием соединения CuGeO_3 , имеющего размытый максимум плавления при 1446 K, после чего CuO переходит в Cu_2O [9]. Интервал температур исследования (360–1030 K) выбран с учетом этого обстоятельства, а также проведенного дифференциального термического анализа с использованием STA 449 C Jupiter.

3. Результаты и их обсуждение

Проведенные нами калориметрические измерения (рис. 1) показывают, что в исследованном интервале температур значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимости $C_p(T)$ нет экстремумов. Полученная зависимость теплоемкости от температуры для CuGeO_3 может быть описана следующим уравнением (в единицах $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$):

$$C_p = 107.24 + 12.10 \cdot 10^{-3}T - 17.18 \cdot 10^{-5}T^{-2}. \quad (1)$$

С помощью известных термодинамических соотношений и уравнения (1) рассчитано изменение энтальпии $H_T^0 - H_{360}^0$ и энтропии $S_T^0 - S_{360}^0$. Результаты приведены в табл. 1.

Можно отметить, что при всех исследованных температурах теплоемкость C_p не превышает классический предел Дюлонга–Пти, равный $3R_s$, где R — универсальная газовая постоянная, s — число атомов в формульной единице CuGeO_3 ($s = 5$).

На рис. 2 показана температурная зависимость теплоемкости $\text{Cu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{GeO}_3$. В этом случае, как и для чистого CuGeO_3 , зависимость $C_p(T)$ имеет вид гладкой функции. Обращают на себя внимание большие значения C_p для легированного кристалла. Причем эта разница больше, чем можно было ожидать за счет вклада в молярную теплоемкость, обусловленного увеличением

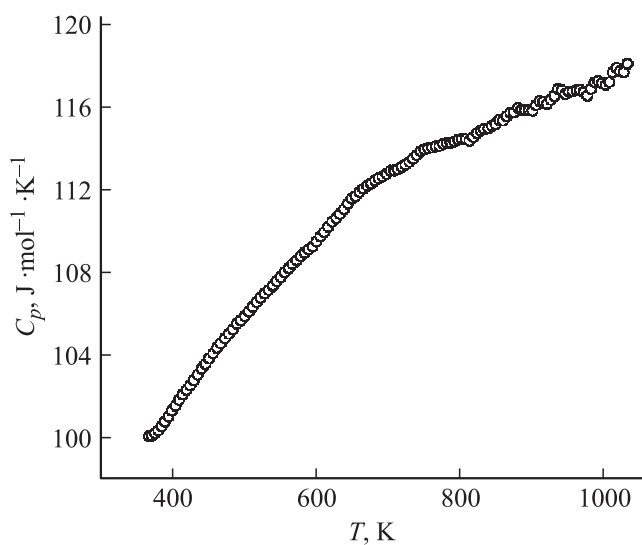


Рис. 1. Влияние температуры на теплоемкость CuGeO_3 .

Co [6,10,11], Fe [12], Zn [13], Zn, Mg, Ni, Mn, Si [14], Si, Mg, Al, Ni [15]. Как видно, наибольшее внимание уделялось изучению влияния замещения Cu^{2+} двухвалентными ионами. В то же время замещению ионов меди в CuGeO_3 ионами с валентностью, отличной от 2, внимания уделено гораздо меньше.

Полагая, что легирование CuGeO_3 трехвалентными ионами иттербия оказывает на него действие, аналогичное производимому трехвалентными ионами галлия [3], бóльшие значения C_p для $\text{Cu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{GeO}_3$ по сравнению с CuGeO_3 можно связать с ростом кислородной

Таблица 1. Теплоемкость и термодинамические функции CuGeO_3

T, K	$C_p, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$H_T^0 - H_{360}^0, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_T^0 - S_{360}^0, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
360	98.34	—	—
400	101.34	3.995	10.52
440	103.69	8.095	20.30
480	105.59	12.28	29.40
520	107.17	16.53	37.92
560	108.54	20.85	45.91
600	109.73	25.21	53.44
640	110.79	29.62	60.56
680	111.75	34.07	67.30
720	112.64	38.55	73.72
760	113.46	43.07	79.83
800	114.23	47.62	85.67
840	115.00	52.20	91.26
880	115.66	56.81	96.62
920	116.34	61.45	101.78
960	116.99	66.11	106.72
1000	117.62	70.80	111.54
1030	118.08	74.33	115.02

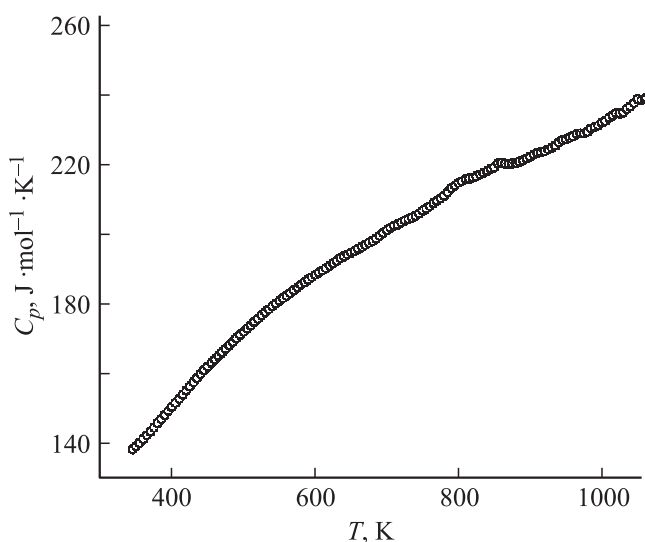


Рис. 2. Зависимость теплоемкости $\text{Cu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{GeO}_3$ от температуры.

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции $\text{Cu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{GeO}_3$

T, K	$C_p, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$H_T^0 - H_{343}^0, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_T^0 - S_{343}^0, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
343	134.01	—	—
350	136.49	0.947	2.733
400	151.44	8.163	21.98
450	163.07	16.04	40.52
500	172.63	24.44	58.21
550	180.84	33.28	75.05
600	188.12	42.50	91.11
650	194.76	52.08	106.43
700	200.93	61.97	121.09
750	206.75	72.17	135.15
800	212.31	82.64	148.68
850	217.66	93.39	161.71
900	222.86	104.4	174.3
950	227.92	115.8	186.5
1000	232.88	127.2	198.3
1050	237.76	139.0	209.8

молярной массы анализируемого материала. Эти данные описываются следующим уравнением (в единицах $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$):

$$C_p = 151.12 + 87.30 \cdot 10^{-3}T - 55.35 \cdot 10^{-5}T^{-2}. \quad (2)$$

По данным [3] при легировании CuGeO_3 галлием (Ga^{3+}) действуют два механизма влияния на магнитные свойства купрата германия: собственно диамагнитное разбавление и изменение степени эффективной кислородной нестехиометрии. В последнем случае легирование трехвалентными ионами галлия даже при сохранении неизменного недостатка кислорода δ увеличивает эффективную нестехиометрию.

Влияние легирования различными элементами на свойства CuGeO_3 рассмотрено в ряде работ: Li, Ga [3],

нестехиометрии. В пользу последнего предположения свидетельствуют и данные [16], показывающие, что нарушение стехиометрии может вызывать изменение высокотемпературной теплоемкости.

Для $\text{Cu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{GeO}_3$ на основании уравнения (2) рассчитаны $H_T^0 - H_{343}^0$ и $S_T^0 - S_{343}^0$. Эти значения приведены в табл. 2.

4. Заключение

Измерена высокотемпературная теплоемкость CuGeO_3 (360–1030 К) и $\text{Cu}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{GeO}_3$ (343–1050 К). Полученные значения C_p связываются с кислородной нестехиометрией.

Список литературы

- [1] Г.А. Петраковский, К.А. Саблина, А.М. Воротынов, А.И. Круглик, А.Г. Клименко, А.Д. Балаев, С.С. Аплеснин. *ЖЭТФ* **98**, 4, 1382 (1990).
- [2] Г.А. Петраковский, А.И. Панкрац, К.А. Саблина, А.М. Воротынов, Д.А. Великанов, А.Д. Васильев, Г. Шимчак, С. Колесник. *ФТТ* **38**, 6, 1857 (1996).
- [3] Г.А. Петраковский, А.М. Воротынов, К.А. Саблина, А.И. Панкрац, Д.А. Великанов. *ФТТ* **38**, 11, 3430 (1996).
- [4] О.А. Баюков, Г.А. Петраковский, А.Ф. Савицкий. *ФТТ* **40**, 9, 1686 (1998).
- [5] Г.А. Петраковский, А.М. Воротынов, Г. Шимчак, Л. Гладчук. *ФТТ* **40**, 9, 1671 (1998).
- [6] С.В. Демишев, А.В. Семено, Н. Ohta, S. Okubo, И.Е. Тарасенко, Т.В. Ищенко, Н.А. Самарин, Н.Е. Случанко. *ФТТ* **49**, 7, 1236 (2007).
- [7] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, В.С. Биронт. *ФТТ* **52**, 7, 1274 (2010).
- [8] Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, В.М. Денисов, В.С. Биронт. *Журн. СФУ. Техника и технологии* **2**, 214 (2010).
- [9] Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. *Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. В. 1. Двойные системы. Наука, Л. (1969). 822 с.*
- [10] С.В. Демишев, А.В. Семено, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, А.А. Пронин, Ю. Иногаки, С. Окубо, Х. Ота, Ю. Ошима, Л.И. Леонюк. *ФТТ* **46**, 12, 2164 (2004).
- [11] A.V. Semeno, A.A. Pronin, N.E. Sluchanko, N.A. Samarin, A.V. Kuznetsov, S.V. Demishev. *J. Supercond. Novel Magnetism* **20**, 2, 109 (2007).
- [12] S.V. Demishev, A.V. Semeno, A.A. Pronin, N.E. Sluchanko, N.A. Samarin, H. Ohta, S. Okubo, M. Kimata, K. Koyama, M. Motokawa, A.V. Kuznetsov. *J. Supercond. Novel Magnetism* **20**, 2, 105 (2007).
- [13] А.Н. Васильев, М.И. Каганов, В.В. Прядун, Г. Дален, А. Ревколевчи. *Письма в ЖЭТФ* **66**, 12, 823 (1997).
- [14] V. Simonet, B. Grenier, F. Villain, A.-M. Frank, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, J.-P. Renard. *Eur. Phys. J. B* **53**, 155 (2006).
- [15] J.-P. Pouget, S. Ravy, J.P. Schoeffel, G. Dhalenne, A. Revcolevschi. *Eur. Phys. J. B* **38**, 581 (2004).
- [16] А.И. Гусев. *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.*