

03,04

Высокотемпературная теплоемкость $YFe_3(BO_3)_4$

© В.М. Денисов¹, Л.Т. Денисова¹, И.А. Гудим², В.Л. Темеров², Н.В. Волков^{2,3},
Г.С. Патрин^{2,3}, Л.Г. Чумилина¹

¹ Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета,
Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

³ Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета,
Красноярск, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 июля 2013 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена молярная теплоемкость $YFe_3(BO_3)_4$ в интервале температур 339–1086 К. Установлено, что на зависимости $C_p = f(T)$ при температуре 401 К имеется экстремум, который был связан со структурным переходом.

1. Введение

Соединения боратов с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$ ($R \equiv Y, La - Tm$, $M \equiv Al, Ga, Sc, Cr, Fe$) привлекают внимание как материалы для нелинейной оптики и лазерной техники [1–6]. Считается, что они перспективны для создания компактных твердотельных лазеров с диодной накачкой, генерирующих излучение одновременно в ближней инфракрасной и видимой области спектра вследствие генерации второй гармоники в самой активной среде [7]. Установлено, что редкоземельные ферробораты ($R \equiv Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) принадлежат к новому семейству магнитоэлектрических материалов [1,2,8]. Кристаллы имеют ромбическую структуру хантита с высокотемпературной пространственной структурой $R32 (D_3^7)$, которая для кристаллов с малым ионным радиусом R^{3+} при понижении температуры переходит в $P3_121 (D_3^4)$ [1,8,9]. Из редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ наиболее изученным является ферроборат гадолиния $GdFe_3(BO_3)_4$, свойства которого исследованы магнитными, резонансными, термодинамическими, магнитоэлектрическими и магнитоупругими методами [1,2]. Менее исследованы другие соединения $RFe_3(BO_3)_4$, в том числе и $YFe_3(BO_3)_4$. Для этого соединения изучены магнитные [3,10–12], структурные [12,13] и термодинамические свойства [10,11,14]. Отметим, что теплоемкость $YFe_3(BO_3)_4$ измерена только в интервале температур 0–300 К. Поэтому цель настоящей работы заключается в изучении высокотемпературной теплоемкости (339–1086 К).

2. Эксперимент

Монокристаллы $YFe_3(BO_3)_4$ выращены из расплавов на основе $Bi_2Mo_3O_{12}$ по методике, описанной в работе [12]. Запись рентгенограмм проводилась на дифрактометре X'Pert Pro (Panalytical, Нидерланды). Полученные значения параметров элементарной ячейки практиче-

ски совпадают с приведенными в [12] и несколько меньше таковых, установленных авторами работы [13]. Измерения молярной теплоемкости C_p проводились по методике, описанной ранее [15]. Все опыты проведены в платиновых тиглях методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH).

3. Результаты и их обсуждение

Влияние температуры на молярную теплоемкость кристаллов $YFe_3(BO_3)_4$ показано на рис. 1. Видно, что с увеличением температуры значения C_p закономерно увеличиваются. На зависимости $C_p = f(T)$ в области 401 К имеется экстремум, который начинается при 376 К, проходит через максимум при 401 К и заканчивается при 426 К ($\Delta T = 50$ К). Такое значение ΔT и выраженная λ -форма экстремума могут свидетельствовать о переходе второго рода.

Для сравнения на рис. 1 приведены и данные других авторов. Заметим, что результаты измерений $C_p = f(T)$ в работах [10,14,16] полностью совпадают. Поэтому ограничимся только данными [14], где сделан более подробный анализ этой кривой. Из рис. 1 видно, что лучшее согласие наших данных наблюдается с результатами авторов работы [14]. Значения C_p для $YFe_3(BO_3)_4$, полученные в [10], практически воспроизводят другие измерения, но все же имеют несколько меньшие величины.

На кривой $C_p = f(T)$ в работах [10,11,14] при 37 К отмечен λ -пик, соответствующий антиферромагнитному упорядочению подсистемы железа (к сожалению, температурный интервал измерения C_p в этих работах ограничен 300 К).

По данным [10,14,17] в $YFe_3(BO_3)_4$ при 445 К происходит структурный переход $R32$ в $P3_121$, который фиксируется и на кривой ДТА [10]. Не исключено, что

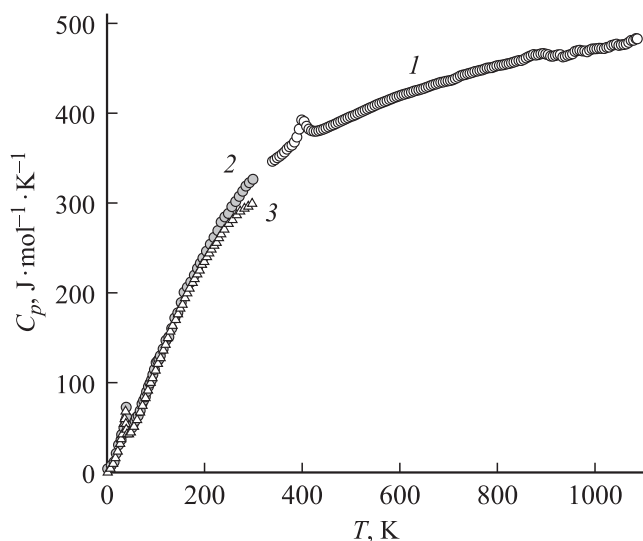


Рис. 1. Зависимость теплоемкости $YFe_3(BO_3)_4$ от температуры: 1 — наши данные, 2 — [14], 3 — [10].

отмечаемый нами пик на кривой $C_p = f(T)$ при 401 K (рис. 1) также связан с этим переходом.

Без учета дополнительного вклада в C_p в области экстремума зависимость теплоемкости от температуры может быть описана уравнением Майера–Келли (в единицах $J/(mol \cdot K)$)

$$C_p = 389.4 + 93.30 \cdot 10^{-3}T - 92.28 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

С использованием соотношения (1) по известным термодинамическим уравнениям для $YFe_3(BO_3)_4$ рассчитаны изменения энтальпии $H_T^0 - H_{339}^0$ и энтропии $S_T^0 - S_{339}^0$. Полученные результаты приведены в таблице.

Отметим, что при всех исследованных температурах молярная теплоемкость не превышает классический

Сглаженные значения молярной теплоемкости и рассчитанные по ним термодинамические функции $YFe_3(BO_3)_4$

| T , К | C_p , $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | $H_T^0 - H_{339}^0$, $kJ \cdot mol^{-1}$ | $S_T^0 - S_{339}^0$, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ |
|------------|--|--|--|
| 339 | 340.7 | — | — |
| 350 | 346.7 | 3.781 | 10.98 |
| 400 | 369.0 | 21.70 | 58.81 |
| 450 | 385.8 | 40.59 | 103.3 |
| 500 | 399.1 | 60.23 | 144.6 |
| 550 | 410.2 | 80.47 | 183.2 |
| 600 | 419.7 | 101.2 | 219.3 |
| 650 | 428.2 | 122.4 | 253.3 |
| 700 | 435.9 | 144.0 | 285.3 |
| 750 | 443.0 | 166.0 | 315.6 |
| 800 | 449.6 | 188.3 | 344.4 |
| 850 | 455.9 | 211.0 | 371.9 |
| 900 | 462.0 | 233.9 | 398.1 |
| 950 | 467.8 | 257.1 | 423.2 |
| 1000 | 473.5 | 280.7 | 447.4 |
| 1050 | 479.0 | 304.5 | 470.6 |

предел Дюлонга–Пти $3Rn$, где R — универсальная газовая постоянная, n — число атомов в формульной единице $YFe_3(BO_3)_4$ ($n = 20$). Используя полученное нами значение характеристической температуры Дебая $\Theta_D = 1020$ K и воспользовавшись таблицами функций Дебая (Θ_p/T) [18], мы провели расчеты C_p , которые в первом приближении считали близкими к C_v . Эти результаты в сопоставлении с экспериментальными данными приведены на рис. 2. Принимая во внимание, что в модели Дебая рассчитывают C_v , а не C_p , а также то, что теория теплоемкости Дебая для целого ряда сложных оксидных соединений носит приближенный характер [19], совпадение экспериментальных и рассчитанных значений теплоемкости для $YFe_3(BO_3)_4$ следует признать удовлетворительным (максимальное расхождение в значениях C_p составляет 2.6%).

Заметим, что авторы работы [14], учитывая, что при высоких температурах магнитная восприимчивость $YFe_3(BO_3)_4$ подчиняется закону Кюри–Вейса с эффективным магнитным моментом, соответствующим спину $s = 5/2$ ионов Fe^{3+} , и полагая, что полная магнитная энтропия подсистемы железа, выделяющаяся при антиферромагнитном упорядочении $S_{mag} = 3R \ln(2s + 1) = 44.7 J/(mol \cdot K)$, вклад решетки в общую теплоемкость представили в виде суммы функций Дебая (доминирующей при низкой температуре) и четырех функций Эйнштейна.

Расчет удельной теплоемкости C_p^0 для $YFe_3(BO_3)_4$ аддитивным методом Неймана–Коппа [20] показывает, что это значение равно $0.76 J/(g \cdot K)$. Поскольку оно оказалось несколько выше экспериментального значения ($0.64 J/(g \cdot K)$), то можно сделать вывод, что в ряде случаев при оценке значений аддитивным методом может быть получена некоторая ошибка, которая скажется и на значениях термодинамических величин, рассчитанных по этим данным. Необходимые данные для расчета методом Неймана–Коппа взяты из работы [21].

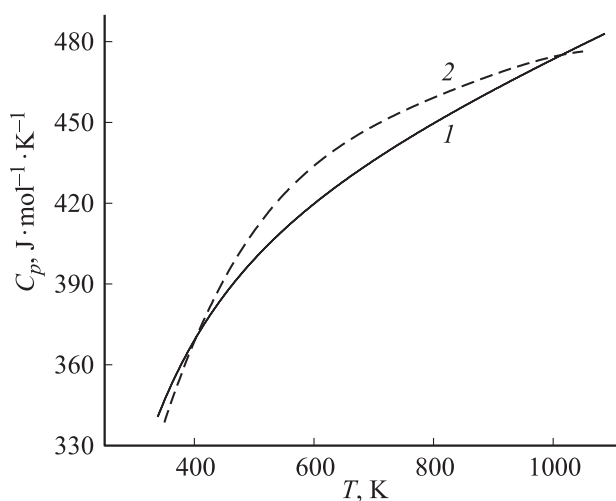


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости: 1 — расчет по уравнению (1), 2 — расчет по модели Дебая.

4. Заключение

Исследована температурная зависимость молярной теплоемкости $YFe_3(VO_3)_4$. Обнаруженный на кривой $C_p = f(T)$ экстремум связан с переходом $R32$ в $P3_121$. Установлено, что модель Дебая удовлетворительно описывает температурную зависимость теплоемкости в области 339–1086 К.

Список литературы

- [1] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, О.А. Баюков. *ЖЭТФ* **126**, 4 (10), 887 (2004).
- [2] А.М. Кадомцева, А.К. Звездин, А.П. Пятаков, А.В. Курвардин, Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов, Л.Н. Безматерных. *ЖЭТФ* **132**, 1 (7), 134 (2007).
- [3] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, В.Л. Темеров. *ФТТ* **50**, 1, 77 (2008).
- [4] P. Dekker, J.M. Dawes, J.A. Piper, Y. Liu, J. Wang. *Opt. Commun.* **195**, 431 (2001).
- [5] M.H. Bartl, K. Gatterer, E. Cavalli, A. Speghini, M. Bettinelli. *Spectrochim. Acta. A* **57**, 1981 (2001).
- [6] I. Cieslik, J. Zmija, A. Majechrowski, M. Perczynska, P. Mogawiak, M. Wlodarski. *JAMME* **48**, 1, 24 (2011).
- [7] И.Т. Боднар, В.В. Филиппов, Н.В. Кулешов, Н.И. Леонюк, В.В. Мальцев, О.В. Пилипенко. *Неорган. материалы* **44**, 8, 976 (2008).
- [8] А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, В.И. Тугаринов, А.В. Каргашев, В.Л. Темеров. *ЖЭТФ* **140**, 3 (9), 553 (2011).
- [9] А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, В.Ю. Иванов, А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. *ЖЭТФ* **136**, 1 (7), 80 (2009).
- [10] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi. *J. Solid State Chem.* **172**, 438 (2003).
- [11] E.A. Popova, A.N. Vasiliev, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh. *J. Phys.: Cond. Matter.* **22**, 116 006 (2010).
- [12] C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak. *J. Phys.: Cond. Matter.* **20**, 365 209 (2009).
- [13] T. Takahashi, O. Yamada, K. Ametani. *Mat. Res. Bull.* **10**, 153 (1975).
- [14] A.N. Vasiliev, E.A. Popova, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, Z. Hiroi. *ЖЭТФ* **129**, 2, 299 (2006).
- [15] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. *ФТТ* **52**, 7, 1274 (2010).
- [16] A.N. Vasiliev, E.A. Popova, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, Z. Hiroi. *J. Magn. Magn. Mater.* **300**, e382 (2006).
- [17] C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotynov, G. Petrakovskii, D. Velikanov, V. Temerov, I. Gudim. *J. Phys.: Cond. Matter.* **19**, 196 227 (2007).
- [18] С.М. Скуратов, В.П. Колсов, А.Ф. Воробьев. *Термохимия*. Ч. II. Изд-во МГУ, М. (1966). 434 с.
- [19] А.М. Антюхов, А.С. Поташинкин, Н.В. Моисеев. Третья Всесоюз. конф. „Термодинамика и материаловедение полупроводников“. АН СССР, М. Т. II (1986). С. 162.
- [20] Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. УрО РАН, Екатеринбург (1977). 230 с.
- [21] J. Leitner, D. Sedmidubský, P. Chuchvalec. *Ceramics–Silikaty* **46**, 1, 29 (2002).