

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ $R_2Cu_2O_5$ ( $R = Dy, Ho, Er, Tm$ )

Чумилина Л.Г.

научный руководитель д-р хим. наук Денисов В. М.

*Сибирский федеральный университет*

Открытие сверхпроводимости в  $RBa_2Cu_3O_{7-x}$  стимулировало интенсивные исследования других купратов редкоземельных элементов (R). В системе R-Cu-O образуются соединения стехиометрии  $R_2CuO_4$ , где R – легкие элементы (от Pr к Gd), и  $R_2Cu_2O_5$  с тяжелыми R (от Tb до Lu). Последние вызывают большой интерес у исследователей, так как являются полупроводниками с высоким удельным сопротивлением, а также обладают антиферромагнитным упорядочением при низких температурах. Вследствие этого основное число работ посвящено исследованию магнитных свойств соединений, существующих в системе R-Cu-O, а сведений о термодинамических свойствах очень мало. Отсутствие информации о величинах температурной зависимости теплоемкости, необходимой для проведения термодинамических и теплофизических расчетов, не позволяет прогнозировать условия синтеза и применения данных соединений. Кроме этого, теплоемкость является объемной термодинамической характеристикой вещества и дает возможность в ряде случаев определить особенности фазовых переходов. Таким образом, целью работы являлось исследование температурной зависимости теплоемкости для соединений типа  $R_2Cu_2O_5$ , где  $R = Dy, Ho, Er, Tm$ .

Керамические образцы  $Dy_2Cu_2O_5$ ,  $Ho_2Cu_2O_5$ ,  $Er_2Cu_2O_5$ ,  $Tm_2Cu_2O_5$  получали твердофазным

синтезом. Стехиометрическую смесь из оксидов CuO и  $R_2O_3$  смешивали, прессовали в таблетки и отжигали на воздухе при 1273 К в течение 25 ч с пятью промежуточными помолами и прессованием. Состав полученных образцов контролировался рентгенофазовым анализом, который проводился на приборе X'Pert Pro фирмы Panalytical (Нидерланды) с полупроводниковым детектором PIXcel и графитовым монохроматором на вторичном луче (излучение  $CuK\alpha_{1,2}$ ). Для примера на рис. 1 приведена дифрактограмма для соединения  $Er_2Cu_2O_5$ .

Теплоемкость измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA 449C Jupiter. Эксперименты проводили в платиновых тиглях при скорости нагрева 20 К/мин в потоке аргона со скоростью подачи газа 25 мл/мин. В качестве вещества сравнения использовали сапфир  $\alpha-Al_2O_3$ .

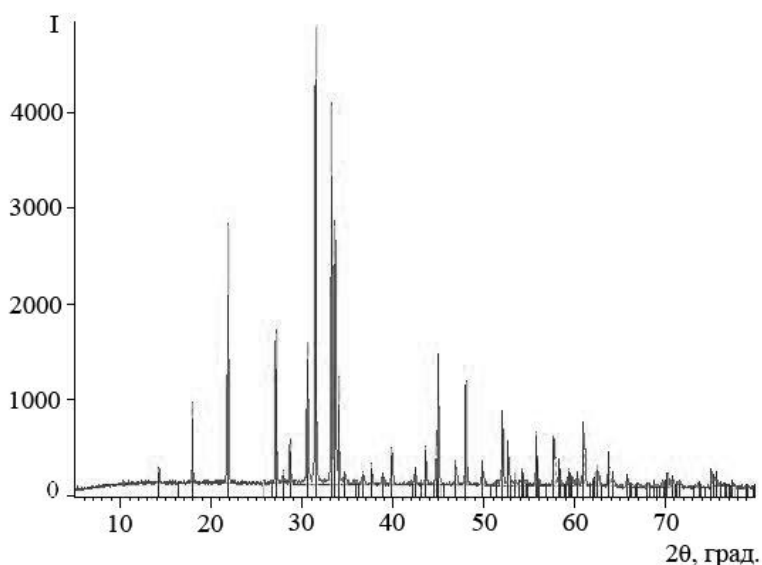
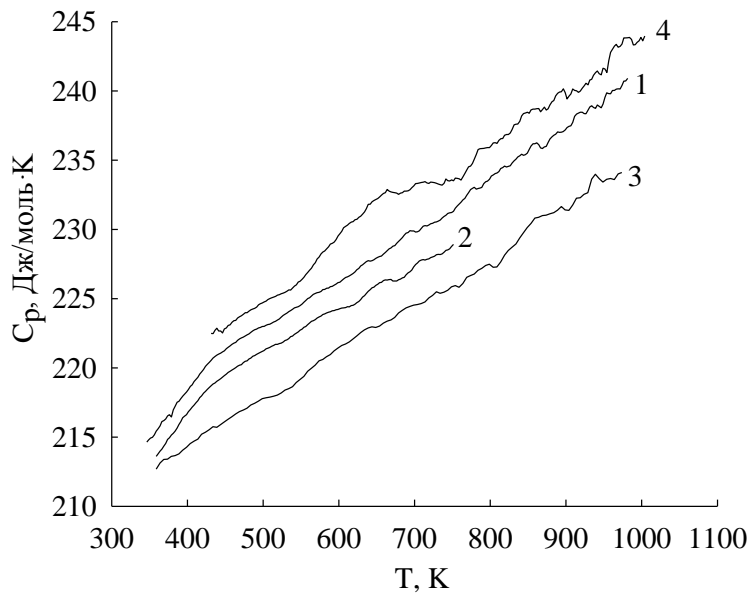


Рис.1 - Дифрактограмма  $Er_2Cu_2O_5$  при комнатной температуре

Температурный интервал измерений подбирали на основе предварительно проведенного дифференциального термического анализа.

На рис. 2 в представлены температурные зависимости молярной теплоемкости для исследованных соединений. Из приведенных результатов следует, что с ростом температуры значения  $C_p$  закономерно возрастают. Установлено, что с увеличением порядкового номера  $R$  в соединениях значения теплоемкости уменьшаются. Исключением является соединение  $Tm_2Cu_2O_5$ . Из литературных данных известно, что лантаноидам присущ тетрад-эффект - тип зависимости некоторых свойств  $f$ -элементов от порядкового номера, из-за которого весь ряд, начиная с лантана и заканчивая лютецием, разделен на тетрады, т.е. на четыре группы элементов с близкими свойствами: La—Nd, Pm—Gd, Tb—Er, Tm—Lu. Таким образом, тулий относится к другой тетраде в отличие от диспрозия, гольмия и эрбия. Это может являться причиной резкого увеличения значений теплоемкости  $Tm_2Cu_2O_5$ .



1 -  $Dy_2Cu_2O_5$ ; 2 -  $Ho_2Cu_2O_5$ ;  
3 -  $Er_2Cu_2O_5$ ; 4 -  $Tm_2Cu_2O_5$

Рис.2 - Температурная зависимость теплоемкости для соединений  $R_2Cu_2O_5$

Для соединений, содержащих Ho, Er и Tm, полученные значения теплоемкости описываются классическим уравнением Майера – Келли  $C_p = a + bT - cT^{-2}$  (Дж/(моль·К)):

-  $Ho_2Cu_2O_5$  (359 – 751 K):  

$$C_p = 216,72 + 18,40 \cdot 10^{-3}T - 11,92 \cdot 10^{-5}T^{-2}; \quad (1)$$

-  $Er_2Cu_2O_5$  (359 – 974 K):  

$$C_p = 200,50 + 34,50 \cdot 10^{-3}T - 7,38 \cdot 10^{-5}T^{-2}; \quad (2)$$

-  $Tm_2Cu_2O_5$  (431 – 1004 K):  

$$C_p = 210,32 + 33,7 \cdot 10^{-3}T - 5,45 \cdot 10^{-5}T^{-2}. \quad (3)$$

Для соединения  $Dy_2Cu_2O_5$  зависимость  $C_p = f(T)$  лучше описывается уравнением:  $C_p = a + bT + cT^{-2} + 2,36 \cdot 10^3 T^{-0,5}$  (Дж/(моль·К)):

-  $Dy_2Cu_2O_5$  (346 – 981 K)  

$$C_p = 97,58 + 73,7 \cdot 10^{-3}T - 42,91 \cdot 10^{-5}T^{-2} + 2,36 \cdot 10^3 T^{-0,5}. \quad (4)$$

На основании этих данных по известным термодинамическим уравнениям  $\Delta H = \int C_p(T) dT$  и  $\Delta S = \int C_p(T) dT / T$  рассчитаны термодинамические функции.