

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

© Л.Т. Денисова¹, Ю.Ф. Каргин², В.М. Денисов¹

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

² 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 ослабевает 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

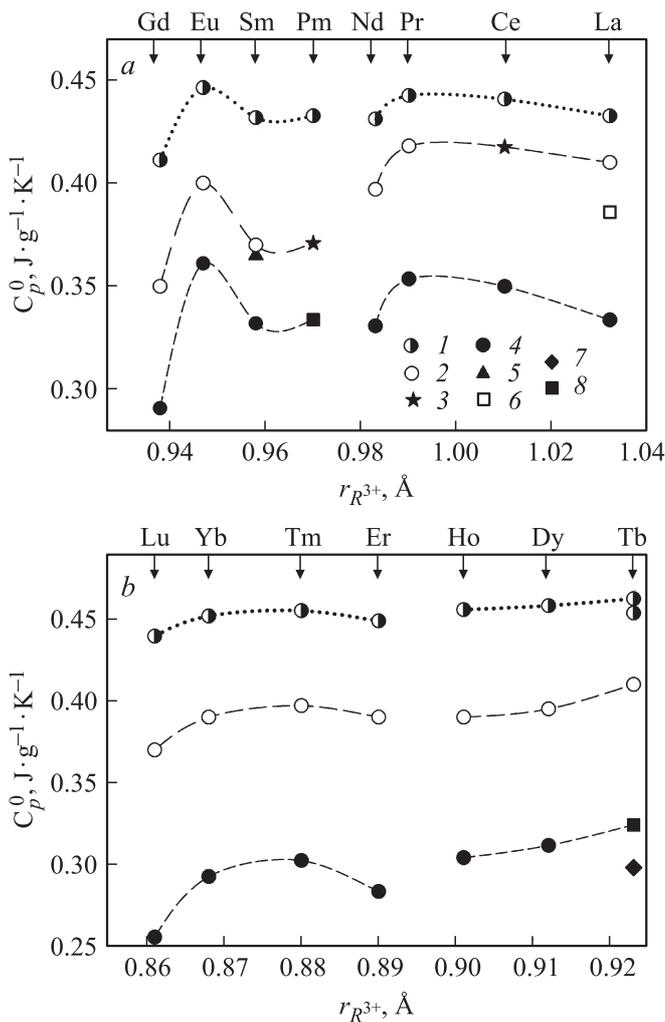


Рис. 1. Изменение удельной теплоемкости соединений R_2CuO_4 (a) и $R_2Cu_2O_5$ (b) в зависимости от радиуса иона R^{3+} . 1 — расчет по уравнению (1), 2 — наши данные, 3 — оценка, 4 — данные [17], 5 — [19], 6 — [20], 7 — [21], 8 — [22] (здесь и далее верхний ряд кривых — расчет по формуле Неймана–Коппа,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

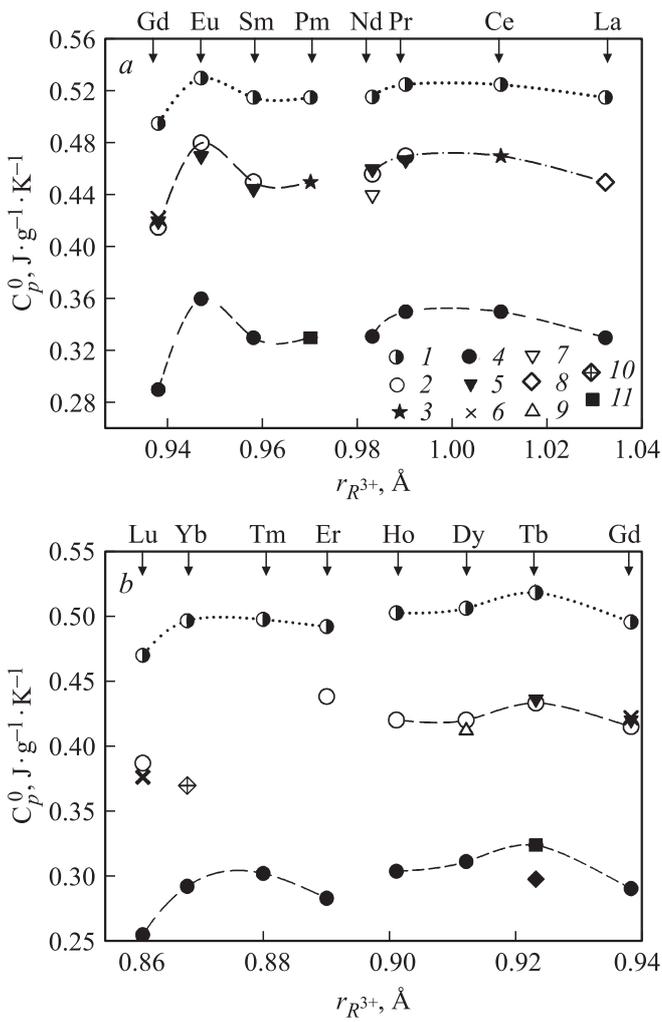


Рис. 2. Изменение удельной теплоемкости RVO_4 первой и второй (а), третьей и четвертой (b) тетрады в зависимости от радиуса иона R^{3+} . 1–3 — то же, что на рис. 1, 4 — данные [17], 5 — [35], 6 — [36], 7 — [37], 8 — [38], 9 — [39], 10 — [40], 11 — [22].

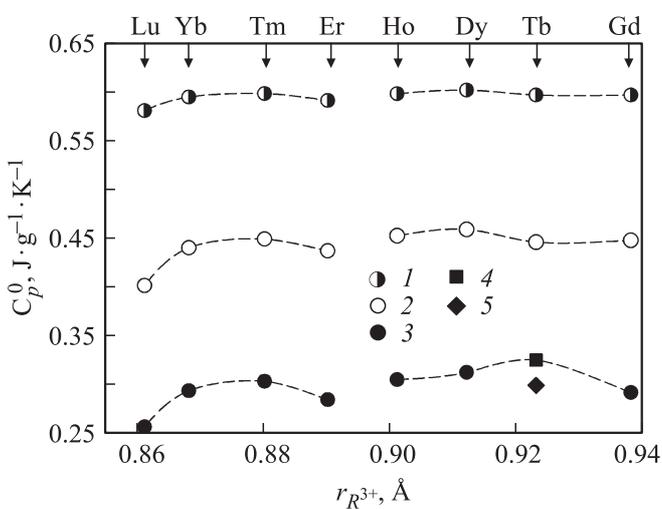


Рис. 3. Изменение удельной теплоемкости гранатов $R_3Al_5O_{12}$ в зависимости от радиуса иона R^{3+} . 1 — расчет по уравнению (1), 2 — данные [13], 3 — [17], 4 — [22], 5 — [21].

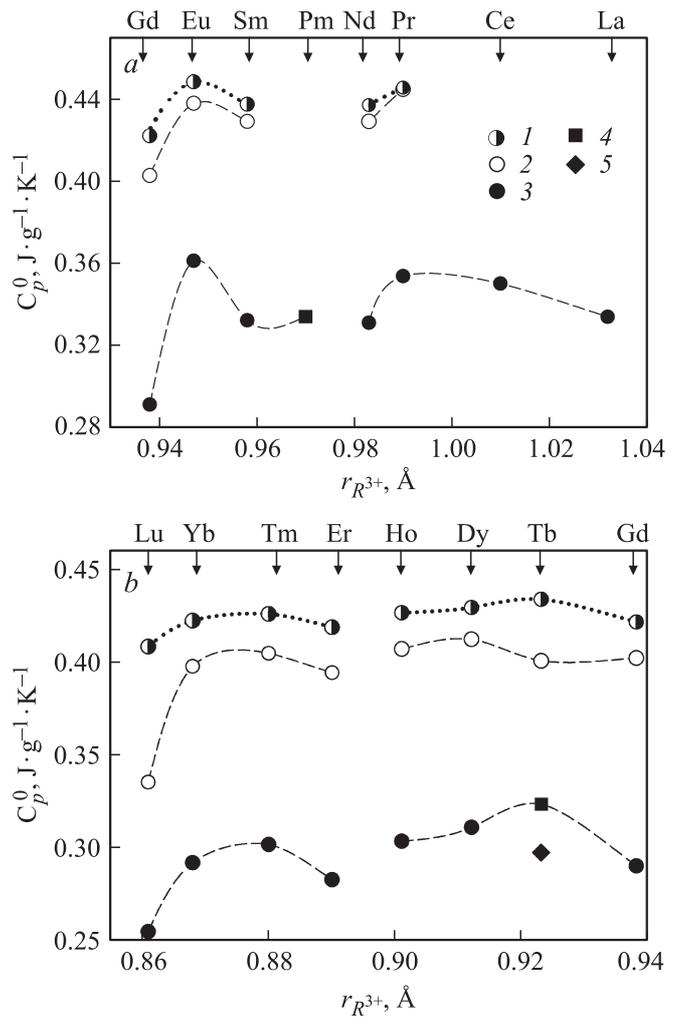


Рис. 4. Корреляция между значениями C_p^0 и $r_{R^{3+}}$ для гранатов $R_3Ga_5O_{12}$. а — первая и вторая тетрады, b — третья и четвертая тетрады РЗЭ. Обозначения те же, что на рис. 3.

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,

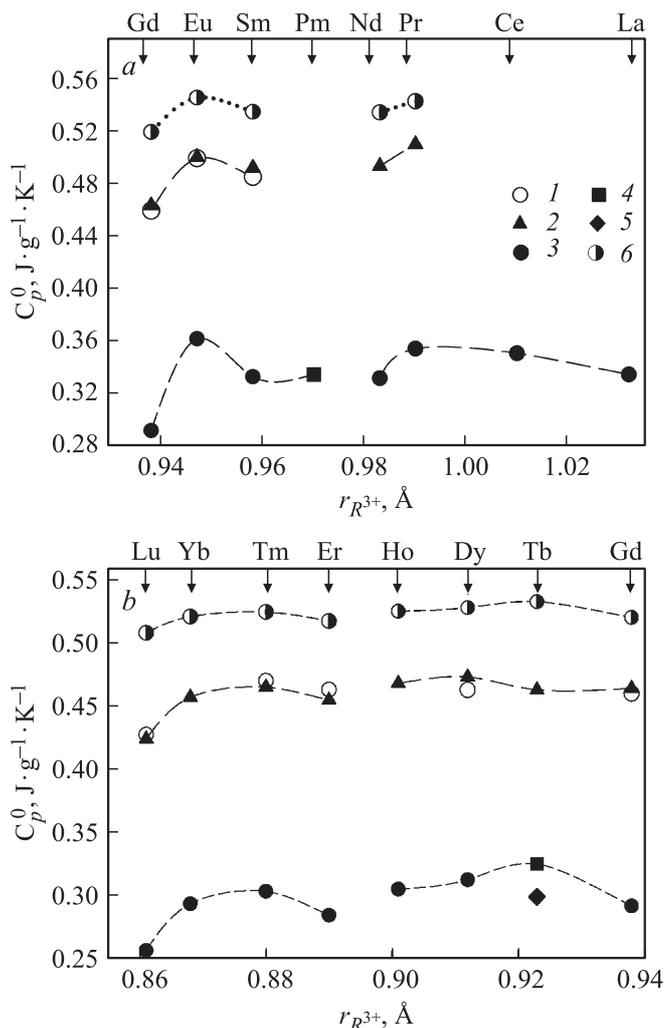


Рис. 5. Корреляция между значениями C_p^0 и $r_{R^{3+}}$ для гранатов $R_3Fe_5O_{12}$. *a* — первая и вторая тетрады, *b* — третья и четвертая тетрады РЗЭ. 1, 3 — [17], 2 — [13], 4 — [22], 5 — [21], 6 — расчет по уравнению (1).

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. *Geo, 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.