

03,04

## Высокотемпературная теплоемкость $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$ и $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$

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

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

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 февраля 2013 г.)

Получены экспериментальные данные по теплоемкости  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  (329–839 К) и  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  (359–751 К). По опытным данным определены термодинамические свойства оксидных соединений.

### 1. Введение

После открытия высокотемпературной сверхпроводимости не ослабевает интерес к купратам лантаноидов. В работах [1,2] указано, что в системах  $\text{CuO-Ln}_2\text{O}_3$  соединения  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  образуются, как правило, для  $\text{Ln} \equiv \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ . В случае  $\text{Ln} \equiv \text{Tb} \div \text{Lu, Y, Sc}$  образуются соединения  $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Представителем первой группы является  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$ , второй —  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Согласно диаграмме состояния  $\text{CuO-Sm}_2\text{O}_3$  в системе на воздухе образуется только одно соединение  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  [3]. Последнее подтверждено термодинамическим анализом фазовых равновесий в системе  $\text{Sm-Cu-O}$  при парциальном давлении кислорода 21 кПа [4]. Влияние температуры на стабильность соединений этой системы исследовано в работе [5]. Термодинамические свойства  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  определены разными авторами: 968–1230 К [5], 1173–1340 К [6], 1190–1320 К [7], 1000–1230 К [8]. Теплоемкость этого соединения при низких температурах измерена в работе [9], а при высоких — [10].

Менее исследованным является представитель второй группы  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , для которого имеются данные по магнитным свойствам [11,12]. Сведения о термодинамических свойствах этого соединения для интервалов температур 960–1300 К и 1000–1230 К приведены в работах [13] и [8] соответственно.

Тем не менее, многие свойства  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  еще не исследованы. В первую очередь это касается теплофизических свойств.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости и определение по этим данным термодинамических свойств соединений  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ .

### 2. Эксперимент

Образцы  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  были приготовлены методом твердофазного синтеза. После гомогенизации и последующего прессования таблетки отжигали на воздухе при 1273 К в течении 25 h с 5 промежуточными перетираниями и прессованием. Контроль полученных образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа. На рентгенограммах, полученных на приборе

X'Pert Pro фирмы Panalytical (Нидерланды), присутствовали только рефлексы, отвечающие соединениям  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Из рентгенограмм определялся параметр решетки методом подгонки по полному профилю, без ссылки на структуру. Полученные данные приведены на рис. 1 и 2. При комнатной температуре образец  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  имел тетрагональную структуру (пространственная группа  $I4/mmm$ ) с параметрами решетки  $a = 3.9146 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.9720 \text{ \AA}$ . Эти результаты близки к данным [14,15]:  $a = 3.92 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.97 \text{ \AA}$  и [16]:  $a = 3.921(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.994(2) \text{ \AA}$ , в тоже время незначительно отличаются от данных, приведенных в [17].

При комнатной температуре образец  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  имел орторомбическую структуру с параметрами решетки  $a = 10.8096 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.4962 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.4735 \text{ \AA}$ , что близко к результатам, приведенным в работах [2,18].

Измерение теплоемкости проводили на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов подобна описанной в [19,20].

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показана температурная зависимость теплоемкости  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$ . Видно, что значения  $C_p$  закономерно

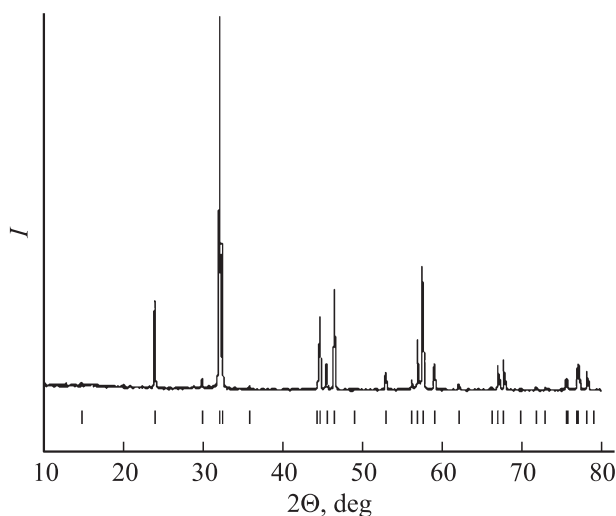
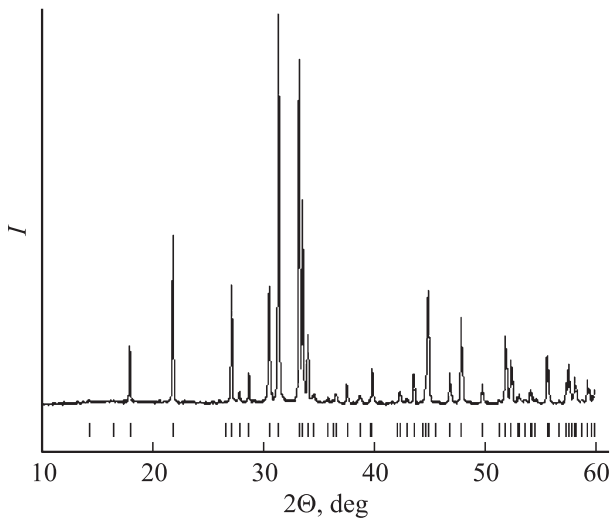
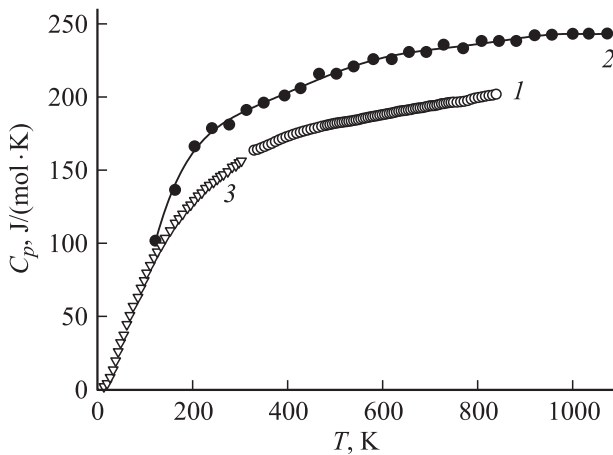


Рис. 1. Дифрактограмма  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  при комнатной температуре.



**Рис. 2.** Дифрактограмма  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  при комнатной температуре.



**Рис. 3.** Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$ : 1 — наши данные, 2 — [10], 3 — [9].

увеличиваются с ростом температуры, а на кривой  $C_p = f(T)$  нет различного рода экстремумов. Полученные данные могут быть описаны уравнением (в единицах  $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ):

$$C_p = 169.41 + 41.20 \cdot 10^{-3}T - 2.11 \cdot 10^{-6}T^2. \quad (1)$$

Здесь же приведены данные по теплоемкости  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$ , полученные в работах [9,10]. Видно, что лучшее согласие наших результатов наблюдается с данными [9]. Наибольшие значения  $C_p$  получены в работе [10]. Кроме того, по нашим данным  $C_{p,298} = 157.9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , согласно [9]  $\sim 152 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  (взято из графика), тогда как по данным [10] эта величина равна  $\sim 188.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . Из этих результатов следует, что и в этом случае максимальные значения получены в работе [10].

Можно отметить, что при температурах выше 400 К значения  $C_p$ , полученные нами, превышают классический предел Дюлонга–Пти  $3R_s$ , где  $R$  — универсальная

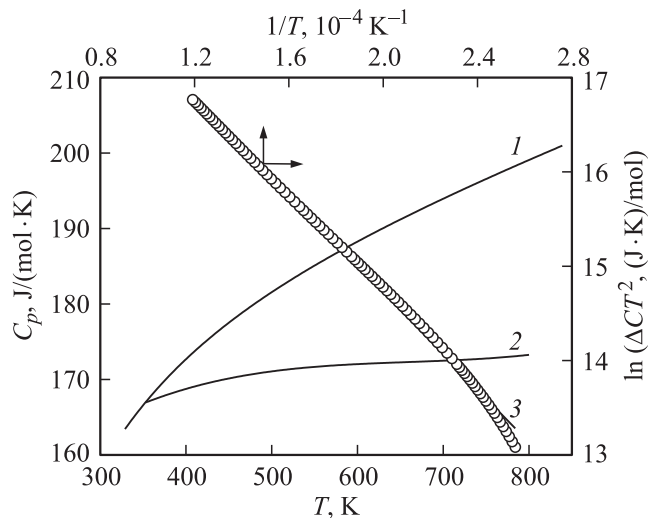
газовая постоянная,  $s$  — число атомов в формульной единице  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  ( $s = 7$ ).

Значение характеристической температуры Дебая, полученное нами на основании величин  $C_p$  при низкой температуре для  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  равно  $\Theta_D = 315 \text{ K}$ , что не сильно отличается от данных 310 К [9] и 353 К [21]. Найденное значение  $\Theta_D$  было использовано для расчета  $C_p$  в модели Дебая [22]. Заметим, что в модели Дебая рассчитывают  $C_V$ , а не  $C_p$ . Предположено, что в первом приближении  $C_p$  и  $C_V$  для  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  не сильно отличаются между собой. Это позволило сравнивать рассчитанные значения в модели Дебая с экспериментом. Установлено, что начиная с температуры  $\sim 390 \text{ K}$   $\Theta_D$  наблюдается некоторое различие рассчитанных и экспериментальных значений  $C_p$ , причем с ростом температуры это различие увеличивается (рис. 4). Анализ этих результатов проведем, как и в [23,24], в предположении, что избыточная теплоемкость в анализируемом интервале температур описывается соотношением

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

где  $\Theta_E$  — характеристическая температура Эйнштейна. Представление полученных результатов в соответствии с уравнением (2) дает прямую линию (рис. 4) со значением коэффициента корреляции  $r = 0.998$ . Соблюдение вкладов типа (2), по мнению [23], означает, что колебательный спектр соединения  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  имеет локализованную оптическую моду, которая образуется в упорядоченных системах, если массы атомов компонентов существенно различаются.

Тепловые колебания и структура квазидвумерных кристаллов  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  исследованы рентгеновскими дифракционными методами [16]. Отмечено, что в кристаллах  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  наблюдается ситуация, когда преобладающими и фактически определяющими структуру кристалла



**Рис. 4.** Сглаженные значения теплоемкости  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  (1), расчет по модели Дебая (2), аппроксимация избыточной теплоемкости функцией Эйнштейна при  $T \ll \Theta_E$  (3).

являются искажения решетки, обусловленные эффектом Яна–Теллера ионов меди или редкоземельными ионами (РЗИ). Подчеркнуто, что в  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  таковыми являются ян-теллеровские взаимодействия РЗИ. Кроме того, показано, что при  $T = 373$  К вибранные кооперативные эффекты Яна–Теллера ни для ионов  $\text{Sm}^{3+}$ , ни для ионов  $\text{Cu}^{2+}$  не наблюдаются. Это дало основание [16] предположить, что в температурном интервале 300–373 К в  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  происходит структурный фазовый переход. Сделано допущение, что в  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  при  $T > 296$  К преобладающими являются орбитальные взаимодействия через  $2D$  — спиновые флуктуации в слоях  $\text{CuO}_2$ . Не исключено, что все это обуславливает влияние температуры на поведение теплоемкости данного соединения.

Наличие зависимости  $C_p = f(T)$  для  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  (1) позволяет по известным термодинамическим уравнениям рассчитать изменения энтальпии  $H_T^0 - H_{329}^0$  и энтропии  $S_T^0 - S_{329}^0$ . Эти данные приведены в табл. 1.

Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  приведена на рис. 5. Как и в предыдущем случае на зависимости  $C_p = f(T)$  нет различных экстремумов, а значения  $C_p$  закономерно растут с увеличением температуры. Полученные данные могут быть описаны следующим уравнением (в единицах  $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ):

$$C_p = 216.72 + 18.40 \cdot 10^{-3}T - 11.92 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

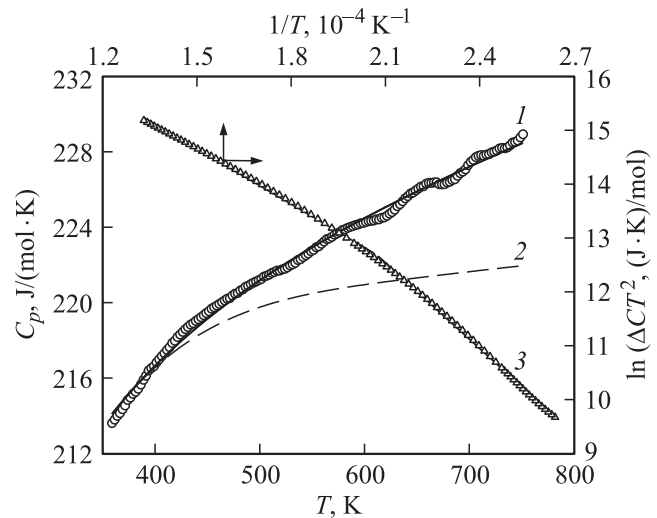
Поскольку данные для высокотемпературной зависимости теплоемкости  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  отсутствуют, то сравнить

**Таблица 1.** Термодинамические свойства  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$

$T, \text{K}$	$C_p, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$H_T^0 - H_{329}^0, \text{kJ/mol}$	$S_T^0 - S_{329}^0, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
329	163.4	—	—
350	166.6	3.47	10.21
400	172.7	11.95	32.87
450	177.5	20.71	53.50
500	181.6	29.69	72.41
550	185.1	38.86	89.89
600	188.3	48.19	106.1
650	191.2	57.68	121.3
700	193.9	67.31	135.6
750	196.6	77.07	149.1
800	199.1	86.96	161.8

**Таблица 2.** Термодинамические свойства  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$

$T, \text{K}$	$C_p, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$H_T^0 - H_{359}^0, \text{kJ/mol}$	$S_T^0 - S_{359}^0, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
359	214.1	—	—
400	216.6	8.831	23.29
450	219.1	19.73	48.96
500	221.2	30.74	72.15
550	222.9	41.84	93.31
600	224.5	53.02	112.8
650	225.9	64.28	130.8
700	227.2	75.61	147.6
750	228.3	87.00	163.3



**Рис. 5.** Влияние температуры на теплоемкость  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . 1 — эксперимент, 2 — расчет по модели Дебая, 3 — аппроксимация избыточной теплоемкости функцией Эйнштейна при  $T \ll \Theta_E$ .

полученные нами значения  $C_p$  с другими не представлялось возможным. Тем не менее, рассчитанное значение  $C_{p,298}^{ad} = 200.7 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  в предположении аддитивного вклада соответствующих оксидов ( $\text{CuO}$  [25],  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  [26]), достаточно близко к рассчитанному по уравнению (3)  $C_{p,298} = 208.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ .

С использованием уравнения (3) для  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  рассчитаны  $H_T^0 - H_{359}^0$  и  $S_T^0 - S_{359}^0$ . Эти данные приведены в табл. 2.

Значение  $\Theta_D$  для  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  по нашим данным равно 330 К. С использованием этой величины проведен расчет  $C_p$  по модели Дебая. Из рис. 5 следует, что и для этого соединения наблюдается различие рассчитанных и экспериментальных значений  $C_p$ . Представление  $\Delta C$  в соответствии с уравнением (2) в координатах  $\ln(\Delta CT^2) - 1/T$  дает прямую линию с изломом при  $\approx 532$  К со значениями коэффициентов корреляции, равными 0.997 и 0.998 для высоко- и низкотемпературного интервалов соответственно (рис. 5).

## 4. Заключение

Исследована температурная зависимость теплоемкости  $\text{Sm}_2\text{CuO}_4$  и  $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Показано, что модель Дебая не описывает экспериментальные значения  $C_p$  во всем исследованном интервале температур.

## Список литературы

- [1] А.П. Арсеньев, Л.М. Ковба, Х.С. Багдасаров, Б.Ф. Джурицкий, А.В. Потемкин, Б.И. Покровский, Ф.М. Спиридонов, В.А. Антюхов, В.В. Илюхин. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп. Наука, М. (1983). 280 с.

- [2] High-temperature superconducting materials science and engineering. New concepts and technology / Ed. D. Shi. Pergamon, University. Cincinnati, USA (1995). 480 p.
- [3] H. Takeda, M. Okuno, M. Ohgaki, K. Yamashita, M. Matsumoto. *J. Mater. Res.* **15**, 9, 1905 (2000).
- [4] В.А. Лысенко. Неорган. материалы **47**, 8, 977 (2011).
- [5] R. Subasri, R. Pankajavalli, O.M. Sreedharan. *Physica C* **281**, 85 (1997).
- [6] Yu.D. Tretyakov, A.R. Kaul, N.V. Makukhin. *J. Solid State Chem.* **17**, 1–2, 183 (1976).
- [7] А.Н. Петров, А.Ю. Зуев, В.А. Черепанов. *ЖФХ* **62**, 11, 3092 (1988).
- [8] М.Л. Ковба, А.Л. Емелина, М.М. Батук, В.В. Сорокин. *ЖФХ* **85**, 9, 1650 (2011).
- [9] H. Holubar, G. Schaudy, N. Pillmayr, G. Hilscher, M. Divis, V. Nekvasil. *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107**, 479 (1992).
- [10] X. Xing, Z. Qiao, S. Wei. *Metall. Mater. Trans. B* **27B**, 973 (1996).
- [11] A.F. Andresen, M. Golab, A. Szytula. *J. Magn. Magn. Mater.* **95**, 2, 195 (1991).
- [12] I.V. Golosovsky, V.P. Plakhty, V.P. Harchenkov, S.V. Starigin, J. Schweizer. *J. Magn. Magn. Mater.* **129**, 2–3, 233 (1994).
- [13] М. Копыто, К. Fitzner. *J. Mater. Sci.* **31**, 2797 (1996).
- [14] S. Yamanaka, H. Kobayashi, K. Kurosaki. *J. Alloys Comp.* **349**, 321 (2003).
- [15] S. Yamanaka, H. Kobayashi, K. Kurosaki. *J. Alloys Comp.* **349**, 269 (2003).
- [16] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, А.А. Левин, Ю.Ф. Шепелев, Ю.И. Смолин. *ФТТ* **44**, 11, 2035 (2002).
- [17] И.С. Шаплыгин, Б.Г. Кахан, В.Б. Лазарев. *ЖНХ* **24**, 6, 1478 (1979).
- [18] J.L. Garcia-Munoz, J.J. Rodriguez-Carvajal. *J. Solid State Chem.* **115**, 324 (1995).
- [19] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, В.С. Биронт. *ФТТ* **52**, 7, 1274 (2010).
- [20] В.М. Денисов, Л.А. Иртюго, Л.Т. Денисова, В.В. Иванов. *ТВТ* **48**, 5, 790 (2010).
- [21] K. Berggold, T. Lorenz, J. Baier, M. Kriener, D. Senff, H. Roth, A. Severing, H. Hartmann, A. Freimuth. *Phys. Rev. B* **73**, 104430 (2006).
- [22] С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. *Термохимия*. Ч. II. МГУ, М. (1966). 434 с.
- [23] А.Ф. Прекул, В.А. Казанцев, Н.И. Щеголихина, Р.И. Гуляева, К. Edagawa. *ФТТ* **50**, 11, 1933 (2008).
- [24] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, Г.С. Патрин, Н.В. Волков, Л.Г. Чумилина. *ФТТ* **55**, 4, 636 (2013).
- [25] J. Leitner, D. Sedmidubský, P. Chuchvalec. *Ceramics–Silikaty* **46**, 1, 29 (2002).
- [26] С.П. Гордиенко, Б.В. Феночка, Г.Ш. Виксман. *Термодинамика соединений лантаноидов*. Наук. думка, Киев (1979). 376 с.