

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТОВ СОСТАВА LnAlO_3 ($\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$) ОТ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ОБРАЗУЮЩИХ ИХ МЕТАЛЛОВ

Копань А.Р., Горбачук Н.П., Лакиза С.Н., Тищенко Я.С., Кириенко С.Н.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев - 142, 03680, Украина, e-mail: allakop@ipms.kiev.ua

Перовскитоподобные соединения общего состава ABO_3 активно исследуют благодаря их привлекательным пьезоэлектрическим, сегнетоэлектрическим, диэлектрическим, ион-проводящим свойствам. Ортоалюминаты редкоземельных металлов RAlO_3 являются потенциальными материалами для подложки высокотемпературных сверхпроводников, а также электролитов в твердооксидных топливных элементах.

При создании, обработке и использовании таких материалов термодинамические свойства веществ имеют большое значение. В литературе отсутствуют экспериментальные данные по термодинамическим свойствам SmAlO_3 . Цель настоящей работы – исследовать энтальпию SmAlO_3 в интервале 472–2252 К и сравнить полученные результаты с данными литературы для LaAlO_3 [1] и NdAlO_3 [2].

Синтез SmAlO_3 проводили методом разложения совместнокристаллизованных нитратов. Исходными реагентами были промышленные реактивы Sm_2O_3 (ОСЧ ЕН 48-4-180-72) и Al_2O_3 (ЧДА, ТУ 6-09-426-75). По данным РФА (ДРОН-1,5, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение с Ni-фильтром) на рентгенограмме образца обнаружены только линии SmAlO_3 . Постоянные кристаллической решетки этой фазы $a = 0,5291$, $b = 0,5287$, $c = 0,7474$ нм, что согласуется с данными литературы. Петрографический анализ подтвердил однофазность материала с показателем преломления $n=2,08$.

Приращение энтальпии SmAlO_3 относительно 298,15 К измеряли методом смешения на ВДК НТ-1500 фирмы «Setaram» и на высокотемпературной калориметрической установке. Ошибка измерений $H(T) - H(298,15 \text{ К})$ составила 1,5%. При 1055 и 2103 К наблюдали фазовые переходы в SmAlO_3 из ромбической в тригональную и из тригональной в кубическую модификацию перовскита, соответственно. Получены температурные зависимости энтальпии ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$) в интервале 298–1049 К

$$H^0(T) - H^0(298,15 \text{ К}) = 1,8505 \cdot 10^{-2} T^2 + \quad (1)$$

$$+ 104,14T + 1676040 T^{-1} - 38316,$$

а в интервале 1061 – 2070 К

$$H^0(T) - H^0(298,15 \text{ К}) = -0,0541 \cdot 10^{-2} T^2 + \quad (2)$$

$$+ 148,33 \cdot T + 6060220 \cdot T^{-1} - 64502.$$

Зависимости теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) моноалюмината самария от температуры в интервале 298,15–2100 К были рассчитаны из уравнений (1), (2).

Значения теплоемкости SmAlO_3 в интервале 298–2100 К в сравнении с известными литературными данными для изоструктурных алюминатов [1, 2] приведены на рисунке.

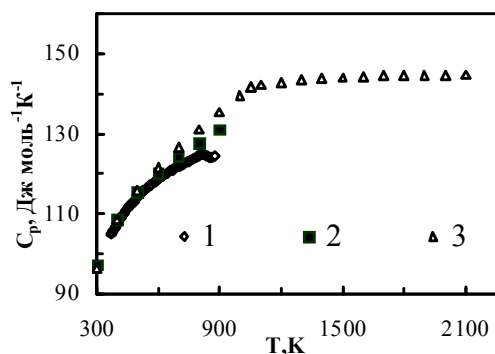


Рис. Низкотемпературная теплоемкость моноалюминатов РЗМ:

1 – LaAlO_3 [1]; 2 – SmAlO_3 ; 3 – NdAlO_3 [2].

Как показано на рисунке, в интервале 500–900 К теплоемкость SmAlO_3 увеличивается в ряду $\text{LaAlO}_3 \rightarrow \text{NdAlO}_3 \rightarrow \text{SmAlO}_3$. Наблюдаемые различия, в основном, связаны с вкладом в теплоемкость по Шоттки в результате перехода 4f-электронов ионов Sm^{3+} и Nd^{3+} на более высокие мультиплетные уровни.

[1] Hayward S.A. Transformation processes in LaAlO_3 . Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical and Raman studies / S.A. Hayward, F.D. Morrison, S.A.T. Redfern // J. Physical Review B. – 2005. – 054110-1-054110-054117.

[2] Van der Laan, Konings R.J.M., Van Genderen A.C.G., Van Miltenburg J.C. / The heat capacity of NdAlO_3 from 0 to 900 K. – Thermochim. Acta. – 1999. - V. 329. – P. 1-6.