

03,04

## Высокотемпературная теплоемкость $Gd_2CuO_4$

© В.М. Денисов<sup>1</sup>, Л.Т. Денисова<sup>1</sup>, Л.Г. Чумилина<sup>1</sup>, С.Д. Кирик<sup>1</sup>, С.А. Истомина<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 10 апреля 2013 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена теплоемкость  $Gd_2CuO_4$  в интервале температур 362–958 К. Установлено, что на температурной зависимости молярной теплоемкости в области 590 К имеется экстремум, который был связан с фазовым переходом из высокотемпературной тетрагональной фазы в низкотемпературную орторомбическую.

### 1. Введение

В настоящее время объектом пристального внимания исследователей являются купраты редкоземельных металлов со структурой типа  $Ln_2CuO_4$ , к которым относится и соединение  $Gd_2CuO_4$ , принадлежащее к классу квазидвумерных (квази-2D) гейзенберговских антиферромагнетиков [1–4]. Кристаллы  $Ln_2CuO_4$  ( $Ln \equiv Pr, Nd, Sm, Eu$ ) обладают тетрагональной кристаллической структурой  $T'$  (пространственная группа  $I4/mmm$  —  $D_{4h}^{17}$ ), которая сохраняется при всех температурах [3–6]. Имеются данные о том, что в  $La_2CuO_4$  и  $Gd_2CuO_4$  имеются структурные фазовые переходы из высокотемпературной тетрагональной фазы в низкотемпературную орторомбическую фазу (пространственная группа  $D_{2h}^{18}$ ) [4–8]. Диаграмма состояния системы Gd–Cu–O исследована при различных парциальных давлениях кислорода [9]. Установлено, что в этой системе образуется только одно тройное соединение  $Gd_2CuO_4$  с инконгруэнтным плавлением на воздухе при 1413 К. Это соединение распадается на  $Gd_2O_3$  и  $Cu_2O$  при низком парциальном давлении кислорода и высокой температуре. Фазовые равновесия в системе Gd–Cu–O рассмотрены также авторами работы [10]. Данные о влиянии температуры на изменение стандартной энергии Гиббса образования  $Gd_2CuO_4$  из компонентов ( $Gd_2O_3$  и  $CuO$ ) приведены в работах [9–12]. Можно отметить, что полученные результаты разных авторов несколько отличаются между собой.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости и расчета по этим данным термодинамических свойств  $Gd_2CuO_4$ .

### 2. Эксперимент

Образцы  $Gd_2CuO_4$  получены методом твердофазной реакции из исходных оксидов  $Gd_2O_3$  и  $CuO$ . После предварительного прокаливании этих оксидов готовили стехиометрическую смесь, которую после прессования отжигали на воздухе при 1273 К в течение 25 h с

промежуточными перетирами и прессованиями через каждые 5 h. При этом учитывали особенности поведения  $CuO$  при высоких температурах [13]. Рентгенофазовый анализ (РФА) не обнаружил других фаз кроме  $Gd_2CuO_4$ . РФА проводили на приборе X'Pert Pro фирмы Panalytical с полупроводниковым детектором и графитовым монохроматором. Из рентгенограмм определяли параметр решетки методом подгонки по полному профилю, без ссылки на структуру. Полученные данные приведены на рис. 1. При комнатной температуре образцы имели орторомбическую структуру с параметрами решетки  $a = 5.5089(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.5085(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.8871(3) \text{ \AA}$  (пространственная группа  $Acam$ ). Эти результаты близки к данным [8]  $a = b = 5.500(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.871(3) \text{ \AA}$ . Следует отметить, что согласно [8] в  $Gd_2CuO_4$  наблюдаются ромбические искажения в слоях  $CuO_2$ , обусловленные разворотами ионов  $O^{2-}$  ( $O1$ ) относительно несмещенных ионов  $Cu^{2+}$ .

Измерение молярной теплоемкости проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии

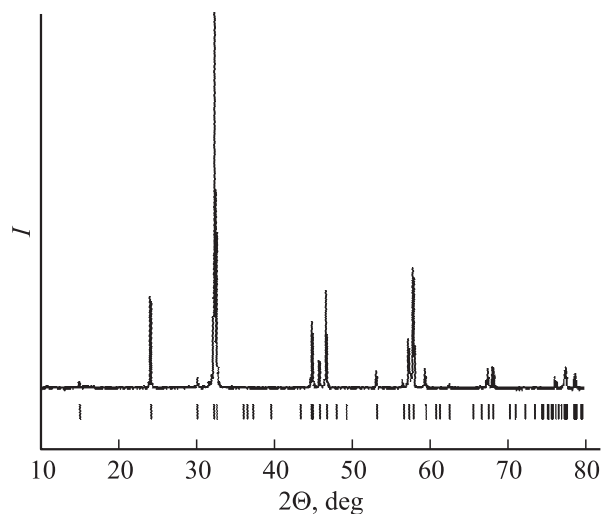


Рис. 1. Дифрактограмма  $Gd_2CuO_4$  при комнатной температуре.

в платиновых тиглях на приборе STA 449 С Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов подобна описанной в [14,15].

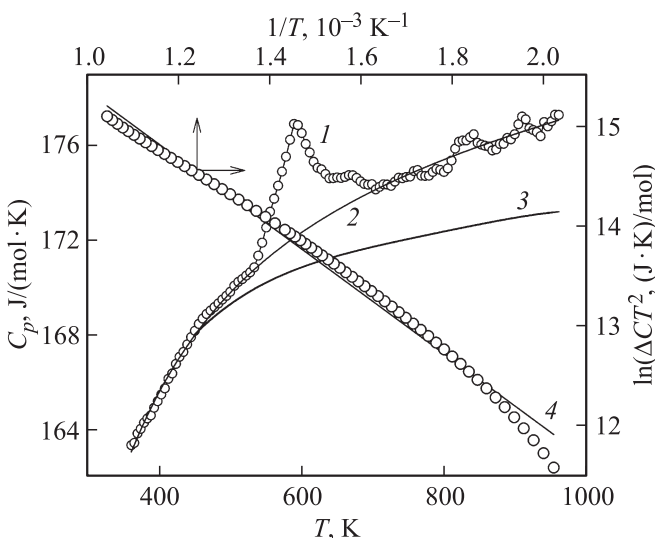
### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены данные по температурной зависимости молярной теплоемкости  $Gd_2CuO_4$ . Из этих данных следует, что на зависимости  $C_p = f(T)$  имеется четкий экстремум при температуре 590 К. Выше было указано, что для  $Gd_2CuO_4$  характерен фазовый переход, связанный с изменением пространственной группы кристалла. В тоже время данные о температуре этого перехода по данным разных авторов несколько разнятся: ~ 660 [1,16], 685 [2], 650 К [17]. Эти данные несколько отличаются от наших результатов для температуры  $D_{4h}^{17}-D_{2h}^{18}$  перехода. При этом нужно принимать во внимание следующий факт. В нашем случае наблюдался фазовый переход из высокотемпературной тетрагональной  $T'$  в низкотемпературную орторомбическую фазу с пространственной группой  $Acam$  (по данным [8] это новая модификация  $T'$ -фазы; параметры указаны выше), тогда как в других случаях были другие параметры структуры:  $a = 3.892 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.90 \text{ \AA}$  [3];  $a = 3.895(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.8952(6) \text{ \AA}$  [4,6];  $a = 3.89 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.89 \text{ \AA}$  [18,19].

Ионы  $Gd^{3+}$  не являются ян-теллеровскими и имеют минимальный ионный радиус в ряду редкоземельных ионов в кристаллах  $Ln_2CuO_4$  [6]. По данным [4,6,16] кристаллы  $Gd_2CuO_4$  имеют при  $T < 600 \text{ К}$  ромбически искаженную  $T'$ -структуру, при этом тип ближайшего окружения меди в решетке такой же, как в чисто тетрагональных кристаллах  $Ln_2CuO_4$ . Было сделано предположение, что в  $Gd_2CuO_4$  имеется неоднородное

Термодинамические функции  $Gd_2CuO_4$

$T$ , К	$C_p$ , $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$H_T^0 - H_{362}^0$ , $kJ \cdot mol^{-1}$	$S_T^0 - S_{362}^0$ , $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
362	163.1	—	—
400	165.6	6.25	16.41
450	168.0	14.59	36.05
500	169.8	23.03	53.85
550	171.2	31.56	70.10
600	172.4	40.15	85.05
650	173.3	48.79	98.89
700	174.1	57.48	111.8
750	174.8	66.20	123.8
800	175.5	74.96	135.1
850	176.0	83.75	145.8
900	176.6	92.56	155.8
950	177.0	101.4	165.4



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости  $Gd_2CuO_4$ . 1 — экспериментальные данные, 2 — базисная линия, 3 — расчет по модели Дебая, 4 — аппроксимация избыточной теплоемкости функцией Эйнштейна при  $T \ll \Theta_E$ .

структурное состояние с сильно развитым ангармонизмом и наблюдаются эффекты, характерные как для тетрагональной, так и ромбической симметрии, т.е. возможно сосуществование тетрагональной и ромбической фаз [6]. Кроме этого допущено, что в данном соединении кулоновское отталкивание  $Gd^{3+}-Cu^{2+}$  и взаимодействие  $Cu-OI$  в слое  $CuO_2$  одного порядка. При этом взаимодействие  $Gd^{3+}-Cu^{2+}$  в плоскостях (100) и (010) на фоне сильного ангармонизма ведет к корреляциям тепловых смещений ионов  $Gd$  и  $Cu$ , которые, по мнению [6], стабилизируют близкую к неустойчивости решетку.

Заметим, что переход из тетрагональной в орторомбическую фазу в  $La_2CuO_4$  связывают с замерзанием мягкой колебательной моды в  $X$ -точке зоны Бриллюэна [7].

Непрерывное изменение теплоемкости  $Gd_2CuO_4$  (рис. 2) в области экстремума может свидетельствовать о переходе второго рода [20,21]. Величина скачка  $C_p$  в области этого перехода составляет  $\Delta C_p(T_{max}) \sim 5 J/(mol \cdot K)$ , а ширина перехода  $\Delta T \sim 170 \text{ К}$ . Такое значение  $\Delta T$  для экстремума кривой  $C_p = f(T)$  относительно велико, что, по данным [21], также свидетельствует о переходе второго рода, поскольку для переходов первого рода пик теплоемкости достаточно узкий с шириной порядка 10 К.

Заметим, что при нарушении стехиометрии по кислороду или при легировании  $La_2CuO_4$  происходит стабилизация тетрагональной структуры при обычных и низких температурах [3,15]. Не исключено, что подобное может наблюдаться и для  $Gd_2CuO_4$ .

Без учета избыточной теплоемкости, связанной с фазовым переходом, температурную зависимость  $C_p = f(T)$  для  $Gd_2CuO_4$  можно представить в виде классического уравнения Майера–Келли (в единицах  $J/(mol \cdot K)$ )

$$C_p = 173.63 + 5.50 \cdot 10^{-3} T - 16.45 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

С использованием соотношения (1) по известным термодинамическим уравнениям рассчитаны изменения эн-

тальпии  $H_T^0 - H_{362}^0$  и энтропии  $S_T^0 - S_{362}^0$ . Эти данные приведены в таблице.

Сравнить полученные значения  $C_p$  для  $Gd_2CuO_4$  с другими данными не представлялось возможным из-за их отсутствия. Для этого можно подобно [22] рассчитать значение удельной теплоемкости этого соединения по уравнению Неймана–Коппа [23]

$$C_p^0(Gd_2CuO_4) = 0.5C_p^0(CuO) + 0.5C_p^0(Gd_2O_3). \quad (2)$$

Необходимые для расчета по уравнению (2) значения удельной теплоемкости  $CuO$  и  $Gd_2O_3$  взяты из [24] и [24,25] соответственно. Установлено, что полученное нами значение  $C_p^0(Gd_2CuO_4)$  несколько ниже рассчитанного по соотношению (2) ( $0.40 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ). Эти данные, также как и для системы  $CuO-Ga_2O_3$  [22], свидетельствуют о том, что в ряде случаев при оценке значений  $C_p^0$  аддитивным методом может быть допущена некоторая ошибка.

По нашим данным значения удельной теплоемкости (в ед.  $\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ ) некоторых соединений  $Ln_2CuO_4$  изменяются в ряду:  $La_2CuO_4(0.37(2)) - Sm_2CuO_4(0.36(8)) - Gd_2CuO_4(0.35(4))$ . Обращает на себя внимание, что в подобном ряду изменяется удельная теплоемкость чистых оксидов РЗМ:  $La_2O_3(0.33(0)) - Sm_2O_3(0.32(8)) - Gd_2O_3(0.29(4))$ . Значения  $C_p^0$  для этих оксидов взяты из работ [24,25]. Отметим, что ионные радиусы этих лантаноидов ( $r^{3+}$ , Å) уменьшаются в ряду  $La(1.032) - Sm(0.958) - Gd(0.938)$  [26]. По данным [6], чем больше ионный радиус редкоземельного иона, тем большую роль при формировании структуры кристаллов играют ян-теллеровские взаимодействия ионов меди.

Из таблицы следует, что при температуре выше 750 К значения  $C_p$  превышают классический предел Дюлонга–Пти  $3R_s$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $s$  — число атомов в формульной единице  $Gd_2CuO_4$  ( $s = 7$ ).

Значение температуры Дебая для  $Gd_2CuO_4$  по нашим данным равно 390 К. Это значение  $\Theta_D$  несколько выше таковых, приведенных в работах [2] и [18] (350 и 334.9 К соответственно). Используя найденное нами значение  $\Theta_D$  для  $Gd_2CuO_4$ , и воспользовавшись таблицами функций Дебая ( $\Theta_D/T$ ) [27], мы провели расчеты  $C_p$ , которые в первом приближении считали близкими к  $C_V$ . Полученные данные в сопоставлении с экспериментальными результатами приведены на рис. 2. Видно, что экспериментальные и рассчитанные величины  $C_p$  достаточно близки между собой (при низких температурах значения вообще совпадают), тем не менее, последние все же несколько ниже экспериментальных. Полагают, что избыточную теплоемкость в подобном случае можно представить в виде следующего соотношения [28,29]

$$\Delta C = R \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \exp \left( - \frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (3)$$

где  $\Theta_E$  — характеристическая температура Эйнштейна. Представление полученных данных в координатах

$\ln(\Delta C T^2) - 1/T$  дает прямую линию (рис. 2) со значением коэффициента корреляции 0.9927.

## 4. Заключение

Исследована температурная зависимость молярной теплоемкости  $Gd_2CuO_4$ . Установлено, что модель Дебая не описывает экспериментальные значения  $C_p$  во всем исследованном интервале температур.

## Список литературы

- [1] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. ФТТ **41**, 7, 1259 (1999).
- [2] K. Beggold, T. Lorenz, J. Baier, M. Kriener, D. Senff, H. Roth, A. Severing, H. Hartmann, A. Freimuth, S. Barilo, F. Nakamura. Phys. Rev. B **73**, 104 430 (2006).
- [3] И.С. Шапльгин, Б.Г. Кахан, В.Б. Лазарев. ЖНХ **24**, 6, 1478 (1979).
- [4] А.А. Левин, Ю.И. Смолин, Ю.Ф. Шепелев, Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. ФТТ **42**, 1, 147 (2000).
- [5] П.А. Арсеньев, Л.М. Ковба, Х.С. Багдасаров, Б.Д. 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.
- [6] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина, А.А. Левин, Ю.Ф. Шепелев, Ю.И. Смолин. ФТТ **44**, 11, 2035 (2000).
- [7] А.Ю. Захаров, А.Е. Никифоров, С.Ю. Шашкин. ФТТ **41**, 6, 1096 (1999).
- [8] M. Braden, W. Paulus, A. Cousson, P. Vigouroux, G. Heger, A. Goukassov, P. Bourges, D. Petitgrand. Europhys. Lett. **25**, 625 (1994).
- [9] W. Zhang, K. Osamura. Metall. Trans. B **22B**, 705 (1991).
- [10] K.T. Jacob, T. Mathews, J.P. Hajra. Metall. Trans. B **24A**, 1655 (1993).
- [11] Yu.D. Tretyakov, A.R. Kaul, N.V. Makukhin. J. Solid State Chem. **17**, 183 (1976).
- [12] G.M. Kale, D.J. Fray. J. Am. Ceram. Soc. **78**, 7, 1882 (1995).
- [13] А.А. Bush, V. Ya. Shkuratov, А.В. Kuz'menko, Е.А. Tishchenko. Cryst. Rep. **47**, 2, 335 (2002).
- [14] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. ФТТ **52**, 7, 1274 (2010).
- [15] В.М. Денисов, Л.А. Иртыго, Л.Т. Денисова, В.В. Иванов. ТВТ **48**, 5, 790 (2010).
- [16] Е.И. Головенчиц, В.А. Санина. ФТТ **41**, 8, 1437 (1999).
- [17] H. Martinho, A.A. Martin, N.O. Moreno, J.A. Sanjurjo, C. Rettori, S.B. Oseroff, Z. Fisk, P.G. Pagliuso, J.L. Sarrao. Physica B **305**, 48 (2001).
- [18] S. Yamanaka, H. Kobayashi, K. Kurosaki. J. Alloys Comp. **349**, 269 (2003).
- [19] S. Yamanaka, H. Kobayashi, K. Kurosaki. J. Alloys Comp. **349**, 321 (2003).
- [20] А.З. Поташинский, В.Л. Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов. Наука, М. (1982). 382 с.
- [21] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.

- [22] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, С.Д. Кирик. ФТТ **55**, 6, 1244 (2013).
- [23] Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. УрО РАН, Екатеринбург (1977). 230 с.
- [24] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubsky, A. Strejc, P. Abrman. Thermochim. Acta **395**, 27 (2003).
- [25] С.П. Гордиенко, Б.В. Феночка, Г.Ш. Виксман. Термодинамика соединений лантаноидов. Наук. думка. Киев (1979). 376 с.
- [26] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [27] С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. Термохимия. Изд-во МГУ, М. (1966). Ч. II. 434 с.
- [28] А.Ф. Прекул, В.А. Казанцев, Н.И. Щеголихина, Р.И. Гуляева, К. Edagawa. ФТТ **50**, 11, 1933 (2008).
- [29] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, Г.С. Патрин, Н.В. Волков, Л.Г. Чумилина. ФТТ **55**, 4, 636 (2013).