

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{GaFeO}_3$ В ОБЛАСТИ 330–900 К

© 2013 г. В. М. Денисов\*, Л. А. Иртыго\*, Л. Т. Денисова\*,  
Г. С. Патрин\*\*, \*\*\*, Н. В. Волков\*\*, \*\*\*, \*\*\*

\*Институт цветных металлов и материаловедения  
Сибирского федерального университета, Красноярск

\*\*Институт физики им. Киренского СО  
Российской академии наук, Красноярск

\*\*\*Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского  
федерального университета, Красноярск  
e-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 21.11.2011 г.

Измерена теплоемкость мультиферроика  $\text{GaFeO}_3$  в широком интервале температур. По этим данным рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии и энтропии).

DOI: 10.7868/S0002337X1312004X

### ВВЕДЕНИЕ

Мультиферроик  $\text{GaFeO}_3$  привлекает внимание исследователей, поскольку является перспективным магнитоэлектрическим материалом. К настоящему времени имеется много работ, посвященных изучению оптических, магнитооптических и других физических свойств этого мультиферроика [1–6]. В то же время сведения об его теплофизических свойствах отсутствуют.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости  $\text{GaFeO}_3$  в широком интервале температур.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение теплоемкости  $C_p$  мультиферроика проводилось по методике, описанной ранее [7, 8]. опыты проводились в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Для расчета теплоемкости проводили три исследования ДСК со скоростью нагрева 5, 10, 15 и 20 К/мин для базы, сапфира (эталон) и образца. Интервал температур исследования выбран на основе проведенного термического анализа (ДТА) с использованием STA 449 C Jupiter.

Диаграмма состояния системы  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  характеризуется наличием химического соединения с большой областью гомогенности  $\text{GaFeO}_3$  [9], поэтому его часто представляют в виде  $\text{Ga}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  [1, 2]. Отмечено [2], что отличительной особенностью этого материала является изменение его кри-

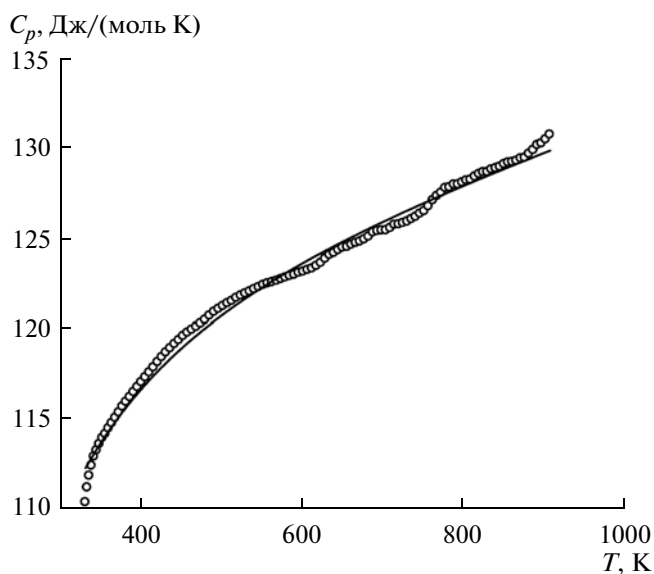
сталлической структуры и физических свойств при изменении  $x$ . Наиболее важными являются составы с  $0.7 \leq x \leq 1.4$ , кристаллизующиеся в нецентросимметричной пироэлектрической структуре  $R\bar{c}2_1n$ . Кроме того, величина температуры Кюри  $T_C$  зависит как от концентрации магнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (возрастает с увеличением  $x$ ), так и от технологии получения (увеличивается в последовательности керамические образцы – монокристаллы, выращенные методом плавающей зоны (floating zone-FZ), – монокристаллы, выращенные из растворов-расплавов) [1, 2].

В данной работе исследованы монокристаллы при  $x = 1$ . Монокристаллы  $\text{GaFeO}_3$  получали раствор-расплавным методом подобно [2]. Найденные параметры кристаллической решетки аналогичны данным [1].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из температурной зависимости  $C_p$  мультиферроика  $\text{GaFeO}_3$  (рисунок) следует, что значения  $C_p$  с ростом температуры закономерно увеличиваются и при  $T > 640$  К превышают классический предел Дюлонга–Пти  $3Rs$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $s$  – число атомов в формульной единице  $\text{GaFeO}_3$  ( $s = 5$ ).

Статистическую обработку выполняли с помощью лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12. Максимальное отклонение экспериментальных точек относительно аппрок-



Температурная зависимость теплоемкости GaFeO<sub>3</sub>: точки – эксперимент, сплошная линия – сглаживающая кривая.

Теплоемкость и термодинамические функции GaFeO<sub>3</sub>

$T, \text{ K}$	$C_p, \text{ Дж/(моль К)}$	$H_T^0 - H_{330}^0, \text{ кДж/моль}$	$S_T^0 - S_{330}^0, \text{ Дж/(моль К)}$
330	112.6	—	—
350	114.1	2.67	6.67
370	115.4	5.32	13.05
390	116.5	7.96	19.15
410	117.5	10.59	25.00
450	119.3	15.83	36.03
500	121.1	22.35	48.69
550	122.6	28.87	60.31
600	124.0	35.38	71.03
650	125.2	41.91	81.00
700	126.3	48.44	90.32
750	127.3	55.00	99.06
800	128.3	61.58	107.3
850	129.2	68.19	115.1
900	130.1	74.82	122.5

симирующей кривой не превышало 0.5%. Полученная зависимость  $C_p = f(T)$  для GaFeO<sub>3</sub> в интервале температур 330–900 К может быть описана полиномом (при более низких температурах значения  $C_p$  уменьшаются гораздо сильнее, чем это описывает предложенное соотношение):

$$C_p = 118.46 + 14.5 \times 10^{-3} T - 11.56 \times 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

Это позволяет по известным термодинамическим уравнениям определить изменение энтальпии ( $H_T^0 - H_{330}^0$ ) и энтропии ( $S_T^0 - S_{330}^0$ ). Эти данные приведены в таблице.

Сравнить полученные значения  $C_p$  для GaFeO<sub>3</sub> с другими данными не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Тем не менее, можно отметить следующее. По нашим данным теплоемкость другого ферромагнетика BiFeO<sub>3</sub> в зависимости от температуры в интервале 400–540 К может быть представлена следующим уравнением [10]:

$$C_p = 141.12 + 1.412 \times 10^{-3} T - 23.09 \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) следует, что  $C_p$  для BiFeO<sub>3</sub> при одних и тех же температурах несколько выше. Молярная масса BiFeO<sub>3</sub> больше, чем у GaFeO<sub>3</sub>, поэтому и значения  $C_p$  выше.

Можно отметить, что мультиферроик BiFeO<sub>3</sub> обладает высокими критическими температурами сегнетоэлектрического и антиферромагнитного упорядочения ( $T_C = 1043 \text{ K}$ ,  $T_N = 643 \text{ K}$ ), что сказывается на кривой  $C_p(T)$ . Для мультиферроика GaFeO<sub>3</sub> значение  $T_C$  ниже, чем в нашем эксперименте (260–345 К в зависимости от легирова-

ния [2]), поэтому на кривой  $C_p(T)$  для него отсутствуют разного рода экстремумы (рисунок).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании экспериментального изучения теплоемкости GaFeO<sub>3</sub> определены его основные термодинамические функции. Проведено сравнение теплоемкостей мультиферроиков GaFeO<sub>3</sub> и BiFeO<sub>3</sub>. Более высокие величины  $C_p$  наблюдаются для BiFeO<sub>3</sub>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arima T., Higashiyama D., Kaneko Y. et al. Structural and Magnetolectric Properties of Ga<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Single Crystal Grown by a Floating-Zone Method // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 064426-1–064426-8.
2. Калашиникова А.М., Писарев Р.В., Безматерных Л.Н. и др. Оптическое и магнитооптическое исследование мультиферроика GaFeO<sub>3</sub> с высокой температурой Кюри // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 81. № 9. С. 568–573.
3. Sun Z.H., Cheng B.L., Dai S. et al. Dielectric Property Studies of Multiferroic GaFeO<sub>3</sub> // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 2481–2484.
4. Sun Z.H., Zhou Y.L., Dai S.Y. et al. Preparation and Properties of GaFeO<sub>3</sub> Thin Films Grown at Various Oxygen Pressures by Pulsed Laser Deposition // Appl. Phys. A. 2008. V. 91. P. 97–100.
5. Калинин А.Н., Скориков В.М. Тороидальное спиновое упорядочение в BiFeO<sub>3</sub>, GaFeO<sub>3</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в рамках модели Фаддеева с магнитным полем // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 2. С. 227–230.
6. Naik V.B., Mahendiran R. Electrical, Magnetic, Magnetodielectric, and Magnetoabsorption Studies in Multiferroic GaFeO<sub>3</sub> // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 123910-1–123910-6.
7. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Биронт В.С. Теплофизические свойства монокристаллов Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> // ФТТ. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277.
8. Денисов В.М., Иртюго Л.А., Денисова Л.Т., Иванов В.В. Теплофизические свойства монокристаллов Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> // ТВТ. 2010. Т. 48. № 5. С. 790–792.
9. Raghavan V., Anta D.R. Pressure Variable, Phase Rule, and Phase Diagram: a Tutorial // J. Phase Equilibria. 1998. V. 19. № 2. P. 101–105.
10. Денисов В.М., Волков Н.В., Иртюго Л.А. и др. Высокотемпературная теплоемкость мультиферроика BiFeO<sub>3</sub> // ФТТ. 2012. Т. 54. № 6. С. 1234–1236.