

TERMODYNAMICKÉ VLASTNOSTI SMĚSNÝCH OXIDŮ V SYSTÉMU CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅

JINDŘICH LEITNER^a, MILAN HAMPL^a,
DAVID SEDMIDUBSKÝ^b, KVĚTOSLAV
RŮŽIČKA^c, PAVEL SVOBODA^d

^a Ústav inženýrství pevných látek, ^b Ústav anorganické chemie, ^c Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, Praha 6, ^d Katedra fyziky kondenzovaných látek, Matematika-fyzikální fakulta, Univerzita Karlova v Praze, Ke Karlovu 5, Praha 2
jindrich.leitner@vscht.cz

Došlo 14.4.09, přijato 24.6.09.

Klíčová slova: směsné oxidy, tepelná kapacita, entropie, entalpie, Gibbsova energie

Obsah

1. Úvod
2. Popis binárních a vybraných ternárních systémů
3. Příprava směsných oxidů
 - 3.1. Objemové vzorky
 - 3.2. Tenké vrstvy
4. Termodynamická data
 - 4.1. Základní termodynamické funkce pro čisté pevné látky a tuhé roztoky
 - 4.2. Experimentální metody pro stanovení termodynamických funkcí směsných oxidů
 - 4.3. Odhadové metody
 - 4.4. *Ab-initio* výpočty
5. Termodynamická data směsných oxidů v systému CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅
 - 5.1. Přehled literatury
 - 5.2. Možnosti použití Neumannova-Koppova pravidla pro odhad teplotní závislosti tepelných kapacit
 - 5.3. Empirická korelace *S-V* a její použití pro odhad molárních entropií
6. Závěr

1. Úvod

Oxidické materiály nacházejí v současné elektronice uplatnění v řadě aplikací. Používají se jako funkční materi-

ály s vlastnostmi dielektrickými (izolátory, kondenzátory, dielektrické filtry a rezonátory, feroelektrické paměti typu RAM (FeRAM), piezoelektrické aktuátory, senzory), magnetickými (magnety, jádra, čtecí/zapisovací hlavy) či optickými (lasery, optické zesilovače, optická vlákna) nebo jako konstrukční materiály (substráty, pouzdra).

V systému CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ existuje několik fází (směsných oxidů), které jsou předmětem zájmu jak v oblasti základního, tak aplikovaného výzkumu. Prakticky nejvýznamnější z nich je směsný oxid SrBi₂Ta₂O₉ (SBT), který je feroelektrický a je již v současné době komerčně využíván jako materiál pro výrobu FeRAM*. SBT tak představuje alternativu k běžně užívanému materiálu Pb(Zr,Ti)O₃, přičemž kromě nižší toxicity přináší i další výhody – kratší přístupovou dobu k informacím a delší životnost (počet cyklů psaní/čtení)¹. SBT patří mezi oxidy s vrstevnatou strukturou typu [Bi₂O₂]²⁺[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]²⁻ (tzv. Aurivilliovy fáze). Curieova teplota *T_C* přechodu z feroelektrického do paraelektrického stavu byla u slinutých vzorků SBT stanovena v rozmezí 543 až 608 K. *T_C* stejně jako další elektrické parametry (relativní permitivitu, remanentní polarizaci a koercitivní sílu) SBT lze řídit částečnou nebo úplnou substitucí tantalu niobem resp. stroncia vápníkem (např. přidavek Nb resp. Ca zvyšuje *T_C*). Významnými se tak stávají i další fáze, SrBi₂Nb₂O₉ (SBN), CaBi₂Ta₂O₉ (CBT) a CaBi₂Nb₂O₉ (CBN).

Další fáze, např. CaNb₂O₆, SrNb₂O₆, Ca₂(Nb,Ta)₂O₇, BiNbO₄ nebo BiTaO₄ nacházejí uplatnění zejména jako materiály pro dielektrické rezonátory pro mikrovlnnou oblast používané např. v mobilních telefonech a navigačních systémech. Sr₂Nb₂O₇, SrTa₂O₆ a tuhý roztok Sr₂(Nb,Ta)₂O₇ jsou feroelektrika s nízkou koercitivní silou vhodná pro přípravu struktur MFIS (metal-ferroelectric-insulator-semiconductor) pro hradla tranzistorů řízených polem (FET). Monokrystalický Ca₂Nb₂O₇ dotovaný prvky vzácných zemin je studován jako vhodný materiál pro výrobu laserů s femtosekundovými pulsy.

Aby bylo možné posoudit termodynamickou stabilitu a reaktivitu jednotlivých fází za různých podmínek jejich přípravy, zpracování a použití, je pro každou látku nezbytná kompletní sada konzistentních termodynamických dat, kterými jsou standardní slučovací entalpie a standardní entropie při teplotě 298,15 K a parametry teplotní závislosti molární tepelné kapacity pro co nejširší obor teplot (alternativně parametry teplotní závislosti molární Gibbsovy energie). Cílem předložené práce je shrnout stávající informace o termodynamických vlastnostech stechiomet-

* FeRAM na bázi SBT vyrábí a dodávají např. firmy Symetrix (USA) nebo Matsushita – Panasonic (Japonsko).

rických směsných oxidů v systému CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ a dále posoudit možnost použití aditivního Neumannova-Koppova pravidla pro odhad teplotních závislostí tepelných kapacit směsných oxidů a empirické korelace mezi entropií a molárním objemem, která umožňuje predikci molárních entropií směsných oxidů.

2. Popis binárních a vybraných ternárních systémů

Celkem pětisložkový systém CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ je formálně tvořen deseti binárními podsystemy, deseti ternárními podsystemy a pěti kvaternárními podsystemy. V závislosti na teplotě a celkovém složení se v daných systémech může vyskytovat řada fází – stechiometrických směsných oxidů, tuhých roztoků binárních (CaO-SrO) i směsných (SrBi₂Ta₂O₉-SrBi₂Nb₂O₉) oxidů či komplexní oxidická tavenina. Další proměnnou, která ovlivňuje fázové složení těchto systémů, je chemický potenciál resp. parciální tlak kyslíku v okolí. Za velmi nízkých hodnot $p(\text{O}_2)$ se uvažované oxidy mohou rozkládat za vzniku oxidů nižších (Nb₂O₅ → NbO₂ → NbO) nebo příslušných prvků. Vliv $p(\text{O}_2)$ však není v dalším textu diskutován a kyslíková stechiometrie základních oxidů (valence oxidotvorných prvků) je uvažována jako neměnná.

Základní informace o složení a stabilitě jednotlivých fází poskytují rovnovážné fázové diagramy. Binární a ternární fázové diagramy pro řadu podsystemů jsou uvedeny ve speciální publikaci Americké keramické společnosti². V tab. I jsou uvedeny stechiometrické ternární oxidy a tuhé roztoky, které se v jednotlivých binárních podsystemech mohou vyskytovat. V některých případech jsou ve sbírce² uváděny starší údaje, které byly později zpřesněny. Tak např. v systému Bi₂O₃-Nb₂O₅ byly postupně popsány další stechiometrické fáze – Bi₃NbO₇ (cit.¹²⁻¹⁴) a Bi₃Nb₁₇O₄₇ (cit.^{15,16}) a zpřesněn průběh hranic oblastí stability tuhých roztoků v části fázového diagramu bohaté na Bi₂O₃ (cit.^{17,18}). Binární fázový diagram systému Bi₂O₃-Ta₂O₅ v celém rozsahu složení nebyl dosud publikován, a tak ternární oxidy Bi-Ta v tabulce I byly uvedeny dle literatury⁷⁻¹¹.

Z kvaternárních stechiometrických oxidů jsou prakticky nejvýznamnější ortorombické fáze SBT, SBN, CBT a CBN. Ačkoliv je složení SBT (i dalších fází) obvykle zapisováno pomocí stechiometrického vzorce SrBi₂Ta₂O₉, byly připraveny fáze s odchylkami od přesné stechiometrie 1:2:2 a byl studován vliv nestechiometrického složení na strukturu a feroelektrické vlastnosti těchto materiálů¹⁹⁻²¹. Tyto oxidy jsou vzájemně mísitelné a složením příslušných tuhých roztoků lze měnit jejich feroelektrické parametry²²⁻²⁴.

3. Příprava směsných oxidů

3.1. Objemové vzorky

Pro přípravu objemových polykrystalických vzorků

Tabulka I
Přehled pevných fází v binárních podsystemech

Systém	Stechiometrické směsné oxidy	Tuhé roztoky	Lit. ^c
CaO-SrO	–	(Ca,Sr)O	3
CaO-Bi ₂ O ₃	Bi ₁₄ Ca ₅ O ₂₆ Bi ₂ CaO ₄ Bi ₆ Ca ₄ O ₁₃ Bi ₂ Ca ₂ O ₅	δ-Bi ₂ O ₃ β-Bi ₂ O ₃ -CaO γ-Bi ₂ O ₃ -CaO	3,4
CaO-Nb ₂ O ₅	CaNb ₂ O ₆ Ca ₂ Nb ₂ O ₇ "Ca ₃ Nb ₂ O ₈ " ^b "Ca ₄ Nb ₂ O ₉ " ^b	–	2, EC 088-089
CaO-Ta ₂ O ₅	CaTa ₄ O ₁₁ CaTa ₂ O ₆ Ca ₂ Ta ₂ O ₇ Ca ₄ Ta ₂ O ₉	–	2, EC 090
SrO-Bi ₂ O ₃	Bi ₂ SrO ₄ Bi ₂ Sr ₂ O ₅ Bi ₄ Sr ₆ O ₁₅ ^a Bi ₂ Sr ₃ O ₆ Bi ₂ Sr ₆ O ₁₁ ^a	δ-Bi ₂ O ₃ β-Bi ₂ O ₃ -SrO γ-Bi ₂ O ₃ -SrO	3,5
SrO-Nb ₂ O ₅	Sr ₂ Nb ₁₀ O ₂₇ SrNb ₂ O ₆ Sr ₂ Nb ₂ O ₇ Sr ₅ Nb ₄ O ₁₅ Sr ₄ Nb ₂ O ₉ "Sr ₆ Nb ₂ O ₁₁ " ^b	–	2, EC 128-130
SrO-Ta ₂ O ₅	SrTa ₄ O ₁₁ SrTa ₂ O ₆ Sr ₂ Ta ₂ O ₇ Sr ₅ Ta ₄ O ₁₅ Sr ₄ Ta ₂ O ₉	–	2, EC 131
Bi ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅	Bi ₂ Nb ₁₂ O ₃₃ BiNb ₅ O ₁₄ Bi ₈ Nb ₁₈ O ₅₇ BiNbO ₄ Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅	δ-Bi ₂ O ₃	2, EC 156-157 převzato z cit. ⁶
Bi ₂ O ₃ -Ta ₂ O ₅	BiTaO ₄ Bi ₄ Ta ₂ O ₁₁ Bi ₇ Ta ₃ O ₁₈ Bi ₃ TaO ₇	δ-Bi ₂ O ₃	7-11
Nb ₂ O ₅ -Ta ₂ O ₅	"Nb ₄ Ta ₂ O ₁₅ " ^b	α-Nb ₂ O ₅ α-Ta ₂ O ₅ β-Ta ₂ O ₅	2, EC 278-280

^a V těchto směsných oxidech je bismut pětimocný (Bi^V). ^b Fáze uvedené v uvozovkách vykazují jisté odchylky od celočíselné stechiometrie. ^c U citace² jsou uvedeny kódy příslušných fázových diagramů

směsných oxidů v systému CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ se nejčastěji užívá buď standardní keramický postup nebo

kombinované metody (označované jako „soft routes“) zahrnující kapalnou fázi (roztok jednotlivých složek) a následné tepelné zpracování (sol-gel metody a koprecipitační metody s využitím různých reakčních schémat)²⁵.

Keramický postup vychází z binárních oxidů Bi₂O₃, Nb₂O₅ a Ta₂O₅ a z uhličitánů CaCO₃ a SrCO₃. Výchozí směs práškových prekurzorů v požadovaném stechiometrickém poměru je opakovaně homogenizována a zahřívána na teploty cca 800–1200 °C, při kterých dochází ke kalcinaci uhličitánů a vlastní chemické reakci za vzniku požadovaného směsného oxidu.

Koprecipitační metody a metody sol-gel mají oproti keramickému postupu řadu výhod – lepší homogenitu materiálu před výpalem, nižší teploty výpalu, vznik nanočástic s velmi úzkou distribucí velikosti a vyšší čistotu finálního produktu^{26–28}. Jako výchozí látky se užívají např. organokovové sloučeniny Sr(OCOCH₃)₂, Bi(OCOCH₃)₃ a Ta(OCH₂CH₃)₅, které jsou rozpuštěny v ethylenglykolu. Po částečném odpaření vzniká gel, který se v průběhu dalšího zahřívání při 700–800 °C přemění na polykrytalickou SBT fázi. Jiné postupy vycházejí z anorganických prekurzorů, např. CaCl₂, BiCl₃ a TaF₅, které jsou převedeny do vodného roztoku. Po přidavku močoviny je roztok zahříván za vzniku precipitátu, který po oddělení a následném tepelném zpracování přechází na polykrytalickou fázi CBT. Pro přípravu ternárního oxidu BiTaO₄ byly použity Bi(NO₃)₃ a Ta₂O₅. Po rozpuštění ve zředěné kyselině dusičné resp. kyselině fluorovodíkové a smísení byl k roztoku v přebytku přidáván vodný roztok NH₄OH, čímž docházelo k vysrážení obou kovových prvků ve formě hydroxidů. Po oddělení sraženiny a zahřívání na teplotu 700 až 800 °C je získán požadovaný produkt.

Pro studium struktury směsných oxidů byly v řadě případů připraveny i monokrystaly, např. Sr₂Ta₂O₇ (cit.²⁹), Ca₂Nb₂O₇ (cit.³⁰), BiNbO₄ (cit.³¹), Sr₂Nb₂O₇ (cit.³²) nebo SBT (cit.³³). Pro přípravu je nejčastěji užívána rekrystalizace polykrytalického materiálu metodou pohyblivé zóny nebo přímá krystalizace z nevlátní taveniny.

3.2. Tenké vrstvy

Pro aplikace v elektronice (FeRAM) se SBT a příbuzné směsné oxidy připravují ve formě tenkých polykrytalických vrstev deponovaných na vhodné substráty (např. struktura Pt/TiO₂/SiO₂/Si). Pro přípravu vrstev jsou užívány různé metody – MOCVD (depozice z plynné fáze využívající organokovové prekurzory)^{34–36}, MOD (přímý rozklad organokovových sloučenin)^{37–39}, PLD (pulzní laserová depozice)^{40,41} nebo naprašování^{42,43}.

Prekurzory využívané při MOCVD mohou každý obsahovat jeden kovový prvek (např. Sr(thd)₂, thd = 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat, Bi(C₆H₅)₃ nebo Ta(OC₂H₅)₅) nebo jsou komplexní (např. Sr[Nb(OC₃H₇)₆]₂) (cit.^{44–46}). V poslední době byl jako zdroj Sr využit rovněž fluorovaný prekurzor Sr(hfac)₂, hfac = 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonát⁴⁷. Depozice probíhá za sníženého tlaku při teplotách cca 350–650 °C s následnou temperací

při 750–800 °C, během které dochází k úplné krystalizaci požadované fáze. Jako nosný plyn je užíván čistý kyslík.

Metoda MOD spočívá v nanesení vrstvy roztoku příslušného složení na substrát metodou „spin-coating“ a následném tepelném zpracování. Jako výchozí prekurzory oxidotvorných prvků se užívá řada organických sloučenin rovněž užívaných při MOCVD nebo přípravě polykrytalických materiálů metodou sol-gel, např. Sr(thd)₂ + Bi(thd)₃ + Ta(OC₂H₅)₅ a rozpouštědlo kyselina 2-ethylhexanová/hexan, Sr(OCOC₇H₁₅)₂ + Bi(OCOC₇H₁₅)₂ + Ta(OCOC₇H₁₅)₂ a rozpouštědlo *n*-oktan, Ca(C₆H₈O₇) + Bi₂O₃ + Nb₂O₅ a rozpouštědlo kyselina citrónová/ethylenglykol nebo přímo komerčně dostupný roztok s požadovaným poměrem kovových prvků. Tepelné zpracování obvykle probíhá ve dvou krocích. Při teplotách do cca 300 °C nejprve dochází k rozkladu organických sloučenin za vzniku amorfni vrstvy, která je následně temperována na cca 650–750 °C, přičemž dochází k chemické reakci a krystalizaci požadované fáze. Vzniklá monovrstva dosahuje tloušťky řádově 10–100 nm. Pro dosažení celkové požadované tloušťky vrstvy se celý postup vícekrát opakuje.

V případě pulzní laserové depozice^{40,41} je standardně používán excimerový laser KrF (vlnová délka 248 nm) při hustotě energie dopadajícího svazku 2,5–5 J cm⁻² a frekvenci pulsů 5–10 Hz. Při depozici je teplota podložky buď laboratorní nebo zvýšená (400–500 °C). Připravené vrstvy jsou následně temperovány v kyslíku při teplotách cca 650 až 850 °C. Rovněž při přípravě vrstev SBT metodou magnetronového naprašování^{42,43} se deponovaná vrstva následně tepelně zpracovává za vzniku požadované krystalické fáze. Původní amorfni vrstva se připravuje obvykle při laboratorní teplotě, přičemž jako zdroj se využívají terče SBT s mírně nadstechiometrickým obsahem Bi.

4. Termodynamická data

4.1. Základní termodynamické funkce pro čisté pevné látky a tuhé roztoky

Základní termodynamickou funkcí nezbytnou pro posouzení termodynamické stability jednotlivých fází a výpočty rovnovážného složení chemicky reagujících systémů je Gibbsova energie⁴⁸. Gibbsova energie je extenzivní funkce a pro heterogenní systém tvořený *F* fázemi a *N* složkami ji vyjádříme vztahem:

$$G = \sum_{j=1}^F \sum_{i=1}^N n_{i(j)} \mu_{i(j)}(T, p, \mathbf{x}) \quad (1)$$

kde *n*_{*i(j)*} jsou látková množství jednotlivých složek v *j*-té fázi, $\mu_{i(j)}$ jejich chemické potenciály a vektor *x* značí složeni příslušné fáze (tuhého roztoku) vyjádřené molárními zlomky složek *x*_{*i(j)*}. Při obvyklé volbě standardního stavu (čistá látka v dané strukturní modifikaci při teplotě systému *T* a tlaku systému *p*) platí pro chemický potenciál *i*-té složky ve fázi ϕ vztah:

$$\mu_{i(\varphi)}(T, p, \mathbf{x}) = G_m^\circ(i(\varphi), T, p^\circ) + \int_{p^\circ}^p V_m(i(\varphi), T, p) dp + RT \ln a_{i(\varphi)}(T, p, \mathbf{x}) \quad (2)$$

První člen na pravé straně rovnice (2) je standardní molární Gibbsova energie čisté látky i ve fázi φ při teplotě systému T a pevné hodnotě tlaku $p^\circ = 100$ kPa (standardní tlak). Druhý člen představuje změnu Gibbsovy energie čisté látky spojenou se změnou tlaku z hodnoty p° na tlak systému p . Tento příspěvek lze u pevných látek v oboru nízkých a středních tlaků zanedbat: platí $G_m^\circ(T, p^\circ) \approx G_m(T, p)$, analogicky i pro další termodynamické funkce pevných látek. Aktivita $a_{i(\varphi)}(T, p, \mathbf{x})$ vystupující v rovnici (2) jsou pro čisté látky rovny jedné, pro složky ideálních roztoků jsou rovny jejich molárním zlomkům. V případě reálných roztoků pro aktivitu i -té složky platí

$$a_{i(\varphi)}(T, p, \mathbf{x}) = x_{i(\varphi)} \gamma_{i(\varphi)}(T, p, \mathbf{x}) \quad (3)$$

Pro závislost aktivitních koeficientů $\gamma_{i(\varphi)}$ na složení roztoku a teplotě (tlaková závislost je v případě tuhých roztoků zanedbatelná) byla navržena celá řada empirických či semiempirických vztahů, jejichž parametry lze obvykle získat pouze na základě experimentálních údajů.

Standardní molární Gibbsovy energie $G_m^\circ(i)$ čistých pevných látek** počítáme obvykle z dalších termodynamických funkcí – standardní slučovací entalpie při teplotě 298,15 K, $\Delta_{\text{sl}}H^\circ(i, 298)$, standardní molární entropie při teplotě 298,15 K, $S_m^\circ(i, 298)$, a teplotní závislosti standardní molární tepelné kapacity při stálém tlaku $C_{\text{pm}}^\circ(i) = f(T)$ pomocí vztahu (4).

Pro termodynamické výpočty jsou tak nejdůležitější výše uvedené termodynamické funkce čistých látek ($\Delta_{\text{sl}}H^\circ(i, 298)$, $S_m^\circ(i, 298)$ a $C_{\text{pm}}^\circ(i) = f(T)$) a parametry

vztahů pro vyjádření závislosti aktivitních koeficientů, resp. příslušné integrální funkce, tj. molární dodatkové Gibbsovy energie, na teplotě a složení roztoku.

V případě směsných oxidů bývají často jejich termodynamické funkce vyjádřeny jako změny, které doprovázejí vznik daného směsného oxidu z příslušných oxidů binárních, $\Delta_{\text{ox}}Z$. Vzniká-li směsný oxid $A_aB_bO_z$ z binárních oxidů $AO_x + BO_y$ reakcí:



pak platí vztahy (5).

4.2. Experimentální metody pro stanovení termodynamických funkcí čistých pevných látek

Pro experimentální stanovení termodynamických funkcí čistých pevných látek se užívá řada metod, jejichž přehled podává např. monografie⁴⁸. Dále jsou stručně zmíněny pouze nejdůležitější z nich užívané pro měření tepelných kapacit, relativních entalpií, slučovacích entalpií a slučovacích Gibbsových energií směsných oxidů.

Měření tepelných kapacit resp. relativních entalpií pevných látek lze provádět ve velmi širokém oboru teplot – od teploty $T \rightarrow 0$ K až do teplot tání. Pro různé oblasti teplot se užívají různé typy kalorimetrů. V případě tepelně-pulzní (relaxační), adiabatické a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) jsou přímo měřeny hodnoty izobarické tepelné kapacity při různých teplotách. Teplotní závislost tepelné kapacity je pak získána matematickým zpracováním experimentálních dat. Pro obor teplot $T > 298$ K se

$$G_m^\circ(i, T) = \Delta_{\text{sl}}H_m^\circ(i, 298) + \int_{298,15}^T C_{\text{pm}}^\circ(i) dT - T \left[S_m^\circ(i, 298) + \int_{298,15}^T \frac{C_{\text{pm}}^\circ(i)}{T} dT \right] \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{ox}}C_{\text{pm}}(A_aB_bO_z) = C_{\text{pm}}^\circ(A_aB_bO_z) - aC_{\text{pm}}^\circ(AO_x) - bC_{\text{pm}}^\circ(BO_y) \quad (5a)$$

$$\Delta_{\text{ox}}H(A_aB_bO_z) = \Delta_{\text{sl}}H^\circ(A_aB_bO_z) - a\Delta_{\text{sl}}H^\circ(AO_x) - b\Delta_{\text{sl}}H^\circ(BO_y) \quad (5b)$$

$$\Delta_{\text{ox}}S(A_aB_bO_z) = S^\circ(A_aB_bO_z) - aS^\circ(AO_x) - bS^\circ(BO_y) \quad (5c)$$

$$\Delta_{\text{ox}}G(A_aB_bO_z) = G^\circ(A_aB_bO_z) - aG^\circ(AO_x) - bG^\circ(BO_y) \quad (5d)$$

** Vyznačení příslušné fáze (φ) je pro zjednodušení zápisu dále vynecháno.

obvykle užívají empirické vztahy typu:

$$C_{pm} = A + BT + \frac{C}{T^2} + DT^2 + \frac{E}{T^3} \quad (6)$$

V oblasti nízkých teplot $T < 298$ je teplotní závislost tepelných kapacit obvykle vyjádřena na základě teoretických modelů pro vibrační (mřížkový) příspěvek podle Einsteinova nebo Debyeova modelu a případně dalších členů (elektronický, magnetický, Schottkyho). Na základě nízkoteplotních měření tepelných kapacit lze stanovit hodnoty molárních entropií při teplotě 298,15 K integrací funkce C_{pm}/T v oboru teplot 0 až 298,15 K.

Metodou vzhazovací kalorimetrie je měřena relativní entalpie ($\Delta H = H(T_2) - H(T_1)$), což je změna entalpie vzorku spojená se změnou jeho teploty z počáteční hodnoty T_1 na konečnou hodnotu T_2 . Při měření v určitém typu kalorimetru je vždy jedna z hodnot T_1 nebo T_2 stálá a druhou hodnotu měníme tak, abychom získali teplotní závislost $\Delta H = f(T)$. Z této závislosti získáme teplotní závislost tepelné kapacity derivací podle teploty.

Kalorimetrii lze rovněž využít pro stanovení slučovacích entalpií. V případě směsných oxidů se používá především rozpouštěcí kalorimetrie^{49,50}. Principem metody je měření rozpouštěcího tepla příslušného směsného oxidu a mechanické směsi binárních oxidů, které daný směsný oxid tvoří. Z rozdílu rozpouštěcích tepele lze získat veličinu $\Delta_{ox}H$. Pro rozpouštění oxidů se užívají jednak vodné roztoky anorganických kyselin (HCl, HClO₄, HNO₃) a příslušná rozpouštěcí tepla se měří při mírně zvýšené teplotě (50 až 100 °C), jednak oxidické taveniny (2 PbO + B₂O₃, 3 Na₂O + 4 MoO₃, LiBO₃ + NaBO₃) pro měření při teplotách 700 až 900 °C.

Pro stanovení standardních slučovacích Gibbsových energií směsných oxidů z oxidů binárních se nejčastěji užívá měření elektromotorických napětí (EMN) galvanických článků s pevnými elektrolyty⁵¹. Principem je měření rozdílu chemických potenciálů kyslíku mezi pracovní a referenční elektrodou, které jsou odděleny vhodným pevným elektrolytem. Tento rozdíl je úměrný změřenému elektromotorickému napětí článku (E) a platí:

$$E = \frac{1}{zF} (\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}') = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{O_2}''}{p_{O_2}'} \quad (7)$$

Jako elektrolyt se nejčastěji užívají ZrO₂ dotovaný (stabilizovaný) Y₂O₃ resp. CaO nebo CaF₂. Jako referenční elektroda se užívá soustava s dobře definovaným chemickým potenciálem kyslíku, např. Pt/O₂(g) nebo směsi prvků a jejich oxidů Ni/NiO, Cu/Cu₂O aj. Měření je obvykle prováděno za zvýšené teploty a výsledkem je teplotní závislost $\Delta_{ox}G$. Analýzou této závislosti lze pro daný směsný oxid získat hodnoty $\Delta_{ox}H$ (resp. $\Delta_{sl}H^\circ$) a $\Delta_{ox}S$ (resp. S°_m).

4.3. Odhadové metody

V literatuře byla popsána řada empirických metod, kterých lze užít pro odhady termodynamických dat pevných látek⁵². Další metody byly vyvinuty speciálně pro silikáty a jiné minerály, které jsou ve většině případů směsnými oxidy tvořenými základními oxidy K₂O-Na₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-MnO-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ (cit.^{53–56}).

Metody vhodné pro odhad molárních tepelných kapacit směsných oxidů při teplotě 298,15 K testovali Leitner a spol.⁵⁷. Jako univerzální metoda s nepřesností cca 3,3 % bylo vyhodnoceno Neumannovo-Koppovo pravidlo (NKR), podle kterého se tepelná kapacita směsného oxidu vypočítá jako lineární kombinace tepelných kapacit konstitučních binárních oxidů. Některé výsledky^{58,59} však ukazují, že predikce tepelné kapacity na základě NKR selhává buď v oblasti velmi nízkých teplot a/nebo naopak při vysokých teplotách (viz část 5.2.).

Pro odhad standardních slučovacích entalpií resp. hodnot $\Delta_{ox}H$ bylo navrženo několik metod, avšak tyto metody jsou buď málo přesné nebo jsou omezeny na skupiny chemicky a strukturně příbuzných látek. Nejobecnější metody navržené Aronsonem⁶⁰ a Zhuangem a spol.⁶¹ vycházejí z Paulingova vztahu mezi slučovací entalpií a rozdílem elektronegativit prvků v sloučenině. Zatímco v případě směsných oxidů CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-ZrO₂ poskytuje Aronsonova metoda dobré výsledky⁶⁰, v jiných případech, např. pro směsné oxidy typu Ln₄Al₂O₉, LnAlO₃ a Ln₃Al₅O₁₂ (Ln = lanthanoid), tato metoda narost selhává⁶².

Pro odhad molární entropie při 298,15 K lze užít některou z příspěvkových metod⁵² nebo korelaci mezi molární entropií a objemem vztaženým na vzorcovou jednotku (S - V korelace) navrženou Jenkinsem a Glaserem^{63,64}. Zatímco příspěvkové metody obvykle predikují hodnotu $\Delta_{ox}S = 0$ (analogie s NKR), korelace S - V poskytuje přijatelné výsledky a její použití pro odhad molární entropie směsných oxidů v systému CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ je ukázáno v části 5.3.

4.4. Výpočty *ab-initio*

Metody výpočtu termodynamických vlastností z prvních principů (*ab-initio*) založené převážně na teorii funkcionálu elektronové hustoty (DFT) nabývají na významu, a to jak s rozvojem příslušných výpočetních algoritmů, tak i výkonnosti počítačové techniky. Pro krystalické látky se při výpočtu elektronové struktury používají jako báze pro konstrukci vlnové funkce rovinné vlny (PW). Metody (L)APW využívají k popisu vlnové funkce v blízkém okolí atomového jádra rozvoje do sférických harmonik násobených radiální složkou (navázaných na PW v určité vzdálenosti od jádra), přičemž krystalový potenciál je uvažován bez jakýchkoliv aproximací (např. program Wien2k (cit.⁶⁵)). Oproti tomu takzvané pseudopotenciálové metody pracují s „umělým“ pseudopotenciálem zkonstruovaným specificky pro každý prvek. Pro popis výměnně-korelačního potenciálu je dnes v metodách DFT

nejčastěji používána aproximace gradientu elektronové hustoty (GGA)⁶⁶.

Produktem každého výpočtu elektronové struktury na bázi DFT je celková energie systému vztažená buď k referenčnímu stavu atomových jader a volných elektronů, nebo ke stavu korových zbytků a volných valenčních elektronů. Spočítáme-li tuto celkovou energii pro danou látku a její stavební prvky v termodynamickém standardním stavu, dostáváme slučovací entalpii (resp. energii) při nulové teplotě. Oprava získané hodnoty na běžně používanou referenční teplotu (298,15 K) obvykle není velká (typicky v řádu jednotek kJ mol⁻¹, což je běžná chyba vlastního výpočtu celkové energie) a vyžaduje spočítat pro všechny zúčastněné látky teplotní závislost jejich tepelné kapacity v intervalu 0–298,15 K.

Specifický problém představuje existence některého prvku v plynném stavu. Jelikož získané hodnoty energií jsou nepřevoditelné mezi různými výpočetními programy (např. Gaussian používaný převážně pro molekuly a Wien2k využívající LAPW pro krystaly), je nutné v programech pro systémy s translační symetrií simulovat izolované neinteragující molekuly (nebo atomy) jejich umístěním do uzlů umělé krystalové mřížky s extrémně velkým mřížovým parametrem. Alternativně lze pro získání hodnoty celkové energie molekuly daného prvku (O₂) využít známých termodynamických dat nějakého binárního oxidu. Spočítáme-li například celkové energie krystalického CaO a Ca a známe přitom dostatečně přesně slučovací entalpii $\Delta_{sl}H^\circ(\text{CaO})$ (nejlépe korigovanou na teplotu $T = 0$ K), můžeme z těchto dat vypočítat celkovou energii molekuly O₂. Pro směsné oxidy lze navíc aplikovat odlišný referenční stav a počítat namísto standardních slučovacích entalpií $\Delta_{sl}H^\circ$ slučovací tepla z oxidů $\Delta_{ox}H$. V případě směsných oxidů niobu a tantalu však vykazují vlastní binární oxidy značné množství strukturně složitých polytypů, z nichž některé ani nelze považovat za chemická individua (náhodně rozmístěné vakance ve specifických polohách kationtů), což činí výpočet jejich elektronové struktury značně složitým.

5. Termodynamická data směsných oxidů v systému CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅

5.1. Přehled literatury

Akishige a spol.⁶⁷ měřili teplotní závislost tepelných kapacit monokrystalických vzorků Sr₂Nb₂O₇ a Sr₂Ta₂O₇ v oboru teplot 2–600 K. Výsledky jsou prezentovány graficky, hodnoty $S_m(298)$ nejsou v práci uvedeny. V případě Sr₂Nb₂O₇ byla při teplotě $T_{INC} = 495$ K pozorována fázová transformace druhého řádu související se změnou souměřitelnosti ortorombické struktury (λ -přechod) doprovázená změnou entalpie $\Delta H = 291$ J mol⁻¹ a entropie $\Delta S = 0,587$ J K⁻¹ mol⁻¹. Tepelnou kapacitu Sr₂Nb₂O₇ v oboru teplot 375–575 K měřili rovněž Shabbir a spol.⁶⁸. Výsledky jsou prezentovány pouze graficky, zjištěné parametry

fázové transformace jsou $T_{INC} = 487 \pm 2$ K, $\Delta H = 147 \pm 14$ J mol⁻¹ a $\Delta S = 0,71 \pm 0,10$ J K⁻¹ mol⁻¹.

Onodera a spol.^{69–71} měřili teplotní závislosti tepelných kapacit SBT a Sr_{0,85}Bi_{2,1}Ta₂O₉ v oboru teplot 80 až 800 K. Pro měření užívali polykrystalické i monokrystalické vzorky a rovněž tenkou vrstvu tloušťky cca 180 nm depozovanou na Pt/Ti/SiO₂ substrátu. Výsledky jsou prezentovány pouze graficky. Výsledky měření teplotní závislosti molární tepelné kapacity SrBi₂(Nb_xTa_{1-x})₂O₉ pro $x = 0, 1/3, 2/3$ a 1 publikovali rovněž Morimoto a spol.⁷². Také jejich výsledky jsou prezentovány pouze graficky. Teplotní závislosti C_{pm} vykazují anomální průběh (λ -přechod) s maximem při Curieho teplotě $T_C = 297 \pm 1$ °C, 312 ± 2 °C, 352 ± 3 °C a 417 ± 2 °C pro $x = 0, 1/3, 2/3$ a 1.

Na základě měření EMN galvanických článků z CaF₂ elektrolytem stanovil Raghavan hodnoty $\Delta_{ox}G$ pro vybrané niobáty^{73,74} a tantaláty^{75,76} vápníku. Získané výsledky jsou shrnuty v tab. II. Stejnou experimentální techniku pro stanovení teplotní závislosti $\Delta_{ox}G$ pro CaNb₂O₆ a Ca₂Nb₂O₇ užívali rovněž Dneprova a spol.⁷⁷. Jejich výsledky uvedené v tab. II se od výsledků Raghavana výrazně liší.

Yang a spol.⁷⁸ užívali tzv. postup Calphad⁷⁹ k vyhodnocení termodynamických dat jednotlivých fází a jejich složek v systému SrO-Nb₂O₅. Na základě fázového diagramu tohoto systému stanovili teplotní závislosti $\Delta_{ox}G = A + BT$ pro směsné oxidy Sr₂Nb₁₀O₂₇, SrNb₂O₆, Sr₂Nb₂O₇ a Sr₅Nb₄O₁₄ (viz tab. II). Na základě stejného přístupu vyhodnotili Hallstedt a spol. termodynamická data pro směsné oxidy v systémech CaO-Bi₂O₃ (cit.⁴) a SrO-Bi₂O₃ (cit.⁵). Vedle rovnovážných $T-x$ dat byla při optimalizaci uvažována i termodynamická data jednotlivých směsných oxidů získaná na základě kalorimetrických měření⁸⁰. Systémy CaO-Bi₂O₃ a SrO-Bi₂O₃ byly následně studovány Jacobem a Jayadevanem^{81,82} a na základě měření EMN byly stanoveny teplotní závislosti $\Delta_{ox}G$ pro směsné oxidy a tuhé roztoky daného složení. Tato nová data byla zohledněna při reoptimalizaci termodynamického popisu uvedených systémů⁸³ (viz tab. II). V téže práci jsou rovněž uvedena data pro směsné oxidy Bi₄Sr₆O₁₅ a Bi₂Sr₆O₁₁, ve kterých je bismut pětimocný a jejich vznik nelze zapsat reakcí mezi SrO a Bi₂O₃.

Teplotní závislosti molárních tepelných kapacit a hodnoty $S_m(298)$ pro řadu směsných oxidů v systému CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ publikovali Leitner a spol.^{84–91} (viz tab. III). Pro měření tepelných kapacit v oblasti nízkých teplot (2–300 K) byla užitá metoda tepelně-pulzní kalorimetrie a v oblasti kolem laboratorní teploty (250 až 360 K) metoda DSC. Pro měření relativních entalpií (670 až 1470 K) byla užitá metoda vřazovací kalorimetrie. Experimentální data byla zpracována ve dvou krocích. V prvním kroku byla simultánně zpracována C_{pm} data z obou typů měření (LT fit). Teplotní závislost C_{pm} v oboru teplot 0–300 K byla vyjádřena jako kombinace Debyeovy a Einsteinovy rovnice pro fononový příspěvek C_{ph} (v případě látek bez volných elektronů platí $C_{ph} = C_{vm}$) v harmonickém přiblížení s empirickou korekcí na anharmonicitu a dilataci krystalové mřížky:

Tabulka II

Hodnoty $\Delta_{\text{ox}}G$, $\Delta_{\text{ox}}H$ a $\Delta_{\text{ox}}S$ pro vybrané směsné oxidy v systému CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅

Fáze	$\Delta_{\text{ox}}G$ [kJ mol ⁻¹]	T [K]	$\Delta_{\text{ox}}H$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_{\text{ox}}S$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	Poznámka	Lit.
CaNb ₂ O ₆	$-75,82 - 0,03345T$	1245–1300	-75,82	33,45	EMN	73
Ca ₂ Nb ₂ O ₇	-178,44	1256			EMN	74
Ca ₃ Nb ₂ O ₈	-209,94	1256			EMN	74
CaTa ₄ O ₁₁	$-36,982 - 0,029T$	1250–1300	-36,98	29,0	EMN	75
CaTa ₂ O ₆	-65,14	1250			EMN	76
Ca ₂ Ta ₂ O ₇	-102,82	1250			EMN	76
Ca ₄ Ta ₂ O ₉	-165,05	1250			EMN	76
CaNb ₂ O ₆	$-175,73 + 0,02259T$	1100–1276	-175,73	-22,59	EMN	77
Ca ₂ Nb ₂ O ₇	$-212,54 - 0,02218T$	1100–1350	-212,54	22,18	EMN	77
Sr ₂ Nb ₁₀ O ₂₇	$-1125,69 + 0,35069T$	298–5000	-1125,69	-350,69	optimalizace	78
SrNb ₂ O ₆ ^a	$-325,04 + 0,05865T$	298–5000	-325,04	-58,65	optimalizace	78
Sr ₂ Nb ₂ O ₇	$-367,43 + 0,03993T$	298–5000	-367,43	-39,93	optimalizace	78
Sr ₅ Nb ₄ O ₁₄	$-746,72 + 0,05101T$	298–5000	-746,72	-51,01	optimalizace	78
Bi ₁₄ Ca ₅ O ₂₆	$-125,90 - 0,055T$	298–	-125,9	55,0	optimalizace	83
Bi ₂ CaO ₄	$-27,60 - 0,003T$	298–	-27,6	3,0	optimalizace	83
Bi ₆ Ca ₄ O ₁₃	$-97,60 - 0,008T$	298–	-97,6	8,0	optimalizace	83
Bi ₂ Ca ₂ O ₅	$-42,20 - 0,003T$	298–	-42,2	3,0	optimalizace	83
Bi ₂ SrO ₄	$-63,86 - 0,0018T$	298–	-63,86	1,8	optimalizace	83
Bi ₂ Sr ₂ O ₅	$-118,75 + 0,024T$	298–	-118,75	-24,0	optimalizace	83
Bi ₂ Sr ₃ O ₆	$-109,60 + 0,0024T$	298–	-109,60	-2,4	optimalizace	83

^a Fáze SrNb₂O₆ byla popsána na základě podmřížkového modelu jako roztok s deficitem Nb o stechiometrii (Sr²⁺)(Nb⁵⁺, Va)₂(O²⁻, Va)₆

$$C_{\text{ph}} = C_{\text{phD}} + \sum_{i=1}^{3n-3} C_{\text{phEi}} \quad (8)$$

$$C_{\text{phD}} = \frac{9R}{1-\alpha_{\text{D}}T} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{D}}} \right)^3 \int_0^{x_{\text{D}}} \frac{x^4 \exp(x)}{[\exp(x)-1]^2} dx, \quad x_{\text{D}} = \frac{\Theta_{\text{D}}}{T} \quad (9)$$

$$C_{\text{phEi}} = \frac{R}{1-\alpha_{\text{Ei}}T} \cdot x_{\text{Ei}}^2 \frac{\exp(x_{\text{Ei}})}{[\exp(x_{\text{Ei}})-1]^2}, \quad x_{\text{Ei}} = \frac{\Theta_{\text{Ei}}}{T} \quad (10)$$

Parametry rovnic (9) a (10) (Θ_{D} , α_{D} , Θ_{Ei} , α_{Ei}) byly získány iteračním postupem, v průběhu kterého byly metodou „trial-and-error“ stanoveny počty a degenerace jednotlivých Debyeových a Einsteinových módů a metodou nelineární regrese určeny jejich hodnoty. Tyto hodnoty byly užity pro zpětný výpočet tepelných kapacit pro obor teplot 0–298,15 K (v intervalu po 1 K). Z vypočtených dat C_{pm} byly numerickou integrací funkce $C_{\text{pm}}/T = f(T)$ v mezích 0 až 298,15 K získány hodnoty molárních entropií $S_{\text{m}}(298)$.

Získané výsledky jsou shrnuty v tab. III. V této tabulce jsou dále uvedeny vypočtené hodnoty $\Delta_{\text{ox}}C_{\text{pm}}$ a $\Delta_{\text{ox}}S_{\text{m}}$ spojené se vznikem daného směsného oxidu z příslušných oxidů binárních.

V druhém kroku byla simultánně zpracována C_{pm} data z měření DSC a relativní entalpie (HT fit). Metodou lineární regrese byly určeny hodnoty koeficientů A , ..., E teplotní závislosti C_{pm} dle rovnice (6). V případě, kdy hodnoty $C_{\text{pm}}(298)$ vypočtené z LT fitu a HT fitu se lišily o více než 2 %, byla při zpracování vysokoteplotních dat užita vazná podmínka zohledňující hodnotu $C_{\text{pm}}(298)$ z LT fitu. Získané parametry teplotní závislosti C_{pm} pro studované směsné oxidy jsou uvedeny v tab. III.

5.2. Možnosti použití Neumannova-Koppova pravidla pro odhad teplotní závislosti tepelných kapacit

Empirické Neumannovo-Koppovo pravidlo (NKR) bylo postulováno před více než 140 lety na základě velmi obsáhlého souboru experimentálních C_p dat pevných látek

Tabulka III

Hodnoty molárních tepelných kapacit, entropií a parametry teplotních závislostí molárních tepelných kapacit (6) vybraných směsných oxidů v systému CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅

Fáze	$C_{pm}(298)$	$\Delta_{ox}C_{pm}(298)$	$S_m(298)$	$\Delta_{ox}S_m(298)$	$C_{pm} = A + BT + \frac{C}{T^2} + \frac{E}{T^3}$				Lit.
	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]	A	$10^3 B$	$10^{-6} C$	$10^{-8} E$	
CaBi ₂ O ₄	151,3	-2,9	188,5	1,9	157,161	38,750	-1,546		84
Ca ₄ Bi ₆ O ₁₃	504,1	-0,5	574,1	-23,8	550,808	114,890	-7,201		84
Ca ₂ Bi ₂ O ₅	197,4	1,2	231,3	6,6	226,096	33,374	-3,432		84
CaNb ₂ O ₆	171,8	-2,4	167,3	-8,1	200,40	34,32	-3,45		85
Ca ₂ Nb ₂ O ₇	218,1	1,9	212,4	-1,1	257,20	36,21	-4,435		86
SrNb ₂ O ₆	170,2	-7,1	173,9	-17,0	200,47	29,37	-3,473		87
Sr ₂ Nb ₂ O ₇	216,6	-5,8	238,5	-5,9	248,00	43,50	-3,948		86
Sr ₂ Nb ₁₀ O ₂₇	746,8	-4,1	759,7	-33,9	835,351	227,648	-13,904		88
Sr ₅ Nb ₄ O ₁₅	477,2	-12,7	524,1	-18,8	504,796	147,981	-6,376		88
BiNbO ₄	121,3	-0,8	147,9	5,0	128,628	33,400	-1,991	1,363	89
BiNb ₅ O ₁₄	386,8	0,4	397,2	-20,3	455,840	60,160	-7,734		90
BiTaO ₄	119,3	-2,5	149,1	3,3	133,594	25,390	-2,734	2,360	89
SrBi ₂ Nb ₂ O ₉	286,4	-3,0	327,2	-12,2	324,470	63,710	-5,076		91
SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	286,6	-2,2	339,2	-5,9	320,220	64,510	-4,700		91

získaných Koppem⁹² a dalšími badateli. Matematicky lze NKR formulovat takto: Vzniká-li pevná sloučenina A_aB_b z pevných prvků A a B reakcí



pak podle NKR platí

$$C_{pm}(A_aB_b, s) = aC_{pm}(A, s) + bC_{pm}(B, s) \quad (12)$$

$$\Delta C_p = C_{pm}(A_aB_b, s) - aC_{pm}(A, s) - bC_{pm}(B, s) = 0 \quad (13)$$

NKR bylo hned od počátku předmětem značného zájmu badatelů. Meyer⁹³ ukázal, že NKR je splněno pro ty pevné sloučeniny, jejichž molární objem je přibližně roven sumě atomárních objemů prvků, které danou sloučeninu tvoří. Dle Meyera dále platí $C_{pm}(\text{sloučenina}) > \Sigma C_{pat}(\text{prvky})$ pokud $V_m(\text{sloučenina}) > \Sigma V_{at}(\text{prvky})$ a naopak. Obecná platnost těchto relací byla později zpochybněna⁹⁴ a pro některé pevné sloučeniny byly zjištěny vztahy opačné.

Pro predikci tepelných kapacit komplexních sloučenin bylo NKR modifikováno^{57,59}. Pro odhad C_{pm} ternární sloučeniny A_aB_bC_c, která vzniká reakcí binárních sloučenin AC_x a BC_y:

$$aAC_x(s) + bBC_y(s) = A_aB_bC_c(s), \quad z = ax + by \quad (14)$$

platí:

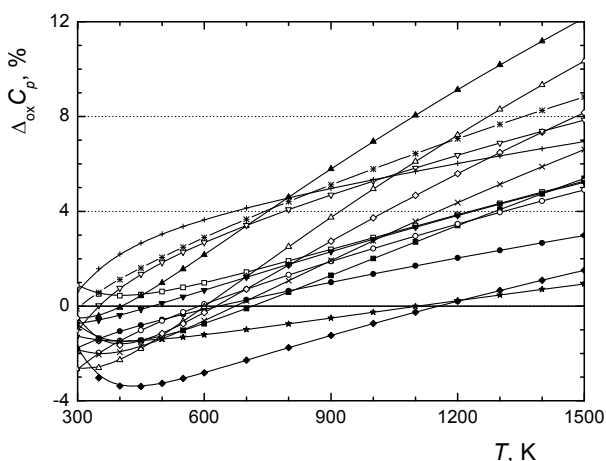
$$C_{pm}(A_aB_bC_c, s) = aC_{pm}(AC_x, s) + bC_{pm}(BC_y, s) \quad (15)$$

$$(16)$$

$$\Delta C_p = C_{pm}(A_aB_bC_c, s) - aC_{pm}(AC_x, s) - bC_{pm}(BC_y, s) = 0$$

Přechod od prvků A, B a C k binárním sloučeninám AC_x a BC_y jednak zvyšuje spolehlivost odhadu, jednak rozšiřuje aplikační možnosti v případech, kdy některý z prvků není při příslušné teplotě a tlaku v pevném stavu (např. komplexní halogenidy, oxidy, nitridy atd.).

Na základě porovnání experimentálních hodnot C_{pm} (298) a hodnot odhadnutých pomocí NKR pro více než 300 směsných oxidů ukázali Leitner a spol.⁵⁷, že při laboratorní teplotě poskytuje NKR data s průměrnou chybou 3,3 %. V řadě dalších prací však bylo zjištěno, že v případě nízkých nebo naopak velmi vysokých teplot je predikce dat C_p pomocí NKR zatížena výrazně vyšší chybou. Možnosti odhadu teplotní závislosti tepelné kapacity směsných oxidů podrobně diskutovali Leitner a spol.⁹⁵. Na základě provedeného rozboru lze konstatovat, že NKR



Obr. 1. Teplotní závislost $\Delta_{\text{ox}}C_p$ pro směsné oxidy v systému **CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅**; ■ CaNb₂O₆, □ Ca₂Nb₂O₇, ● SrNb₂O₆, ○ Sr₂Nb₂O₇, ▲ Sr₂Nb₁₀O₂₇, △ Sr₅Nb₁₄O₁₅, ◆ BiTaO₄, ◇ BiNbO₄, ▼ SrBi₂Ta₂O₉, ▽ SrBi₂Nb₂O₉, + Bi₂Ca₂O₅, × Bi₂CaO₄, * Bi₆Ca₄O₁₈, ★ BiNb₅O₁₄

přibližně platí v okolí laboratorní teploty v případech, kdy k celkové hodnotě tepelné kapacity binárních oxidů i směsného oxidu přispívá pouze harmonický vibrační a dilatační člen. Při výrazně nižších teplotách je nenulová hodnota $\Delta_{\text{ox}}C_p$ spojena s neaditivitou harmonického příspěvku v důsledku změny vibračních frekvencí při vzniku směsného oxidu. Při výrazně vyšších teplotách je nenulovost $\Delta_{\text{ox}}C_p$ dána rozdílem dilatačních členů $C_{\text{dil}} = TV_m\alpha^2/\beta$ v důsledku objemové kontrakce či dilatace, které obvykle vznik směsného oxidu doprovázejí a dále změnou koeficientů objemové roztažnosti (α) a stlačitelnosti (β).

Výsledky našich měření^{84–91} jsou souhrnně uvedeny na obr. 1. Lze konstatovat, že při teplotě 298,15 K NKR celkem dobře predikuje hodnoty C_{pm} s průměrnou chybou 1,2 % srovnatelnou s chybou kalorimetrických měření. Z hodnot $\Delta_{\text{ox}}C_p(298)$ pro 15 směsných oxidů je 13 hodnot záporných. S rostoucí teplotou $\Delta_{\text{ox}}C_p$ buď monotónně roste nebo prochází minimem a dále roste, přičemž nad teplotou 1200 K jsou již všechny hodnoty $\Delta_{\text{ox}}C_p$ kladné a odchylky experimentálních hodnot od odhadnutých na základě NKR dosahují až 10 %.

Tabulka IV

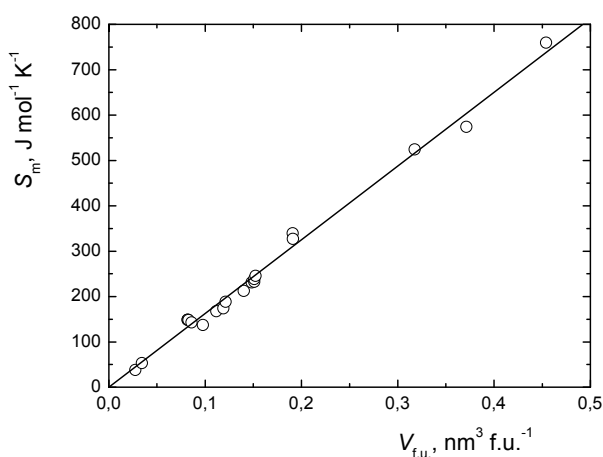
Standardní molární entropie a objemy vztažené na vzorcovou jednotku vybraných oxidů v systému CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅

Oxid	$V_{f.u.}$ [nm ³ f.u. ⁻¹]	$S_{m,exp}^{\circ}(298)$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	$S_{m,calc}^{\circ}(298)$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	δ (%) ^a
Bi ₂ O ₃	0,08173	148,5	132,9	-10,5
CaO	0,02760	38,1	44,9	17,8
SrO	0,03435	53,6	55,9	4,2
Nb ₂ O ₅	0,09778	137,3	159,0	15,8
Ta ₂ O ₅	0,08588	143,1	139,6	-2,4
Bi ₂ Ca ₂ O ₅	0,14854	231,3 (cit. ⁸⁴)	241,5	4,4
Bi ₂ CaO ₄	0,12128	188,5 (cit. ⁸⁴)	197,2	4,6
Bi ₆ Ca ₄ O ₁₃	0,37126	574,1 (cit. ⁸⁴)	603,7	5,1
BiNbO ₄	0,08270	147,9 (cit. ⁸⁹)	134,5	-9,1
BiTaO ₄	0,08212	149,1 (cit. ⁸⁹)	133,5	-10,5
CaNb ₂ O ₆	0,11170	167,3 (cit. ⁸⁵)	181,6	8,5
Ca ₂ Nb ₂ O ₇	0,14021	212,4 (cit. ⁸⁶)	228,0	7,3
SrNb ₂ O ₆	0,11889	173,9 (cit. ⁸⁷)	193,3	11,2
Sr ₂ Nb ₂ O ₇	0,15111	232,4 (cit. ⁶⁷)	245,7	5,7
Sr ₂ Nb ₂ O ₇	0,15111	238,5 (cit. ⁸⁶)	245,7	3,0
Sr ₂ Nb ₁₀ O ₂₇	0,45390	759,7 (cit. ⁸⁸)	738,04	-2,9
Sr ₅ Nb ₄ O ₁₅	0,31645	524,1 (cit. ⁸⁸)	514,55	-1,8
Sr ₂ Ta ₂ O ₇	0,15237	245,4 (cit. ⁶⁷)	247,8	1,0
SrBi ₂ Nb ₂ O ₉	0,19110	327,2 (cit. ⁹¹)	310,7	-5,0
SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	0,19087	339,2 (cit. ⁹¹)	310,4	-8,5

^a $\delta = 100(\text{calc.} - \text{exp.})/\text{exp.}$

5.3. Empirická korelace S - V a její použití pro odhad molárních entropií

Získané hodnoty $S_m^\circ(298)$ byly využity k posouzení empirické korelace mezi molární entropií oxidů a jejich objemem vztaheným na vzorcovou jednotku $V_{f.u.}$, kterou pro pevné látky navrhli Jenkins a Glasser^{63,64}. Vstupní data pro korelaci jsou shrnuta v tab. IV (cit.⁸⁶). Při analýze byly uvažovány pouze kalorimetrické údaje (hodnoty entropie získané integrací funkce C_{pm}/T vs. T v oboru teplot 0 až 298,15 K), protože hodnoty získané analýzou vysokoteplotních rovnovážných dat jsou méně přesné. Výsledky jsou uvedeny v tab. IV a na obr. 2. Lineární závislost korelovaných veličin, která přirozeně prochází počátkem je zřejmá: $S_m(298) = 1625,4 \times V_{f.u.}$, $R^2 = 0,99$. Průměrná relativní chyba zpětně vypočtených hodnot $S_m(298)$ je však 7,0 %, což je přibližně třikrát více než chyba experimentální. Pro porovnání lze rovněž vypočítat hodnoty $S_m(298)$ směsných oxidů z dat pro oxidy binární za předpokladu, že $\Delta_{ox}S = 0$ (analogie NKR). V případě uvažovaného souboru 15 směsných oxidů je průměrná relativní chyba 4,0 %.



Obr. 2. Korelace mezi molární entropií a objemem vztaheným na vzorcovou jednotku vybraných oxidů v systému CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅; ○ experimentální hodnoty, — vypočtená závislost z regresní funkce $S_m(298) = 1625,4 V_{f.u.}$ (koeficient determinace $R^2 = 0,99$)

6. Závěr

Závěrem lze konstatovat, že soubor experimentálně získaných termodynamických dat pro směsné oxidy v systému CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ není zdaleka kompletní. Odhadnuté či teoreticky vypočtené (*ab-initio*) hodnoty doposud nedosahují požadované přesnosti, což komplikuje, ne-li zcela vylučuje, provádět věrohodné termodynamické výpočty za účelem modelování procesů přípravy a zpracování těchto progresivních materiálů.

Seznam symbolů a zkratk

a_i	aktivita i -té složky
C_{pm}°	standardní molární tepelná kapacita za stálého tlaku
C_{Vm}	molární tepelná kapacita za stálého objemu
C_{ph}	mřížkový příspěvek k tepelné kapacitě
C_{dil}	dilatační příspěvek k tepelné kapacitě
$\Delta_{ox}C_p$	změna tepelné kapacity při vzniku směsného oxidu z oxidů binárních
E	elektromotorické napětí
F	Faradayova konstanta ($F = 96\,485\text{ C mol}^{-1}$)
G	Gibbsova energie
G_m°	standardní molární Gibbsova energie
$\Delta_{ox}G$	slučovací Gibbsova energie z binárních oxidů (změna Gibbsovy energie při vzniku směsného oxidu z oxidů binárních)
$\Delta_{sl}H^\circ$	standardní slučovací entalpie (z prvků)
$\Delta_{ox}H$	slučovací entalpie z binárních oxidů (změna entalpie při vzniku směsného oxidu z oxidů binárních)
n_i	látkové množství i -té složky
p	tlak
$p(\text{O}_2)$	parciální tlak kyslíku
R	univerzální plynová konstanta ($R = 8,314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$)
S_m°	standardní molární entropie
$\Delta_{ox}S$	slučovací entropie z binárních oxidů (změna entropie při vzniku směsného oxidu z oxidů binárních)
T	teplota
T_C	Curieova teplota
T_{INC}	teplota fázové transformace druhého řádu související se změnou souměřitelnosti struktury
V_m	molární objem
x_D	bezrozměrná proměnná definovaná vztahem $x_D = \Theta_D/T$
x_{Ei}	bezrozměrná proměnná definovaná vztahem $x_{Ei} = \Theta_{Ei}/T$
x_i	molární zlomek i -té složky
z	počet vyměněných nábojů
α	koeficient izobarické objemové roztažnosti
α_D	empirický korekční parametr v rámci Debyeova modelu mřížkového příspěvku tepelné kapacity (rovnice (9))
α_{Ei}	empirický korekční parametr v rámci Einsteinova modelu mřížkového příspěvku tepelné kapacity (rovnice (10))
β	koeficient izotermní objemové stlačitelnosti
γ_i	aktivitní koeficient i -té složky
μ_i	chemický potenciál i -té složky
Θ_D	Debyeova charakteristická teplota
Θ_{Ei}	Einsteinova charakteristická teplota
CBN	CaBi ₂ Nb ₂ O ₉
CBT	CaBi ₂ Ta ₂ O ₉
DFT	„Density Functional Theory“

DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
EMN	elektromotorické napětí galvanického článku
FeRAM	„Ferroelectric Random Access Memory”
FET	„Field Effect Transistor”
GGA	„Generalized Gradient Approximation”
hfac	1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonat
LAPW	„Linearized Augmented Plane Wave”
MFIS	„Metal Ferroelectric Insulator Semiconductor”
MOCVD	„Metallorganic Chemical Vapour Deposition”
MOD	„Metallorganic Decomposition”
PLD	„Pulsed Laser Deposition”
RAM	„Random Access Memory”
SBN	SrBi ₂ Nb ₂ O ₉
SBT	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉
thd	2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat

Tato práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury České republiky (grant č. 104/07/1209) a Ministerstva školství mládeže a tělovýchovy České republiky (projekty č. MSM6046137302, MSM6046137307 a MSM0021620834).

LITERATURA

- Paz de Araujo C. A., Cuchiaro J. D., McMillan L. D., Scott M. C., Scott J. F.: *Nature* 374, 627 (1995).
- Roth R. S. (ed.): *Phase Diagrams for Electronic Ceramics I: Dielectric Ti, Nb, and Ta Oxide Systems*. NIST-ACerS, Westerville, Ohio 2003.
- Hallstedt B., Gauckler L. J.: *Physica C* 406, 189 (2004).
- Hallstedt B., Risold D., Gauckler L. J.: *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 2629 (1997).
- Hallstedt B., Risold D., Gauckler L. J.: *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 1085 (1997).
- Roth R. S., Waring J. L.: *J. Res. NBS – A. Phys. Chem.* 66A, 451 (1962).
- Roth R. S., Waring J. L.: *Am. Miner.* 48, 1348 (1963).
- Ling C. D., Thompson J. G., Withers R. L., Schmid S.: *J. Solid State Chem.* 142, 33 (1999).
- Huang C.-L., Weng M.-H.: *Mater. Lett.* 43, 32 (2000).
- Castro A., Palem D.: *J. Mater. Chem.* 12, 2774 (2002).
- Muthurajan H., Gupta U. N., Rituraj B., Koteswara Rao N., Pradhan S., Radha R., Ravi V.: *Mater. Lett.* 62, 501 (2008).
- Castro A., Aguado E., Rojo J. M., Herrero P., Enjalbert R., Galy J.: *Mater. Res. Bull.* 33, 31 (1998).
- Valant M., Suvorov D.: *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 939 (2003).
- Zhou D., Wang H., Yao X.: *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 327 (2007).
- Keve E. T., Skapski A. C.: *J. Chem. Soc. A* 9, 1280 (1971).
- Strakhov V. I., Mel'nikova O. V., Ipatov V. V., Karpinskaya O. V.: *Zh. Prikl. Khim.* 69, 850 (1996).
- Ling C. D., Withers R. L., Schmid S., Thompson J. G.: *J. Solid State Chem.* 137, 42 (1998).
- Pirnat U., Valant M., Jančar B., Suvorov D.: *Chem. Mater.* 17, 5155 (2005).
- Fujioka C., Aoyagi R., Takeda H., Okamura S., Shiosaki T.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 2723 (2005).
- Jain R., Gupta V., Sreenivas K., Mansingh A.: *Ferroelectrics* 324, 153 (2005).
- Viapiana M., Schwitters M., Wouters D. J., Maes H. E., van der Biest O.: *Mater. Sci. Eng., B* 118, 34 (2005).
- Chen X. M., Hu G. L., Yang J. S.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 1257 (2000).
- Das R. R., Pérez W., Katiyar R. S., Bhalla A. S.: *J. Raman Spectrosc.* 33, 219 (2002).
- Sun L., Feng C., Chen L., Huang S., Wen X.: *Mater. Sci. Eng., B* 135, 60 (2006).
- Rao C. N. R., Raveau B.: *Transition Metal Oxides*, 2. vyd. Wiley-VCH, New York 1998.
- Babooram K., Ye Z.-G.: *Chem. Mater.* 18, 532 (2006).
- Ravi V., Navale S. C.: *Ceram. Inter.* 32, 475 (2006).
- Muthurajan H., Gupta U. N., Rituraj B., Koteswara Rao N., Pradhan S., Radha R., Ravi V.: *Mater. Lett.* 62, 501 (2008).
- Ishizawa N., Marumo F., Kawamura T., Kimura M.: *Acta Cryst., B* 32, 2564 (1976).
- Ishizawa N., Marumo F., Iwai S., Kimura M., Kawamura T.: *Acta Cryst., B* 36, 763 (1980).
- Subramanian M. A., Calabrese J. C.: *Mater. Res. Bull.* 28, 523 (1993).
- Daniels P., Tamazyan R., Kuntscher C. A., Dressel M., Lichtenberg F., van Smaalen S.: *Acta Cryst., B* 58, 970 (2002).
- Amorin H., Costa M. E. V., Kholkin A. L., Baptista J. L.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, 1535 (2004).
- Lindner J., Schumacher M., Dauelsberg M., Schienle F., Miedl S., Burgess D., Merz E., Strauch G., Jürgensen H.: *Adv. Mater. Opt. Electron.* 10, 163 (2000).
- Wright P. J., Crosbie M. J., Lane P. A., Williams D. J., Jones A. C., Leedham T. J., Davies H. O.: *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 13, 671 (2002).
- Schwarzkopf J., Fornari R.: *Prog. Cryst. Growth Character. Mater.* 52, 159 (2006).
- Moert M., Schindler G., Mikolajick T., Nagel N., Hartner W., Dehm C., Kohlstedt H., Waser R.: *Appl. Surf. Sci.* 249, 23 (2005).
- Simões A. Z., Ramírez M. A., Riccardi C. S., Gonzalez A. H. M., Longo E., Varela J. A.: *Mater. Chem. Phys.* 98, 203 (2006).
- Yoo D. C., Lee J. Y., Kim I. S., Kim Y. T.: *J. Cryst. Growth* 259, 79 (2003).
- Tomov R. I., Blamire M.: *Plasma Process. Polym.* 3, 241 (2006).
- Ortega N., Bhattacharya P., Katiyar R. S.: *Mater. Sci. Eng., B* 130, 36 (2006).

42. Zhang S., Li Y., Fei W., Gan Z., Mhaisalkar S., Li X. M.: *J. Vacuum Sci. Technol.*, A 24, 1992 (2006).
43. Li Y. B., Zhang S., Fei W. D., Gan Z. H., Mhaisalkar S.: *Adv. Appl. Ceram.* 106, 180 (2007).
44. Shin D. S., Choi H. S., Kim Y. T., Choi I.-H.: *J. Cryst. Growth* 209, 1009 (2000).
45. Isobe C., Hironaka K., Hishikawa S.: *Adv. Mater. Opt. Electron.* 10, 183 (2000).
46. Funakubo H., Ishikawa K., Watanabe T., Mitsuya M., Nukaga N.: *Adv. Mater. Opt. Electron.* 10, 193 (2000).
47. Condorelli G. G., Favazza M., Bedoya C., Baeri A., Anastasi G., Lo Nigro R., Menou N., Muller C., Lisoni J. G., Wouters D., Fragala I. L.: *Chem. Mater.* 18, 1016 (2006).
48. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spencer P. J.: *Materials Thermochemistry*, 6. vyd. Pergamon Press, 1993.
49. Marsh K. N., O'Hare P. A. G. (ed.): *Experimental Thermodynamics Vol. IV: Solution Calorimetry*, Blackwell, Oxford 1994.
50. Navrotsky A.: *Phys. Chem. Minerals* 24, 222 (1997).
51. Mallika C., Sreedhara O. M., Subasri R.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 2297 (2000).
52. Spencer P. J.: *Thermochim. Acta* 314, 1 (1998).
53. Holland T. J. B.: *Am. Mineral.* 74, 5 (1989).
54. Chermak J. A., Rimstidt J. D.: *Am. Mineral.* 74, 1023 (1989).
55. Chermak J. A., Rimstidt J. D.: *Am. Mineral.* 75, 1376 (1989).
56. Van Hinsberg V. J., Vriend S. P., Schumacher J. C.: *J. Metamorph. Geol.* 23, 165 (2005).
57. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D., Strejc A., Abrman P.: *Thermochim. Acta* 395, 27 (2003).
58. Richet P., Fiquet G.: *J. Geophys. Res.* 96, 445 (1991).
59. Qiu L., White M. A.: *J. Chem. Educ.* 78, 1076 (2001).
60. Aronson S.: *J. Nucl. Mater.* 107, 343 (1982).
61. Zhuang W., Liang J., Qiao Z., Shen J., Shi Y., Rao G.: *J. Alloys Compd.* 267, 6 (1998).
62. Voňka P., Leitner J.: *J. Solid State Chem.* 182, 744 (2009).
63. Jenkins H. D. B., Glaser L.: *Inorg. Chem.* 42, 8702 (2003).
64. Jenkins H. D. B., Glaser L.: *Inorg. Chem.* 45, 1754 (2006).
65. Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H., Kvasnicka D., Luitz J.: *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Universität Wien, Wien 2001.
66. Perdew J. P., Burke S., Ernzerhof M.: *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
67. Akishige Y., Shigematsu H., Tojo T., Kawaji H., Atake T.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 81, 537 (2005).
68. Shabbir G., Kojima S.: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 1036 (2003).
69. Onodera A., Yoshio K., Myint C. C., Kojima S., Yamashita H., Takama T.: *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 5683 (1999).
70. Onodera A., Yoshio K., Myint C. C., Tanaka M., Hironaka K., Kojima S.: *Ferroelectrics* 241, 159 (2000).
71. Yoshio K., Onodera A., Yamashita H.: *Ferroelectrics* 284, 65 (2003).
72. Morimoto K., Sawai S., Hisano K., Yamamoto T.: *Ferroelectrics* 227, 133 (1999).
73. Raghavan S.: *Trans. Indian Inst. Met.* 44, 285 (1991).
74. Raghavan S.: *J. Alloys Compd.* 179, L25 (1992).
75. Raghavan S.: *Indian J. Technol.* 29, 313 (1991).
76. Raghavan S.: *J. Alloys Compd.* 189, L39 (1992).
77. Dneprova V. G., Rezukhina T. N., Gerasimov Ya. I.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 178, 135 (1968).
78. Yang Y., Yu H., Jin Z.: *J. Mater. Sci. Technol.* 15, 203 (1999).
79. Saunders N., Miodownik A. P.: *Calphad (Calculation of phase diagrams): A comprehensive guide*, Pergamon Materials Series, Vol. 1., Pergamon 1998.
80. Idemoto Y., Shizuka K., Yasuda Y., Fueki K.: *Physica C* 211, 36 (1993).
81. Jacob K. T., Jayadevan K. P.: *Mater. Trans. JIM* 38, 427 (1997).
82. Jacob K. T., Jayadevan K. P.: *J. Mater. Res.* 13, 1905 (1998).
83. Hallstedt B., Gauckler L.: *CALPHAD* 27, 177 (2003).
84. Abrman P., Sedmidubský D., Strejc A., Voňka P., Leitner J.: *Thermochim. Acta* 381, 1 (2002).
85. Leitner J., Růžička K., Sedmidubský D., Svoboda P.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 95, 397 (2009).
86. Leitner J., Hampl M., Růžička K., Straka M., Sedmidubský D., Svoboda P.: *Thermochim. Acta* 475, 33 (2008).
87. Leitner J., Hampl M., Růžička K., Straka M., Sedmidubský D., Svoboda P.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 91, 985 (2008).
88. Leitner J., Šipula I., Růžička K., Sedmidubský D., Svoboda P.: *J. Alloys Compd.* 481, 35 (2009).
89. Hampl M., Strejc A., Sedmidubský D., Růžička K., Hejtmánek J., Leitner J.: *J. Solid State Chem.* 179, 77 (2006).
90. Hampl M., Leitner J., Růžička K., Straka M., Svoboda P.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 87, 553 (2007).
91. Leitner J., Hampl M., Růžička K., Sedmidubský D., Svoboda P., Vejpravová J.: *Thermochim. Acta* 450, 105 (2006).
92. Kopp H.: *Phil. Trans. Royal Soc. London* 155, 71 (1865).
93. Meyer S.: *Ann. Phys.* 2, 135 (1900).
94. van Aubel E.: *Ann. Phys.* 4, 420 (1901).
95. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P.: *Thermochim. Acta* 497, 7 (2010).

J. Leitner^a, M. Hampl^a, D. Sedmidubský^b, K. Růžička^c, and P. Svoboda^d (^a *Department of Solid State Engineering*, ^b *Department of Inorganic Chemistry*, ^c *Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*, ^d *Department of Condensed Matter Physics, Faculty of Physics and Mathematics, Charles University, Prague*): **Thermodynamic Properties of Mixed Oxides in the CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ System**

A review on stoichiometric mixed oxides in the CaO-SrO-Bi₂O₃-Nb₂O₅-Ta₂O₅ system. Some of the oxides find applications as materials for electronics. Various processes

for preparation of the oxides, both in the bulk form (polycrystalline powders, single crystals) and as thin-layer materials, are described. Experimental methods of determination of thermodynamic properties of the mixed oxides are treated and possibilities of obtaining missing data using empirical estimation methods or theoretical calculations are mentioned. The values of fundamental thermodynamic functions given in literature are collected. Applications of the additive Neumann-Kopp rule in estimation of temperature dependences of heat capacities and empirical entropy-volume correlations as well as in prediction of molar entropies of mixed oxides are discussed.



19. CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ KONFERENCE S MEZINÁRODNÍ ÚČASTÍ

APROCHEM 2010

TECHNOLOGIE • ROPA • PETROCHEMIE • POLYMERY • BEZPEČNOST • PROSTŘEDÍ
19. – 21. DUBEN 2010 • KOUTY NAD DESNOU • JESENÍKY • HOTEL DLOUHÉ STRÁNĚ

PCHE • APROCHEM 2010 • Na Dračkách 13, 162 00 Praha 6 • Tel/Fax: 220 518 698
Mobil: 607 671 866 • E-mail: pche@csvts.cz • www.aprochem.cz
Připravuje PCHE s ČSPCH, ČSCH, ČSCHI, VŠCHT Praha, SCHP ČR, ÚCHP AV ČR.

ODPADOVÉ FÓRUM 2010

5. ROČNÍK ČESKO-SLOVENSKÉHO SYMPOSIA
VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ
21. – 23. DUBEN 2010 • KOUTY NAD DESNOU • HOTEL DLOUHÉ STRÁNĚ

Připravuje CEMC – České ekologické manažerské centrum, Jevanská 12, 100 31 Praha 10
Tel.: 274 784 448, 723 950 237 • Fax: 274 775 869 • E-mail: symposium@cemc.cz • www.odpadoveforum.cz

V RÁMCI OBOU AKCÍ DOPROVODNÁ TECHNICKÁ VÝSTAVKA.
FIREMNÍ PREZENTACE A LOGA V TIŠTĚNÝCH MATERIÁLECH I NA CD ROM.

2. Cirkulář s Odborným programem a Přihláškou účasti vyjde koncem února 2010.
Přihlášky účasti budou žádány do 31. 3. 2010.

Registrace na jedné z akcí umožní účast na obou za výhodných podmínek.
Nepřehlédněte prosím nové místo konání v Koutech n.D., Jeseníky. Sledujte web.

Zveme Vás k účasti a těšíme se na společné setkání.