

УДК 536.63

High-Temperature Heat Capacity of Lanthanide Cuprates

**Liubov T. Denisova, Liubov G. Chumilina,
Viktor M. Denisov* and Sergey D. Kirik***
*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Received 12.01.2015, received in revised form 02.02.2015, accepted 03.03.2015

This paper presents data on the heat capacity of lanthanide cuprates obtained in the temperature range 354 – 877 K. The thermodynamic functions of the solid oxide compound have been calculated using the experimental data.

Keywords: heat capacity, enthalpy, entropy, oxides of lanthanum and copper.

Теплоемкость купрата лантана в области 354–877 К

**Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина,
В.М. Денисов, С.Д. Кирик**
*Сибирский федеральный университет
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Получены данные по теплоемкости $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ в интервале температур 354–877 К. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические функции твердого оксидного соединения.

Ключевые слова: теплоемкость, энтальпия, энтропия, оксиды лантана и меди.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: antluba@mail.ru

Введение

Несмотря на то что соединение $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ длительное время привлекает внимание исследователей [1–11], сведения о высокотемпературной теплоемкости в литературе отсутствуют. Данные о равновесной диаграмме состояния системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$ приведены в работах [1, 9, 12, 13]. По данным [1, 12] она характеризуется наличием двух соединений – La_2CuO_4 и $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. В то же время согласно [9, 13] в этой системе образуются три соединения: La_2CuO_4 , $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ и $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Соединение $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ является членом гомологического ряда $\text{La}_{2n+2}\text{Cu}_{n+4}\text{O}_{4n+7}$ при $n = 2$ [2].

Целью настоящей работы стало измерение высокотемпературной теплоемкости и расчета по этим данным термодинамических свойств $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Принимая во внимание, что $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ плавится инконгруэнтно [9, 13], получали его твердофазным синтезом. В данной технологии получения этого соединения существует противоречие. Согласно [6] $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ не может быть получен при $T = 1373$ К реакцией между La_2CuO_4 и CuO , в то время как, по данным [14], по названной реакции соединение может быть получено при $T = 1275$ К. В обоих случаях неизвестно время синтеза, количество помолов и т.д. По нашим данным, при синтезе по указанной выше реакции при температуре 1273 К в течение 35 ч (с промежуточными перетирами через каждые 5 ч и последующими прессованиями) образуется $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, не содержащий исходных продуктов. Контроль получаемых образцов проводили с использованием рентгенофазового анализа. На рентгенограммах, полученных на приборе X'Pert Pro фирмы Panalytical (Нидерланды), присутствовали только рефлексы, отвечающие соединению $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Полученные нами параметры структуры в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1.

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что наши результаты в целом согласуются с имеющимися сведениями о параметрах структуры $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. При этом лучшее согласие наблюдается с данными авторов работы [6, 7].

Измерение теплоемкости проводили в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии описана нами ранее [15, 16].

Таблица 1. Параметры структуры $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$

a, Å	b, Å	c, Å	β , град	Источник
13,86(1)	3,74	27,99(1)	106,3(1)	[5]
13,8640(14)	3,7469(3)	27,943(3)	106,06(2)	[6]
13,8640(14)	3,7469(3)	27,943(3)	106,06(2)	[7]
13,82	3,758(3)	28,030(3)	106,304(4)	[8]
		27,964	106,06	[9]
13,874	3,752	27,956	106,05	[10]
13,893(9)	3,754(2)	27,587(11)	102,84(7)	[11]
13,8640	3,7469	27,9430	106,06	Наши данные

На рис. 1 приведена температурная зависимость теплоемкости $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Видно, что значения C_p закономерно увеличиваются с ростом температуры, а на кривой $C_p = f(T)$ нет различного рода экстремумов. Полученные данные могут быть описаны уравнением (Дж/(моль·К))

$$C_p = 205,25 + 36,80 \cdot 10^{-3} T - 9,14 \cdot 10^{-5} T^2. \quad (1)$$

Наличие зависимости $C_p = f(T)$ позволяет по известным термодинамическим уравнениям рассчитать изменение энтальпии $H_T^0 - H_{354}^0$ и энтропии $S_T^0 - S_{354}^0$. Результаты расчета приведены в табл. 2.

На рис. 1 приведены также значения C_p , рассчитанные в модели Дебая [17]. Использовали при этом значение характеристической температуры Дебая $\Theta_D = 425$ К, полученное на основании величин C_p при низкой температуре. Заметим, что в модели Дебая рассчитывают C_v , а не C_p . Существует много уравнений, позволяющих рассчитать разность $C_p - C_v$ [17 – 19]. Тем не

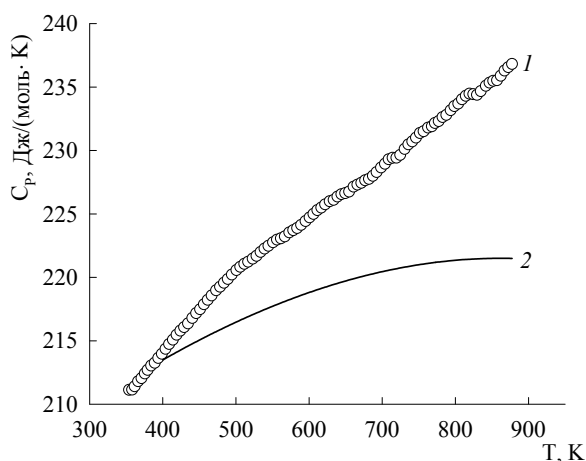


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$: 1 – экспериментальные данные; 2 – расчет по модели Дебая

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

T, К	C_p , Дж/(моль·К)	$H_T^0 - H_{354}^0$, кДж/моль	$S_T^0 - S_{354}^0$, Дж/(моль·К)
354	210,99	–	–
400	214,26	9,78	25,98
450	217,30	20,57	51,39
500	220,00	31,51	74,43
550	222,47	42,57	95,51
600	224,79	53,75	115,0
650	227,01	65,05	133,1
700	229,14	76,45	150,0
750	231,23	87,96	165,8
800	233,26	99,57	180,8
850	235,27	111,2	195,0

менее для того чтобы ими воспользоваться, требуются дополнительные данные. Так, например, для уравнения [19]

$$C_p = C_v(1 + 3\gamma_G\alpha T) \quad (2)$$

нужны сведения по температурному коэффициенту линейного расширения α и постоянной Грюнайзена γ_G . Для соединения $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ такие данные нами не найдены. Кроме того, есть сведения о том, что теория теплоемкости Дебая для ряда оксидных кристаллов имеет приближенный характер, а коэффициент Грюнайзена для них сложным образом зависит от температуры [20]. Поэтому можно предположить, что в первом приближении C_p и C_v для $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ не очень отличаются между собой. Это позволит сравнивать рассчитанное значение в модели Дебая с экспериментом. Из рис. 1 следует, что начиная с температуры ~ 400 К наблюдается некоторое различие рассчитанных и экспериментальных значений C_p , причем с ростом температуры это различие увеличивается.

Анализ этих результатов проведем подобно [19] в предположении, что избыточная теплоемкость в анализируемом интервале температур описывается соотношением

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

где Θ_E – характеристическая температура Эйнштейна. Представление полученных результатов в координатах $\ln(\Delta C T^2) - 1/T$ дает прямую линию (рис. 2) со значением коэффициента корреляции $r = 0,9982$. Соблюдение вкладов типа (3), по мнению авторов работы [19], означает, что колебательный спектр соединения $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ имеет локализованную оптическую моду, которая образуется в упорядоченных системах, если массы атомов компонентов существенно различаются.

Ранее нами была показана связь между составом оксидных соединений и их удельной теплоемкостью [22]. Из рис. 3 следует, что она наблюдается и для системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$. Это позволяет оценить значение C_p^0 для соединения $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$, для которого экспериментальные значения отсутствуют. Значение C_p^0 ($\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$) равно $0,40(7)$ Дж/(г·К).

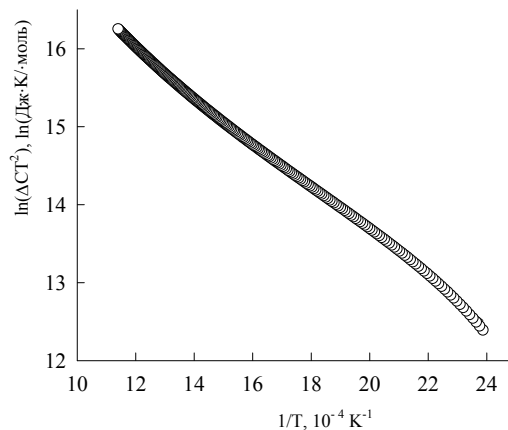


Рис. 2. Аппроксимация избыточной теплоемкости функцией Эйнштейна при $T \ll \Theta_E$

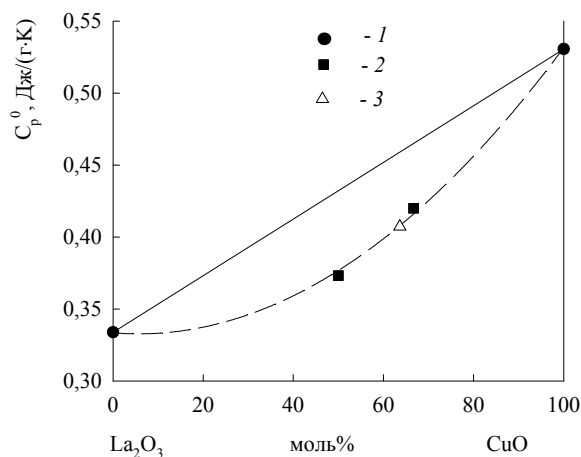


Рис. 3. Связь состава и удельных значений теплоемкости системы CuO – La₂O₃: 1 – [23]; 2 – наши данные; 3 – оценочные значения

Список литературы

1. Maljuk A.N., Emel'chenko G.A., Zver'kova I.I. et al. Crystallization regions of the La₂Cu₂O₅ and La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5-δ} phases un the La₂O₃–SrO–CuO system // Supercond. Sci. Technol. 1994. V. 7. P. 596–601.
2. Norrestam R., Nygren M., Bovin J.-O. New intermediate phases of the composition La_{2n+2}Cu_{n+4}O_{4n+7} in the La–Cu–O system: the crystal structure and thermal stability of La₂Cu₂O₅ // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991. V. 30. № 7. P. 864–866.
3. Sekar C., Watanabe T., Matsuda A. et al. Effect of silver addition on structure and electrical properties of the spin ladder compound La₂Cu₂O₅ single crystals // J. Cryst. Growth. 2001.V. 233. P. 466–472.
4. Kudo K., Noji T., Koike Y. et al. Thermal conductivity of the four–leg spin–ladder system La₂Cu₂O₅ single crystal // J. Low Temp. Phys. 2003. V. 131. № 3/4. P. 725–729.
5. Golosovsky I.V., Gukasov A.G., Polyakov V.A. et al. Magnetic structure of lanthanum copper oxide La₂Cu₂O₅ // J. Phys.: Condens. Mater. 1999. V. 11. P. 6959–6967.
6. Cava R.J., Siegrist T., Hessen B. et al. A new type homologous series in the La–Cu–O system // Physica C. 1991. V. 177. P. 115–121.
7. Cava R.J., Siegrist T., Hessen B. et al. A new homologous series of lanthanum copper oxides // J. Solid State Chem. 1991. V. 94. P. 170–184.
8. Ionov A.M., Maljuk A.N. LEED and spectroscopic studies of the atomic and electronic structure of La₂Cu₂O₅ // Surface Sci. 1997. V. 372. P. 323–328.
9. Sekar C., Watanabe T., Matsuda A. Crystal growth and characterization of the 4–leg ladder compound La₂Cu₂O₅ // J. Cryst. Growth. 2000. V. 212. P. 142–147.
10. Sekar C., Watanabe T., Matsuda A. et al. Crystal growth and transport properties of 4–leg spin–ladder compound La₂Cu₂O₅: occurrence of insulator–metal transition // Inter. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. P. 1201–1203.
11. Norrestam R., Nygren M., Bovin J. –O.–Neue Zwischenphasen der Zusammensetzung La_{2n+2}Cu_{n+4}O_{4n+7} im La–Cu–O–System; Kristallstruktur und thermische Stabilität von La₂Cu₂O₅ // Angew. Chem. 1991. B. 103. № 7. S. 891–893.

12. Maljuk A.N., Kulakov A.B., Emel'chenko G.A. Temperature dependence of the dissolution enthalpy of the La_2CuO_4 and Nd_2CuO_4 phases and complex formation in cuprate melts // *J. Cryst. Growth*. 1995. V. 151. P. 102–106.
13. Schüpp B., Sekar C., Gruner W. et al. Crystal structure investigations and thermal behavior of the five-leg spin ladder compound $\text{La}_8\text{Cu}_7\text{O}_{19}$ // *Z. Anorg. Alg. Chem.* 2004. V. 630. P. 663–668.
14. Geny J., Meen J.K., Elthon D. Phase equilibria of the La_2O_3 – SrO – CuO system at 950 °C and 10 kbar // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. № 12. P. 3083–3089.
15. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртыго Л.А. и др. Теплофизические свойства монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Физика тверд. тела*. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277 [Denisov V.M., Denisova L.T., Irtyugo L.A. et al. Thermal physical properties of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals // *Physics of the Solid State*. 2010. V. 52 (7). P. 1362-1365].
16. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртыго Л.А. и др. Высокотемпературная теплоемкость $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$ // *Физика тверд. тела*. 2012. Т.54. № 12. С. 2229–2231. [Denisov V.M., Denisova L.T., Irtyugo L.A. et al. High-temperature heat capacity of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$ // *Physics of the Solid State*. 2013. V. 55 (1). P. 240-242].
17. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. II. М.: МГУ, 1966. 434 с. [Skuratov, S.M., Kolesov, V.P., and Vorob'ev, V.F. *Termokhimiya (Thermochemistry)*. Moscow: Mosk. Gos. Univ., 1966, part 2. 434 p.]
18. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 320 с. [Livshic B.G., Kraposhin V.S., Lineckei Ya.L. *Physical properties of metals and alloys*. M. Metallurgia, 1980. 320 p.]
19. Прекул А.Ф., Казанцев В.А., Щеголихина Н.И. и др. Высокотемпературная теплоемкость квазикристалла $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ // *Физика тверд. тела*. 2008. Т. 50. № 11. С. 1933–1935. [Prekul A.F., Kazancev V.A., Schegolihina N.I. et al. High-temperature heat capacity of kvazikristalla // *Fizika Tverdogo Tela*. 2008. V. 50. № 11. P. 1933–1935. (In Russ.)]
20. Антюхов А.М., Пашинкин А.С., Моисеев Н.В. Теплоемкость гранатовых кристаллов в интервале 4,3–300 К // Третья Всесоюзн. конф. «Термодинамика и материаловедение полупроводников». М.: АН СССР, 1986. Т. III. С. 162–163. [Antuhov A.M., Pashinkin A.S., Moiseev, N.V. Heat capacity of garnet chip in the range 4,3–300 K // *Tret'ya Vsesoyuznaya konferentsiya «Termodinamika i materialovedenie poluprovodnikov»*. 1986. V. III. P. 162–163. (In Russ.)]
21. Денисов В.М., Иртыго Л.А., Денисова Л.Т. Высокотемпературная теплоемкость оксидов системы GeO_2 – PbO // *Физика тверд. тела*. 2011. Т. 53. № 4. С. 642–646. [Denisov V.M., Irtyugo L.A., Denisova L.T. High-temperature heat capacity of oxides in the GeO_2 – PbO system // *Physics of the Solid State*. 2011. V. 53 (4). P. 689-693].
22. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides // *Thermochem. Acta*. 2003. V. 395. P. 27–46.