

УДК 536.63

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$** © 2014 г. В. М. Денисов\*, Л. Т. Денисова\*, И. А. Гудим\*\*, В. А. Темеров\*\*,  
Г. С. Патрин\*\*\*, Н. В. Волков\*\*, Л. Г. Чумилина\*

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

\*\*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск

E-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 13.06.2013 г.

Изобарная теплоемкость  $C_p(T)$   $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , выращенного спонтанной кристаллизацией из раствора  $(100 - n)$  мас. %  $(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 2.5\% \text{B}_2\text{O}_3 + 0.75\% \text{Li}_2\text{MoO}_4) + n$  мас. %  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , экспериментально изучена в области 344 – 1016 К. Установлено, что на зависимости  $C_p(T)$  нет различного рода экстремумов, а полученные данные могут быть описаны полиномом Бермана–Брауна. По зависимости  $C_p(T)$  рассчитаны температурные изменения энтальпии и энтропии.

**Ключевые слова:** иттербий алюминиевый борат, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.7868/S0044453714080093

У кристаллов  $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$  и др.) со структурой хангита эффективное преобразование частот лазерного излучения существенно превышает подобные параметры известных сред [1–5]. На основе этих материалов возможно создание лазеров, безопасных для проведения тонких операций в офтальмологии и нейрохирургии [5, 6]. Несмотря на очевидные успехи в области выращивания, исследования структурных, оптических и других свойств, данные о термодинамических свойствах таких материалов отсутствуют. При этом необходимо учитывать, что кристаллы этих соединений имеют инконгруэнтный характер плавления, в том числе и  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . Кристаллы  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  могут быть получены как твердофазным синтезом, так и раствор-расплавной кристаллизацией. Термодинамика играет существенную роль в понимании процессов получения фаз заданного состава. Однако термодинамическое изучение синтеза возможно только при наличии баз термодинамических данных, которые для  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  отсутствуют. Необходимо также принимать во внимание, что теплоемкость является объемной термодинамической характеристикой вещества [7].

Цель настоящей работы – исследование высокотемпературной теплоемкости и определение по этим данным термодинамических свойств  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ .

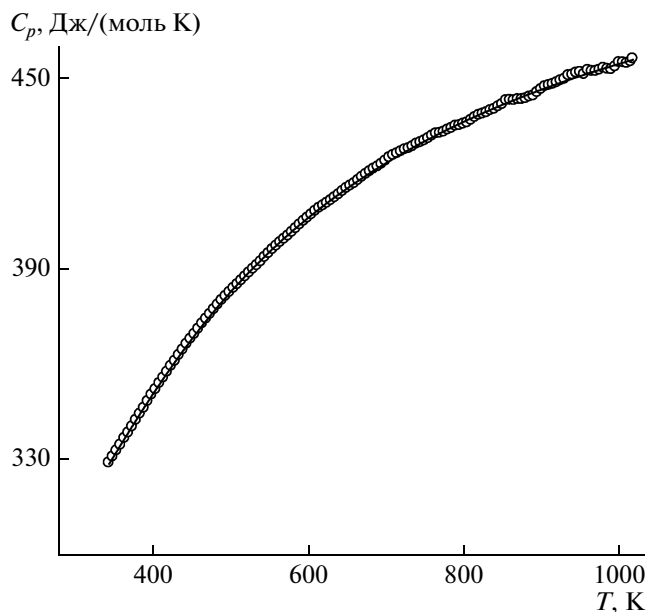
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Измерение молярной теплоемкости  $C_p$  проводили на монокристаллах, выращенных методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава  $(100 - n)$  мас. %  $(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 2.5\% \text{B}_2\text{O}_3 + 0.75\% \text{Li}_2\text{MoO}_4) + n$  мас. %  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . Методика выращивания кристаллов подобна описанной в работах [8, 9]. Запись рентгенограмм проводили на дифрактометре X'Pert Pro (Panalytical, Нидерланды) с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$ . Регистрацию выполняли высокоскоростным детектором PIXel с графитовым монохроматором. При комнатной температуре образец имел следующие параметры решетки:  $a = 9.269(2)$ ,  $b = 7.210(3)$  Å. Это позволило сделать заключение о хорошем согласии наших результатов с данными [9] ( $a = 9.274(3)$ ,  $b = 7.212(3)$  Å) и несколько отличающихся от приведенных в работах [10, 11]:  $a = 9.251(2)$ ,  $b = 7.189(3)$  Å.

Измерение  $C_p$  ( $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ) проводили в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). Методика экспериментов подобна описанной нами ранее [12]. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

На рисунке показано влияние температуры на молярную теплоемкость  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . Видно, что с ростом температуры значения  $C_p$  закономерно увеличиваются, а на зависимости  $C_p(T)$  нет различного рода экстремумов. Полученные данные



Влияние температуры на теплоемкость  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ .

могут быть описаны полиномом Бермана–Брайна [13]

$$C_p = k_0 + k_1 T^{-0.5} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3} =$$

$$= 552.1 - 2.49 \times 10^3 T^{-0.5} -$$

$$- 23.17 \times 10^6 T^{-2} + 43.49 \times 10^8 T^{-3},$$

позволяющим получить хорошие результаты при экстраполяции теплоемкости в высокотемпературную область. Разброс экспериментальных то-

Термодинамические свойства  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$

$T, \text{ К}$	$C_p,$ Дж/(моль К)	$(H_T^\circ - H_{344}^\circ),$ кДж/моль	$(S_T^\circ - S_{344}^\circ),$ Дж/(моль К)
344	329.0	—	—
350	331.4	1.981	5.710
400	350.9	19.05	51.25
450	368.1	37.03	93.60
500	383.0	55.82	133.2
550	395.6	75.29	170.3
600	406.3	95.35	205.2
650	415.5	115.9	238.1
700	423.5	136.9	269.2
750	430.4	158.2	298.6
800	436.4	179.9	326.6
850	441.8	201.9	353.2
900	446.5	224.1	378.6
950	450.8	246.5	402.9
1000	454.6	269.1	426.1

чек относительно аппроксимирующей кривой не превышал 0.2%.

Используя эти данные, по известным термодинамическим уравнениям мы рассчитали изменения энтальпии ( $H_T^\circ - H_{344}^\circ$ ) и энтропии ( $S_T^\circ - S_{344}^\circ$ ). Результаты расчета приведены в таблице. Можно отметить, что при всех исследованных температурах молярная теплоемкость не превышает классический предел Дюлонга — Пти  $3Rs$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $s$  — число атомов в формульной единице  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $s = 20$ ).

Сравнить полученные значения  $C_p$  для  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$  с другими данными не представлялось возможным, поскольку такие сведения отсутствуют. Тем не менее, нами получены значения теплоемкости  $C_p(T)$  для  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [14]. Последнее соединение имеет ту же структуру, что и  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ . Чтобы не учитывать различие молекулярных масс этих соединений, сравнение проведем для удельной теплоемкости  $C_p^\circ$  при комнатной температуре. Значение  $C_p^\circ$  для  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  равно 0.66 Дж/(г К), тогда как для  $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$   $C_p^\circ = 0.64$  Дж/(г К). Можно заключить, что эти величины достаточно близки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dekker P., Dawes J.M., Piper J.A. et al. // Optic Commun. 2001. V. 195. P. 431.
2. Ramirez M.O., Bauska I.E., Jaque D. et al. // J. Phys.: Condens. Mater. 2003. V. 15. P. 7789.
3. Bartl M.H., Gatterer K., Cavalli E. et al. // Spectrochim. Acta Part A. 2001. V. 57. P. 1981.
4. Damak M., Maalej R., Kamoun S. et al. // J. Alloys Comp. 2006. V. 426. P. 43.
5. Волкова Е.А., Леонюк Н.И., Мохов А.В. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 9. С. 1094.
6. Леонюк Н.И. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 546.
7. Новиков В.В., Матовников А.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 762. [Russ. J. Phys. Chem. A. 81 (4), 659(2007).]
8. Popova M.N., Chukalina E.P., Stanislavchuk T.N. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 224435.
9. Temerov V.L., Sokolov A.E., Sukhachev A.L. // Crystallog. Rep. 2008. V. 53. № 7. P. 1157.
10. Xu Y.-Y., Chen Y.-J., Luo Z.-D. et al. // Chinese J. Struct. Chem. 2002. V. 21. № 4. P. 402.
11. Xu Y., Gong X., Chen Y. et al. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 252. P. 241.
12. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А. и др. // Физ. тверд. тела. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274.
13. Ковба М.Л., Монаенкова А.С., Тифлова Л.А. и др. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 8. С. 1307.
14. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Гудим И.А. и др. // Докл. АН. 2013. Т. 453. № 6. С. 628.