

03

## Высокотемпературная теплоемкость $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$

© В.М. Денисов<sup>1</sup>, Л.Т. Денисова<sup>1</sup>, Л.А. Иртыго<sup>1</sup>, Г.С. Патрин<sup>2,3</sup>, Н.В. Волков<sup>2,3</sup>, Л.Г. Чумилина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2012 г.)

Получены данные по теплоемкости  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (373–1450 К) и  $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$  (408–1000 К). На зависимостях теплоемкости от температуры этих оксидных соединений установлено наличие экстремумов в области  $T_C$ .

### 1. Введение

Гексаферриты структурного типа  $M$  ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) благодаря своим свойствам в течение длительного времени продолжают привлекать внимание исследователей [1–8]. Они содержат в качестве магнитоактивных ионов только ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , которые расположены в узлах, имеющих октаэдрическое ( $4f_2$ ,  $2a$ ,  $12k$ ), тетраэдрическое ( $4f_1$ ) и бипирамидальное ( $2b$ ) кислородное окружение [3]. Подобные ферриты обладают на два порядка большими значениями константы энергии анизотропии по сравнению с ферритами-гранатами, также имеющими в качестве магнитоактивных только ионы  $\text{Fe}^{3+}$  [9]. Такие значения констант и соответственно полей анизотропии  $M$  гексаферритов создают предпосылки для широкого практического применения. Поэтому изучение различных физических свойств этих материалов представляет как научный, так и практический интерес. Тем не менее имеющиеся данные посвящены главным образом изучению магнитных свойств. Сведения о термодинамических свойствах  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$  при высоких температурах нами не найдены. Нужно иметь в виду, что эти материалы в зависимости от степени легирования и температуры претерпевают фазовые переходы, которые сопровождаются различным типом упорядочений [6,7]. Экспериментальные данные по теплоемкости позволяют в ряде случаев установить особенности фазовых переходов [10].

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$ .

### 2. Эксперимент

Сведения о диаграмме состояния системы  $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  приведены в [4,11]. Эти данные отличаются между собой как по количеству образующихся соединений, так и по температурам фазовых равновесий. Из всех образующихся в данной системе химических соединений наибольший интерес представляет

$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). В то же время оно обладает самой высокой температурой плавления, что создает определенные трудности при его получении. Поэтому одни авторы синтезируют  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  при низких температурах [4–6,8,12], например, используя водорастворимые совместимые соли  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  [12], тогда как другие — используют метод раствора в расплаве флюса [2,3,7,9,12]. Поскольку в последнем случае можно выращивать монокристаллы, то данный метод получения  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$  нам представляется предпочтительным.

Выращивание монокристаллов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$  проводили из раствора-расплава, используя для этого в качестве растворителя  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  подобно [3,7,9]. Образцы имели максимальные размеры для  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} \sim 3.5 \text{ mm}$  и для  $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$  —  $4.0 \text{ mm}$ . Фазовый состав кристаллов контролировали рентгенографическим методом. Полученные параметры кристаллической решетки близки к имеющимся в литературе.

Измерения теплоемкости  $C_p$  проводили в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Поскольку выращенные монокристаллы по геометрическим размерам не соответствовали техническим характеристикам прибора, то их предварительно перетирали, затем прессованием готовили таблетки диаметром  $6.0 \text{ mm}$  и высотой  $\sim 2 \text{ mm}$ . В остальном методика измерения  $C_p$  была подобна [14,15].

### 3. Результаты и их обсуждение

Влияние температуры на теплоемкость  $C_p$  кристаллов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  показано на рис. 1. Из этих данных следует, что зависимость  $C_p = f(T)$  имеет довольно сложный характер. На кривой можно отметить четко выраженный экстремум при  $T = 734 \text{ K}$ . По данным разных авторов температура Кюри для  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  равна  $730 \text{ K}$  [6],  $724 \pm 1$  [7]. Такое различие значений  $T_C$ , полученных нами и [6,7], не является неожиданным, так как известно,

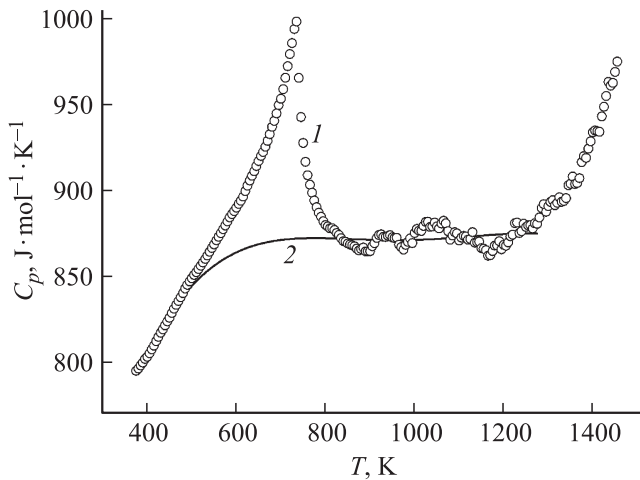


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости гексаферрита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ : 1 — наши данные, 2 — базовая линия.

что критическая температура, как правило, не совпадает с максимумами теплоемкости  $C_p$  и магнитной восприимчивости [16].

Непрерывное изменение теплоемкости  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в области перехода говорит о переходе второго рода [16–18]. В то же время достаточно выраженная  $\lambda$ -образная форма пика теплоемкости свидетельствует о влиянии термодинамических флуктуаций на теплоемкость  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в области перехода. Величина скачка  $C_p$  в области фазового перехода составляет  $\Delta C_p(T_{\text{max}}) \sim 126 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , а ширина перехода —  $\Delta T \approx 355 \text{ K}$ . Последнее значение ( $\Delta T$ ) достаточно велико, что также свидетельствует о переходе второго рода (для переходов первого рода пик теплоемкости очень узкий и его ширина обычно менее 10 K [18]). Существует мнение [18], что большая ширина пика может быть связана с заторможенной кинетикой перехода, так как измерения теплоемкости в ряде случаев проводят с шагом 5 K со скоростью нагрева 20 K/min. В то же время было предположено, что размытость пика отражает изменение ближнего порядка, которое постепенно происходит вблизи температуры фазового перехода. Для выяснения влияния условий эксперимента на ширину пика в [18] считают, что измерения  $C_p$  в окрестности температуры фазового перехода необходимо проводить со скоростью нагрева 0.2 K/min и с шагом 0.5 K. В нашем случае эксперименты по измерению  $C_p$  проводились со скоростью 5, 10, 15 и 20 K/min с шагом 0.5 K. Получены совпадающие результаты.

На основании измерения магнитной восприимчивости  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  в [7] был сделан вывод о том, что при температуре Кюри  $T_C = 724 \text{ K}$  наблюдается фазовый переход ферромагнетик–парамагнетик.

Энтропия фазового перехода определяется по экспериментальным данным измерения  $C_p = f(T)$  в широком интервале температур, включающем точку фазового перехода [19]. Для этого избыточная теплоемкость  $C_{pi}$ , связанная с фазовым переходом, определяется вычитанием из измеренной теплоемкости ее

регулярной части  $C_b$ , задаваемой базисной линией зависимости  $C_p = f(T)$  [20]. Базисная линия определялась экстраполяцией теплоемкости из области, лежащей выше  $T_C$  (833–1273 K), в низкотемпературную область, лежащую ниже  $T_C$  (381–478 K). При этом область фазового перехода, как и в [20], во внимание не принималась. Для этих условий оценка энтропии перехода  $\Delta S$  по избыточной теплоемкости в области  $T_C$  дает  $\Delta S = \int (C_{pi} - C_b) dT/T \approx 20 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ .

На рис. 2 приведены данные по температурной зависимости теплоемкости  $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$ . Видно, что и в этом случае на кривой  $C_p = f(T)$  имеется четко выраженный экстремум при  $T = 685 \text{ K}$ , который также может быть отнесен к переходу второго рода. Для  $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$  величина скачка в области фазового перехода составляет  $\Delta C_p(T_{\text{max}}) \approx 97 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , а ширина  $\Delta T \approx 338 \text{ K}$ . Оценка энтропии фазового перехода в области  $T_C$  дает величину  $\Delta S = 14.4 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ .

Из сравнения данных полученных для  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$  следует, что введение скандия в гексаферрит приводит к снижению  $\Delta C_p(T_{\text{max}})$  энтропии фазового перехода  $\Delta S$ . В обоих случаях наблюдается достаточно большая ширина перехода  $\Delta T$ . Это может быть связано как с заторможенной кинетикой перехода [18], так и с тем, что фазовые переходы второго рода связаны, как правило, с изменением степени порядка в кристалле. Известно, что  $T_C$  указывает на предельную температуру, при которой упорядочение исчезает. Тем не менее и в этом случае может сохраниться некоторый ближний порядок, распространяющийся лишь на небольшое количество находящихся рядом атомов в кристалле [21].

Отмеченная разница в некоторых свойствах исследованных кристаллов  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$  может быть связана с магнитным „разбавлением“, влияющим на обменные взаимодействия и ферромагнетизм [21]. Так, например,  $T_C$  для первого кристалла, по нашим данным, равна 734 K, тогда как для второго — 685 K. Сравнение полученных величин  $\Delta S$  со значением  $\Delta S = R \ln(2s + 1) \approx 14.9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , где  $s = 5/2$

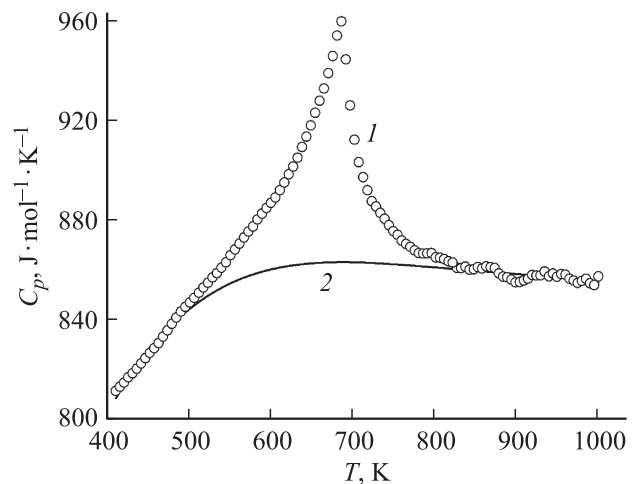


Рис. 2. Зависимость теплоемкости  $\text{BaSc}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$  от температуры: 1 — наши данные, 2 — базовая линия.

для иона  $Fe^{3+}$  [22], предсказываемым для переходов порядок–беспорядок [19], показывает, что для  $BaFe_{12}O_{19}$  экспериментальное значение выше теоретического, в то время как для  $BaSc_{0.5}Fe_{11.5}O_{19}$  они практически равны.

#### 4. Заключение

Исследованы температурные зависимости теплоемкости  $BaFe_{12}O_{19}$  и  $BaSc_{0.5}Fe_{11.5}O_{19}$ . Показано, что легирование гексаферрита скандием сильно изменяет свойства последнего.

#### Список литературы

- [1] L.H. Brixner. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 15, 3841 (1959).
- [2] Л.М. Витинг, В.В. Хасанов, О.Г. Бурцева, С.В. Мотылькова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия* **41**, 1, 37 (2000).
- [3] А.А. Безлепкин, С.П. Кунцевич. *ФТТ* **45**, 11, 2048 (2003).
- [4] R. Nowosielski, R. Babilas, G. Dercz, L. Pojak, J. Wrona. *Arch. Mater. Sci. Eng.* **28**, 12, 735 (2007).
- [5] P. Xu, X. Han, M. Wang. *J. Phys. Chem. C* **111**, 16, 5866 (2007).
- [6] F.-Z. Mou, J.-G. Guan, Z.-G. Sun, X.-A. Fan, G.-X. Tong. *J. Solid State Chem.* **183**, 736 (2010).
- [7] А.А. Безлепкин, С.П. Кунцевич, В.И. Костюков. *Вісн. ХНУ. Сер. Фізика* **14**, 915, 79 (2010).
- [8] Y. Du, H. Gao, X. Liu, J. Wang, P. Xu, X. Han. *J. Mater. Sci.* **45**, 2442 (2010).
- [9] А.А. Безлепкин, С.П. Кунцевич. *ФТТ* **43**, 7, 1214 (2001).
- [10] А.К. Муртазаев, Ш.Б. Абдулвагидов, А.М. Алиев, О.К. Мусаев. *ФТТ* **43**, 6, 1067 (2001).
- [11] Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. *Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы.* Наука, Л. (1969). 822 с.
- [12] З.В. Голубенко, А.С. Казмин, Л.П. Ольховик, Ю.А. Попков, З.И. Сизова. *ФТТ* **40**, 10, 1894 (1998).
- [13] Л.М. Витинг. *Высокотемпературные растворы-расплавы.* МГУ, М. (1991). 221 с.
- [14] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. *ФТТ* **52**, 7, 1274 (2010).
- [15] В.М. Денисов, Л.А. Иртыго, Л.Т. Денисова. *ФТТ* **53**, 4, 642 (2011).
- [16] С.В. Вонсовский. *Магнетизм.* Наука, М. (1971). 1032 с.
- [17] А.З. Поташинский, В.Л. Покровский. *Флуктуационная теория фазовых переходов.* Наука, М. (1982). 382 с.
- [18] А.И. Гусев. *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле.* Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [19] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах.* Физматлит, М. (1983). 264 с.
- [20] А.А. Буш, Е.А. Попова. *ФТТ* **46**, 5, 875 (2004).
- [21] С. Круничка. *Физика ферритов и родственных им магнитных окислов.* Мир, М. (1976). Т. 1. 353 с.
- [22] В.А. Щелкогунов, В.Н. Данилов, Л.А. Резницкий, А.В. Коробейникова. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **11**, 9, 1633 (1975).