

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 536.63

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР
344–1021 К**

© 2014 г. Л. Т. Денисова*, В. М. Денисов*, И. А. Гудим**, Н. В. Волков**,
Г. С. Патрин**, Л. Г. Чумилина*, В. Л. Темеров**

*Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения, Красноярск

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

E-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2013 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена молярная теплоемкость $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ в интервале температур 344–1041 К. По экспериментальным данным определены термодинамические свойства оксидного соединения.

Ключевые слова: редкоземельные ферробораты, высокотемпературная теплоемкость.

DOI: 10.7868/S0044453714100100

Редкоземельные ферробораты $REFe_3(BO_3)_4$ ($RE = Y, La-Lu$) уже в течение длительного времени привлекают к себе внимание исследователей благодаря своим свойствам. Связано это с тем, что некоторые из них ($GdFe_3(BO_3)_4$, $NdFe_3(BO_3)_4$ и др.) являются мультиферроиками, тогда как другие обладают разнообразными магнитными структурами и фазовыми переходами в зависимости от типа редкоземельного иона [1–5]. Кристаллы этого семейства имеют структуру хантита с симметрией $R32$ [4–7]. Наиболее изучены магнитные свойства таких материалов, в то время как сведений об их теплофизических свойствах крайне мало. Считая, что свойства кристалла $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ занимают промежуточное положение между свойствами кристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$, авторы работы [5] исследовали его теплоемкость и магнитные свойства в интервале температур 2–300 К. Установлено, что сделанное предположение не выполняется, так как магнитные свойства кристалла $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ существенно отличаются от магнитных свойств как $GdFe_3(BO_3)_4$, так и $NdFe_3(BO_3)_4$.

Теплоемкость является важной характеристикой кристалла, связанной с особенностями его состава и структуры, и поэтому получение термодинамических данных является одной из задач физико-химического исследования твердых тел [8].

Принимая это во внимание, а также то, что теплоемкость была измерена только до 300 К, целью настоящей работы явилось исследование высокотемпературной теплоемкости (344–1021 К) $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ и определение по этим данным его термодинамических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристалл $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ выращен из раствора – расплава на основе $K_2Mo_3O_{10}$ подобно [1, 5]. Он имел темно-зеленый цвет и размеры $7 \times 6 \times 5$ мм. Структура выращенного кристалла определена с помощью рентгеновского дифрактометра X'Pert Pro фирмы Panalytical (Нидерланды). Установлено, что при комнатной температуре его структура подобна структуре кристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ (пространственная группа $R32$). Полученные данные в сравнении с данными других авторов и соединений $GdFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ приведены в табл. 1.

Измерение теплоемкости проводили в платиновых тиглях на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH). При этом использовали специальные держатели для измерения теплоемкости. Экспериментальные данные обрабатывали с по-

Таблица 1. Параметры структуры $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$, $GdFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$

Соединение	a , Å	c , Å	Ссылки
$Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$	9.557(7)	7.62(1)	[5]
	9.5602(4)	7.617(2)	Наши данные
$GdFe_3(BO_3)_4$	9.5203(1)	7.5439(5)	[5]
	9.541	7.567	[9]
	9.560	7.583	[9]
$NdFe_3(BO_3)_4$	9.5878(3)	7.6103(3)	[5]
	9.578	7.608	[9]

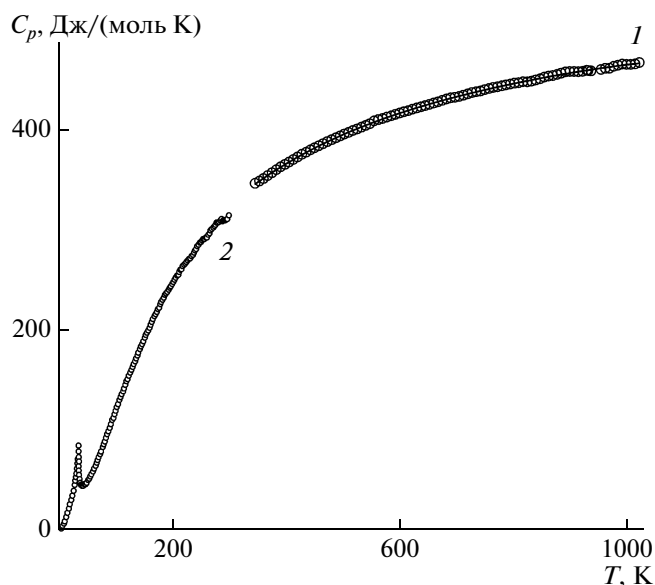


Рис. 1. Влияние температуры на молярную теплоемкость монокристалла $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$: 1 – наши данные, 2 – данные работы [5].

мощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Методика экспериментов подобна описанной в [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние температуры на молярную теплоемкость монокристаллов $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ показано на рис. 1. Из этих данных следует, что с ростом тем-

пературы значения C_p непрерывно увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет различного рода экстремумов. Полученные данные могут быть описаны уравнением Майера–Келли

$$C_p = (393.36 \pm 0.99) + (84.20 \pm 1.00) \times 10^3 T - (94.81 \pm 1.07) \times 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

Обработку экспериментальных результатов проводили с помощью лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12. Коэффициент корреляции для уравнения (1) равен $r = 0.9992$. Максимальное отклонение экспериментальных данных от значений, полученных по уравнению (1) для температур до 800 К не превышает 0.1%, и при $T > 800$ К — 0.2%.

На рис. 1 для сравнения приведены данные для C_p $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ [5] при более низких температурах. Видно, что наблюдается хорошее согласие наших данных и результатов [5].

Наличие температурной зависимости теплоемкости в виде соотношения (1) позволяет по известным термодинамическим уравнениям рассчитать для $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ изменение энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(344)$ и энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(344)$. Полученные результаты приведены в табл. 2.

На основании табл. 2 можно заключить, что при всех исследованных температурах молярная теплоемкость $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ не превышает классический предел Дюлонга — Пти $3Rs$, где R — универсальная газовая постоянная, s — число атомов в формульной единице оксидного соединения.

На основании экспериментальных значений C_p нами рассчитано значение характеристической температуры Дебая $\Theta_D = 1060$ К. При этом в первом приближении считали, что C_p и C_V близки между собой. Используя найденное значение Θ_D , и воспользовавшись таблицами функций Дебая (Θ_D/T) [11], мы провели расчеты C_p для $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$. Эти данные в сравнении с экспериментальными величинами C_p приведены на рис. 2. Видно, что рассчитанные и экспериментальные значения C_p достаточно близки (максимальное отклонение от экспериментальных результатов наблюдается в области 650 К и составляет 2.9%).

Заметим, что подобные результаты получены нами для $YFe_3(BO_3)_4$ [12]. При этом наблюдается как близость значений Θ_D (для последнего соединения она равна 1020 К), так и вид экспериментальных и рассчитанных зависимостей $C_p = f(T)$.

Выше было указано, что магнитные свойства кристаллов $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ не занимают промежуточное место между такими свойствами кристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ [5]. Сопоставление данных по теплоемкости $C_p(298$ К) этих

Таблица 2. Термодинамические свойства $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$

T , К	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(344)$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(344)$, Дж/(моль К)
344	342.2	—	—
400	367.8	19.92	53.61
450	384.4	38.75	97.93
500	397.5	58.31	139.1
550	408.3	78.46	177.6
600	417.5	99.11	213.5
650	425.6	120.2	247.2
700	432.9	141.7	279.0
750	439.6	163.5	309.1
800	445.9	185.6	337.7
850	451.8	208.1	364.9
900	457.4	230.8	390.9
950	462.8	253.8	415.8
1000	468.1	277.8	439.7

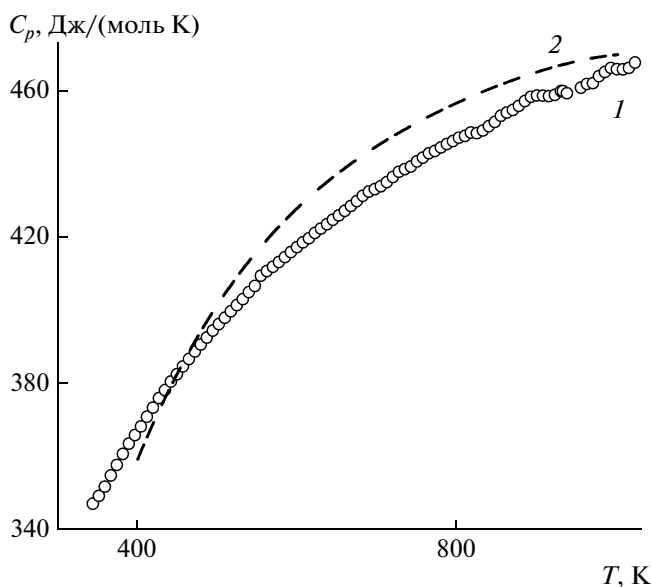


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Gd}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$: 1 – экспериментальные данные, 2 – расчет по модели Дебая.

кристаллов показывает, что подобное явление наблюдается и в этом случае: $\text{Gd}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ – 312 Дж/(моль К) (наши данные); $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ – 316 Дж/(моль К) [13]; $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ – 339 Дж/(моль К) [7]. Таким образом, наши данные по теплоемкости подтверждают результаты работы [5], в которой на основании исследования магнитных свойств установлены индивидуальные особенности кристалла $\text{Gd}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке работ выполняемых в Сибирском федеральном университете в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balaev A.D., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2003. V. 258–259. P. 532.
2. Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Кадомцева А.М. и др. // ЖЭТФ. 2010. Т. 138. № 2. С. 226.
3. Popova M.N., Chukalina E.P., Stanislavchuk T.N. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 224435.
4. Кузьменко А.М., Мухин А.А., Иванов В.Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. № 4. С. 318.
5. Малаховский А.В., Ерёмин, Великанов Д.А. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 10. С. 1929.
6. Ritter C., Balaev A., Vorotynov A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 196227.
7. Vasiliev A.N., Popova E.A. // Low Temp. Phys. 2006. V. 32. № 8–9. P. 735.
8. Петьков В.И., Маркин А.В., Смирнов Н.Н. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 12. С. 2000.
9. Takahashi T., Yamada O., Ametani K. // Mat. Res. Bull. 1975. 10. P. 153.
10. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Биронт В.С. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274.
11. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: МГУ. Ч. II. 1966. 434 с.
12. Денисов В.М., Денисова Л.Т., Гудим И.А. и др. // ФТТ. 2014. Т. 56. № 2. С. 276.
13. Vasiliev A.N., Popova E.A., Gudim I.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 300. P. e 382.