

УДК 536.7+537.31+620.3+546.711/.717:654.33:56:47

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МЕДНО-ЦИНКОВОГО МАНГАНИТА ЛАНТАНА И НАТРИЯ $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$

© 2022 г. Ш. Б. Касенова¹, Ж. И. Сагинтаева¹, Б. К. Касенов¹*,
Е. Е. Куанышбеков¹, А. А. Мухтар¹, К. С. Какенов²

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

²Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза, Караганда, Казахстан

*E-mail: kasenov1946@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.

После доработки 03.09.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

Методом динамической калориметрии в интервале температур 298.15–673 К исследованы температурные зависимости теплоемкости наноструктурированного медно-цинкового манганита лантана и натрия $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$. На кривой зависимости теплоемкости от температуры при 348 К выявлен скачок, вероятно связанный с фазовым переходом II рода. С учетом температуры фазового перехода выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости. Рассчитана стандартная энтропия, вычислены температурные зависимости термодинамических функций исследуемого манганита. В интервале 293–483 К на измерителе LCR (Тайвань) исследована температурная зависимость электросопротивления. Выявлено, что при 343 К возможная полупроводниковая проводимость переходит в металлическую и при 443 К металлическая – в полупроводниковую. Рассчитаны ширины запрещенной зоны.

DOI: 10.31857/S0040364422010173

ВВЕДЕНИЕ

Синтез сложных оксидных материалов, включающих в свой состав одновременно оксиды *s*-, *d*- и *f*-элементов, с образованием единой фазы наноструктурированных частиц так же, как и исследование их физико-химических свойств, представляет в настоящее время большой интерес для исследователей. В особенности это связано с открытием эффектов сверхпроводимости и гигантского и колоссального магнетосопротивления в купратах и манганитах редкоземельных элементов, легированных оксидами щелочноземельных металлов. Также это связано с обнаружением явления гигантской диэлектрической проницаемости в никелатах редкоземельных металлов, замещенных оксидами щелочноземельных металлов [1–5].

Целью данной работы является исследование термодинамических и электрофизических свойств впервые полученного наноструктурированного медно-цинкового манганита лантана и натрия $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ проводился методом керамической технологии аналогично LaSrCoCuMnO_6 и LaSrNiCuMnO_6 [6]. Исходные La_2O_3 (ос.ч.), CuO , ZnO , Mn_2O_3 , Na_2CO_3 (ч.д.а.) в стехиометриче-

ских отношениях в пересчете на $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ тщательно перемешивались, перетирались в агатовый тигель и отжигались в печи “SNOL” при температуре 800°C в течение 10 ч. Затем она охлаждалась до комнатной температуры, перетиралась и перемешивалась. Далее смесь отжигалась при температуре 1200°C в течение 20 ч, затем охлаждалась опять до комнатной температуры с повторением процессов перетирания и перемешивания. Низкотемпературный отжиг смеси проведен при 400°C в течение 10 ч.

Для получения наноструктурированных частиц поликристаллы $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ измельчались на вибрационной мельнице “Retsch” (Германия). Размеры наноструктурированных частиц составляли от 97 до 384 нм. Размеры определялись на электронном микроскопе MJRA. 3LMU Tescan. Согласно [7], если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер ее структурного элемента. Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причем линейные размеры могут значительно превышать 100 нм.

Рентгенофазовый анализ наноструктурированного $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ проводился на установке ДРОН-2.0. Индексирование рентгенограммы про-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$

T, K	$C_p^\circ \pm \delta, \text{Дж}/(\text{моль К})$	$C_p \pm \Delta, \text{Дж}/(\text{г К})$
298.15	0.5607 ± 0.0151	261 ± 25
323	0.8222 ± 0.0192	349 ± 30
348	0.9423 ± 0.0143	438 ± 24
373	0.8811 ± 0.0194	401 ± 32
398	0.7299 ± 0.0231	364 ± 42
423	0.7027 ± 0.0207	327 ± 35
448	0.7696 ± 0.0182	359 ± 31
473	0.7981 ± 0.0145	388 ± 25
498	0.8890 ± 0.0162	414 ± 27
523	0.9443 ± 0.0184	439 ± 30
548	0.9727 ± 0.0152	462 ± 25
573	0.8418 ± 0.0205	483 ± 34
598	1.0813 ± 0.0205	503 ± 34
623	1.1545 ± 0.0323	522 ± 53
648	1.1650 ± 0.0205	540 ± 34
673	1.2003 ± 0.0174	558 ± 29

водилось аналитическим методом [8], а пикнометрическая плотность определялась согласно методике [9]. На основании проведенных рентгенографических исследований установлено, что $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ кристаллизуется в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $a = 14.82 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $V^\circ = 3254.95 \pm 0.06 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $V_{\text{эл.яч}}^\circ = 813.74 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}} = 4.13$, $\rho_{\text{пикн}} = 4.09 \pm 0.05 \text{ г/см}^3$.

Измерение теплоемкости наноструктурированного $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ проводилось в интервале 298.15–673 К на калориметре ИТ-С-400. Принцип работы, градуировка калориметра изложены в [10] и в [6] подробно описаны при исследовании теплоемкости LaSrCoCuMnO_6 и LaSrNiCuMnO_6 . Проверка работы калориметра проводилась измерением теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в интервале 173–673 К и сравнением полученных данных о теплоемкости с рекомендованными [11]. Экспериментальные значения теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, измеренные в интервале 180–650 К [6], согласовывались с новыми рекомендованными величинами [11] в пределах $\pm 3\%$. Теплоемкость измерялась через 25 К согласно техническим характеристикам калориметра, и при каждой температуре проводились по пять параллельных экспериментов. Результаты обрабатывались методами математической статистики. Максимальная погрешность измерений согласно паспортным данным прибора не превышает $\pm 10.0\%$.

Для осредненных значений при каждой температуре определялась оценка среднеквадратичного отклонения δ согласно [10]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}},$$

где n – количество экспериментов, C_i – измеренное значение удельной теплоемкости, \bar{C} – среднее арифметическое измеренных значений удельной теплоемкости.

Случайная составляющая погрешности вычислялась по формуле [10]

$$\Delta = \frac{\delta t_p}{C} \times 100,$$

где Δ – в %, t_p – коэффициент Стьюдента (для $n = 5$, $t_p = 2.75$ при доверительном интервале $p = 0.95$).

Систематическая составляющая погрешности молярных теплоемкостей рассчитывалась по формуле [10]

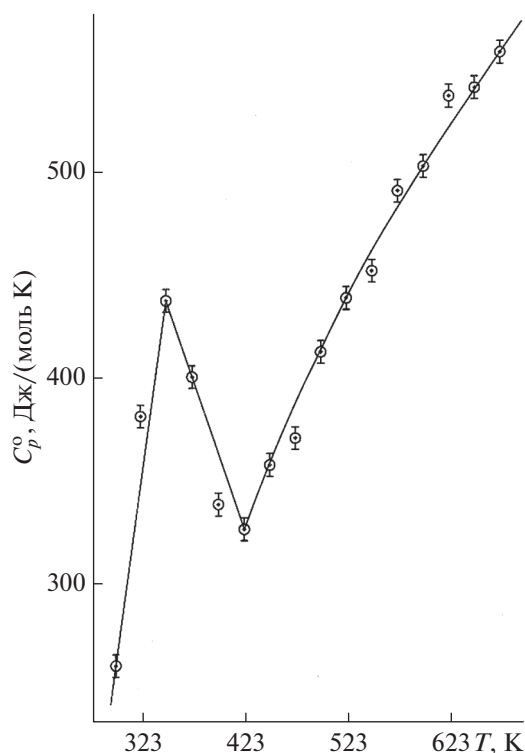
$$\Delta_c = \frac{\bar{C} - C_o}{C_o} \times 100,$$

где C_o – значение теплоемкости $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ при температуре, при которой определялась теплоемкость.

Предел допускаемой основной погрешности определялся так

$$\Delta = \Delta_c \pm \Delta.$$

В табл. 1 и на рис. 1 приведены результаты измерения теплоемкости $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$.

**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$.

Электросопротивление $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ исследовалось в интервале 293–483 К на приборе LCR (производство Тайвань) при рабочих частотах 1.5 и 10 кГц. Измерения проводились с интервалом 10 К. Предварительно изготавливались плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1.3 мм со связующей добавкой. Прессование проводилось под давлением 20 кг/см³. Полученные диски обжигались при температуре 673 К в печи “SNOL” в течение 6 ч. Далее они тщательно двусторонне шлифовались. Применена двухэлектродная система. Для получения зависимости между электрической индукцией и напряженностью электрического поля использована схема Сойлера–Тауэра [12, 13]. Результаты измерения электросопротивления приведены в табл. 2 и на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований теплоемкости $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ показывают, что при 348 К соединение претерпевает аномальный скачок, вероятно связанный с фазовым переходом II рода, обусловленный изменениями магнитных, электрофизических и других характеристик. С учетом температуры фазового перехода получены уравнения температурной зависимости теплоемкости $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ [Дж/(моль К)]:

$$C_{p(1)}^\circ = -(796 \pm 61) + (3546.6 \pm 273.4) \times 10^{-3} T \quad (298.15\text{--}348 \text{ К}),$$

$$C_{p(2)}^\circ = (955 \pm 74) + (1484.5 \pm 114.4) \times 10^{-3} T \quad (348\text{--}423 \text{ К}),$$

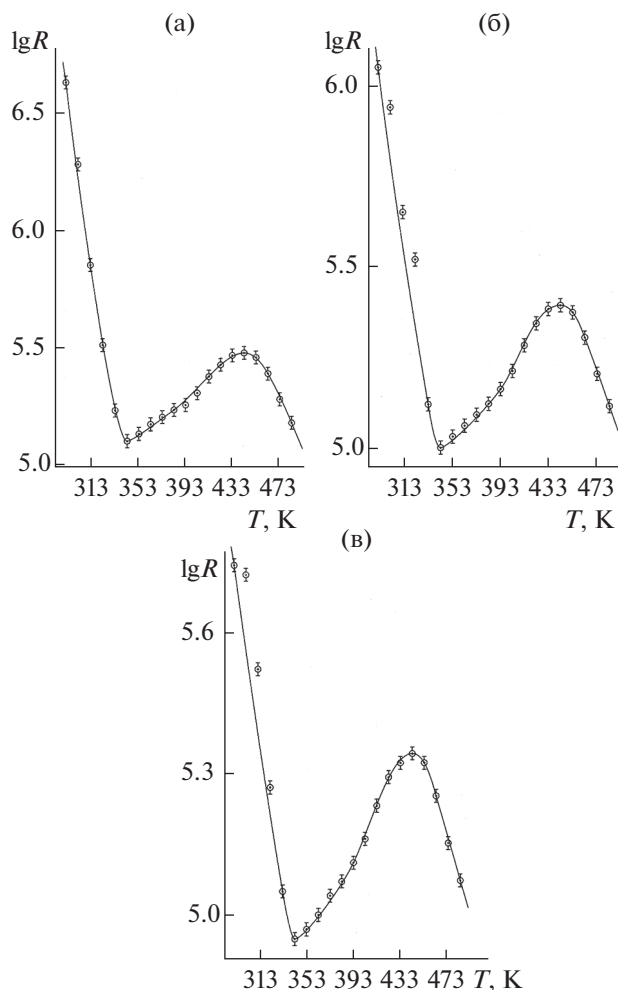


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ при различных частотах, равных 1 кГц (а), 5 (б), 10 (в).

Таблица 2. Значения термодинамических функций соединения $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$

$T, \text{ К}$	$C_p^\circ(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль К)	$S^\circ(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15) \pm \Delta,$ Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль К)
298.15	261 ± 20	285 ± 9	—	285 ± 31
300	268 ± 21	287 ± 31	530 ± 40	285 ± 31
350	445 ± 34	342 ± 37	18350 ± 1400	289 ± 31
400	361 ± 28	395 ± 42	38250 ± 2950	299 ± 32
450	361 ± 28	435 ± 47	55430 ± 4300	312 ± 33
500	416 ± 32	476 ± 51	74920 ± 5800	326 ± 35
550	463 ± 36	518 ± 55	96940 ± 7500	342 ± 37
600	504 ± 39	560 ± 60	121160 ± 9350	358 ± 38
650	542 ± 42	602 ± 64	147330 ± 11400	376 ± 40
675	559 ± 43	623 ± 67	161100 ± 12400	384 ± 41

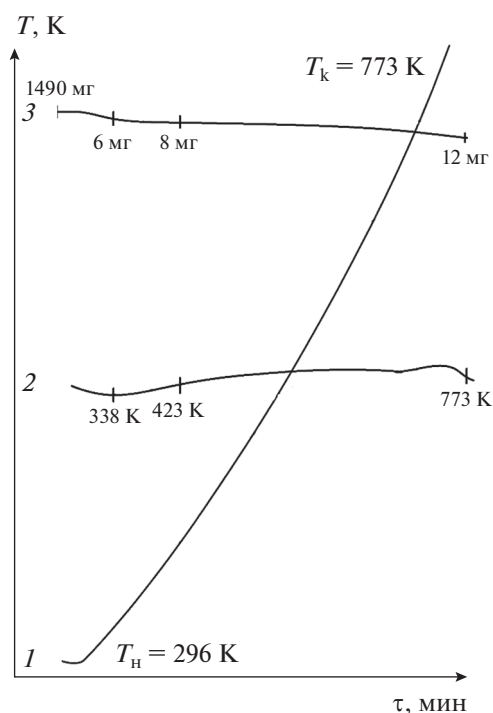


Рис. 3. Дериватограмма $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$: 1 – график изменения температуры во времени, 2 – результаты ДТА, 3 – кривая термогравиметрии.

$$C_{p(3)}^{\circ} = (321 \pm 25) + (464.3 \pm 35.8) \times 10^{-3} T - (340.7 \pm 26.3) \times 10^5 T^{-2} \quad (423-673 \text{ K}).$$

Для выяснения возможного изменения плотности при фазовом переходе II рода при 348 К у $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ проведен термический анализ на дериватографе системы “Паулик–Паулик–Ердеи” в интервале 296–773 К (рис. 3). Условия съемки: масса манганита – 1490 мг, $T_{\text{кон}}$ – 773 К, скорость нагрева – 10 град/мин. На кривой результатов дифференциального термического анализа (ДТА) при температуре, близкой к 348 К, не наблюдается эффектов фазовых переходов ни I рода, ни II рода. Небольшой пологий эндоэффект при 338–423 К связан с удалением адсорбционной влаги, на что также указывает кривая термогравиметрии. Убыль веса при этих температурах составляет 8 мг, т.е. 0.54% массы манганита. Отсутствие полиморфного перехода при данной температуре на кривой ДТА указывает на то, что при этой температуре не изменяется тип сингонии, т.е. кубическая модификация $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ до и после 348 К остается неизменной и плотность кристалла также не претерпевает изменений. Обычно на кривой ДТА отражаются эффекты фазового перехода I рода, связанные с изменениями тепловых эффектов (полиморфные превращения, плавление, кипение,

разложение и др.) [14], а фазовые переходы II рода (рис. 3), электрофизических характеристик, на кривой ДТА не отражаются. Фазовый переход при 348 К, вероятно, связан с магнитными упорядочениями с образованием ферромагнетика (точка Кюри), антиферромагнетика (точка Нееля) и изменениями типа проводимости.

На достоверность экспериментальных данных по теплоемкостям указывает также то обстоятельство, что экспериментальное значение стандартной теплоемкости, равное 261 ± 25 Дж/(моль К), находится в хорошем согласии с расчетной величиной 258.6 Дж/(моль К), вычисленной с использованием системы ионных инкрементов [15].

Стандартная энтропия $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ рассчитана с использованием системы ионных энтропийных инкрементов с точностью $\pm 3.0\%$ [15] и равна 285 ± 9 Дж/(моль К). На основе экспериментальных значений теплоемкости и расчетного значения стандартной энтропии по известным соотношениям в интервале 298.15–675 К вычислены зависимости от температуры теплоемкости и термодинамических функций $S^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ (табл. 3).

На основании зависимости электросопротивления от температуры $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ (табл. 2,

Таблица 3. Электросопротивление R $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ при трех частотах (кГц)

$T, \text{ K}$	$R, \text{ Ом}$		
	$f=1$	$f=5$	$f=10$
293	4267000	1118000	547900
303	1920000	875600	521700
313	700800	447500	327600
323	320600	331000	184200
333	171500	132200	112300
343	125400	100700	88580
353	134700	106100	93070
363	148900	115100	100600
373	159400	123800	108700
383	168500	132600	117300
393	179500	144000	128300
403	199600	162500	145600
413	231900	190400	170700
423	265600	218300	194600
433	289700	238200	211100
443	297700	244700	216600
453	284200	234300	207600
463	240500	200900	179600
473	185600	157300	142500
483	149100	127700	117100

рис. 2) можно прогнозировать, что в интервале 293–343 К данное соединение проявляет, вероятно, полупроводниковую, при 343–443 К металлическую и при 443–483 К снова полупроводниковую проводимость.

С учетом ширины запрещенной зоны, равной 0.93 эВ в интервале 293–343 К, а при 443–483 К – 2.26 эВ, изучаемый манганит предположительно можно отнести к узкозондовым полупроводникам.

Сравнение температурных зависимостей теплоемкости и электросопротивления $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ показывает, что аномальный скачок теплоемкости при 348 К и возможный переход от полупроводниковой проводимости к металлической при 343 К в некоторой степени проясняет природу фазового перехода II рода на кривой зависимости $C_p^\circ \sim f(T)$.

С увеличением частоты измерений при всех температурах наблюдается уменьшение электросопротивления, а значит, данное соединение можно отнести к соединениям, обладающим емкостным сопротивлением (табл. 2). Следует отметить, что величины емкостных сопротивлений обратно пропорциональны значениям частот тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Калориметрическим методом в интервале 298.15–673 К исследована температурная зависимость теплоемкости наноструктурированного медно-цинкового манганита $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$.

2. На кривой зависимости теплоемкости от температуры у $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$ при 348 К выявлен скачок теплоемкости, вероятно связанный с фазовым переходом II рода.

3. На основе экспериментальных и расчетных данных вычислены температурные зависимости $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, $\Phi^{\text{xx}}(T)$.

4. В интервале 293–483 К при частотах 1, 5 и 10 кГц исследована температурная зависимость электросопротивления наноструктурированного $\text{LaNa}_2\text{CuZnMnO}_6$. Выявлено, что медно-цинковый манганит в различных интервалах температур проявляет различную проводимость. Вычислены ширины запрещенной зоны, равные 0.93 эВ (293–343 К) и 2.26 эВ (443–483 К).

5. Наблюдается некоторая взаимосвязь фазового перехода II рода при 348 К на кривой зависимости $C_p^\circ(T)$ с температурой перехода от возможной полупроводниковой проводимости к металлической при 343 К.

Работа выполнена в рамках договора, заключенного между Комитетом науки Министерства об-

разования и науки Республики Казахстан и Химико-металлургическим институтом им. Ж. Абишева по гранту ИРН №№ АР08855601.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Третьяков Ю.Д., Брылёв О.А.* Новые поколения неорганических функциональных материалов // Рос. хим. журн. Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. XLIV. № 4. С. 10.
2. *Ерин Ю.* Найдено вещество с гигантским значением диэлектрической проницаемости // Химия и химии. 2009. № 1. С. 16. http://chemistry-chemists.com/N1_2009/16-22.pdf
3. *Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г., Белоусова О.В., Ortega D.* Ферромагнитные наночастицы Zn/ZnO // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 4. С. 399.
4. *Абдуллин Х.А., Бакранов Н.Б., Исмаилов Д.В., Калкозова Ж.К., Кумекоев С.Е., Подрезова Л.В., Cicero G.* Композитные материалы на основе наноструктурированного оксида цинка // ФТП. 2014. Т. 48. Вып. 4. С. 487.
5. *Солин Н.И., Наумов С.В.* Магнитные и электрические свойства слабелегированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$ с недостатком марганца // ЖЭТФ. 2013. Т. 143. Вып. 1. С. 166.
6. *Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Кунаньшбеков Е.Е., Хабдолда Г.* Термодинамические характеристики кобальто (никелито)-купрато-манганитов LaSrCoCuMnO_6 и LaSrNiCuMnO_6 // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 208.
7. *Третьяков Ю.Д.* Проблема развития нанотехнологии в России и за рубежом // Нанометр. 2006. <http://nanometer.ru/2006/11/17/5819225/html>
8. *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. 160 с.
9. *Кивилис С.С.* Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191 с.
10. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюб. завод “Эталон”, 1986. 48 с.
11. *Бодряков В.Ю., Быков А.А.* Корреляционные характеристики температурного коэффициента объемного расширения и теплоемкости корунда // Стекло и керамика. 2015. № 2. С. 30.
12. *Окадзаки К.* Технология керамических материалов. М.: Энергия, 1976. 327 с.
13. *Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Касенов Б.К., Давренбеков С.Ж., Сергазина С.М., Жумадилов Е.К.* Теплоемкость и электрофизические свойства ферритов состава $\text{GdMeFe}_2\text{O}_5$ (Me – Li, Na, K, Cs) // ТВТ. 2013. Т. 51. № 1. С. 61.
14. *Резницкий Л.А.* Калориметрия твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1981. 184 с.
15. *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик. В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики / Под ред. Титова В.А. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.