

04,19

## Теплоемкость и термодинамические свойства $\text{HoMnO}_3$ в области 364–1046 К

© Л.Т. Денисова<sup>1</sup>, Л.Г. Чумилина<sup>1</sup>, К.А. Шайхутдинов<sup>1,2</sup>, Г.С. Патрин<sup>1,2</sup>, В.М. Денисов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

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

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 18 августа 2015 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена молярная теплоемкость  $\text{HoMnO}_3$  в зависимости от температуры. По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические свойства оксидного соединения (изменения энтальпии  $H^\circ(T) - H^\circ(364 \text{ К})$ , энтропии  $S^\circ(T) - S^\circ(364 \text{ К})$  и приведенной энергии Гиббса  $\Phi^\circ(T)$ ). Обобщены данные по теплоемкости  $\text{HoMnO}_3$  в области 40–1000 К.

### 1. Введение

В последнее время не ослабевают интерес исследователей к ортоманганитам редкоземельных элементов  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{La-Lu, Y}$ ) [1–6]. Их магнитные и структурные свойства хорошо изучены. В то же время термодинамические свойства исследованы недостаточно. К настоящему времени данные по теплоемкости имеются в основном для низких температур:  $\text{ScMnO}_3$ ,  $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{LuMnO}_3$  (0–200 К) [7],  $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{HoMnO}_3$ ,  $\text{ErMnO}_3$ ,  $\text{TmMnO}_3$ ,  $\text{LuMnO}_{3+\delta}$  (0–150 К) [8],  $\text{SmMnO}_3$  (298–1500 К) [9],  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  (30–200 К) [10],  $\text{LaMnO}_3$  (77–760 К) [11],  $\text{YMnO}_3$  и  $\text{YbMnO}_3$  (298–1373 К) [12],  $\text{HoMnO}_3$  (2–100 К) [13,14],  $\text{ErMnO}_3$  (2–100 К) [14],  $\text{HoMnO}_3$  (2–300 К) [15]. Но даже имеющиеся сведения о теплоемкости при низких температурах довольно сильно различаются между собой. В качестве примера такие данные приведены на рис. 1 для  $\text{HoMnO}_3$ . В то же время для оптимизации условий синтеза, уточнения фазовых равновесий методами термодинамики требуются сведения о термодинамических свойствах таких соединений при высоких температурах.

Целью настоящей работы являются экспериментальное изучение высокотемпературной теплоемкости  $\text{HoMnO}_3$  и определение по этим данным его термодинамических свойств.

### 2. Эксперимент

Кристаллы  $\text{HoMnO}_3$  для измерения теплоемкости получены на установке оптической зонной плавки FZ-T-4000-H (Crystal Systems Corp., Japan). Контроль полученных образцов проводился с использованием рентгенофазового анализа на дифрактометре X'Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды) на излучении  $\text{CoK}\alpha$ . Регистрация выполнялась высокоскоростным детектором PIXcel с графитовым монохроматором в интервале углов 10–115° с шагом 0.013°. Полученные данные

показаны на рис. 2. Параметры решетки определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [16]. Эти значения для  $\text{HoMnO}_3$  в сравнении с результатами других авторов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что параметры синтезированного оксидного соединения  $\text{HoMnO}_3$  (пр. гр.  $R\bar{6}3cm$ ,  $V = 373.37(1) \text{ \AA}^3$ ) достаточно хорошо согласуются с имеющимися данными.

Измерение молярной теплоемкости  $\text{HoMnO}_3$  проведено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (STA 449 C Jupiter, NETZSCH) в интервале температур 364–1046 К. Для экспериментов использованы платиновые тигли и специальные держатели для измерения теплоемкости. Методика измерений подобна описанной ранее [17,18]. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

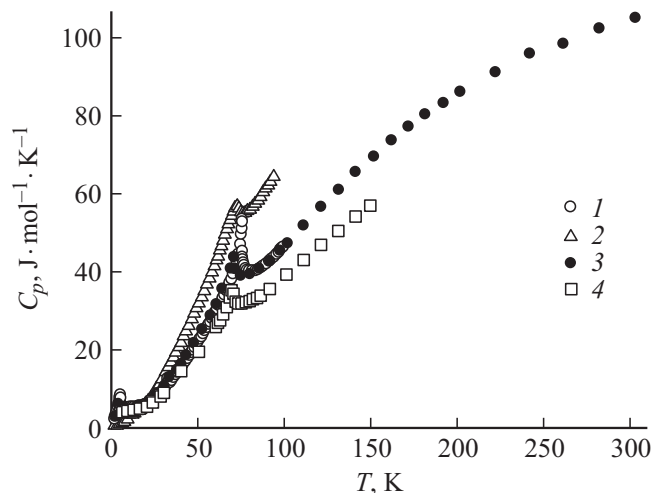


Рис. 1. Влияние температуры на низкотемпературную теплоемкость  $\text{HoMnO}_3$ . 1 — данные [13], 2 — [14], 3 — [15], 4 — [8].

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки  $\text{HoMnO}_3$ 

$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Лит. ссылка
6.13	11.43	[1]
6.142(3)	11.417(7)	[2]
6.135	11.414	[3]
6.1493	11.4165	[14]
6.1406(1)	11.4340(3)	Наши данные

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 3 показано влияние температуры на молярную теплоемкость  $\text{HoMnO}_3$ . Видно, что на зависимости  $C_p = f(T)$  имеется четкий экстремум, располагающийся в интервале 583–801 К. Непрерывное изменение теплоемкости в области экстремума позволяет говорить о фазовом переходе второго рода, а  $\lambda$ -образная форма пика теплоемкости — о влиянии термодинамических флуктуаций на теплоемкость  $\text{HoMnO}_3$  в области фазового перехода. Температура максимума теплоемкости составляет  $T_{\max} = 659$  К. Величина скачка теплоемкости в области фазового перехода равна  $\Delta C_p(T_{\max}) \approx 3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , а ширина перехода —  $\Delta T \approx 208$  К.

Можно отметить, что на кривой зависимости диэлектрической постоянной от температуры имеется экстремум, положение которого близко к таковому на зависимости  $C_p = f(T)$  [14].

Наличие экстремума на кривой  $C_p = f(T)$  наблюдалось ранее для манганита  $\text{LaMnO}_3$  [3,11] в области 735 К.

Довольно часто наличие таких экстремумов связывают с фазовым переходом ферромагнетик — парамагнетик при температуре Кюри  $T_C$  [19,20]. Значение  $T_C$  для различных манганитов  $\text{RMnO}_3$  лежит в области 590–1000 К [13,14]. По данным разных авторов для  $\text{HoMnO}_3$  температура Кюри равна 830 [13], 875 К [14,21]. Такое различие значений  $T_C$ , полученных нами и [13,14], не является неожиданным, так как известно, что критическая температура, как правило, не совпадает с максимумами теплоемкости  $C_p$  и магнитной восприимчивости [19,22].

Без учета избыточной теплоемкости, связанной с фазовым переходом, зависимость  $C_p = f(T)$  для  $\text{HoMnO}_3$  может быть описана классическим уравнением Майера–Келли [23] (в единицах  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ):

$$C_p = a + bT + cT^{-2} = (126.21 \pm 0.25) + (6.6 \pm 0.2)10^{-3}T - (19.30 \pm 0.29)10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (1) равен 0.9992.

С использованием соотношения (1) по известным термодинамическим уравнениям рассчитаны изменения энтальпии  $H^\circ(T) - H^\circ(364 \text{ К})$ , энтропии  $S^\circ(T) - S^\circ(364 \text{ К})$

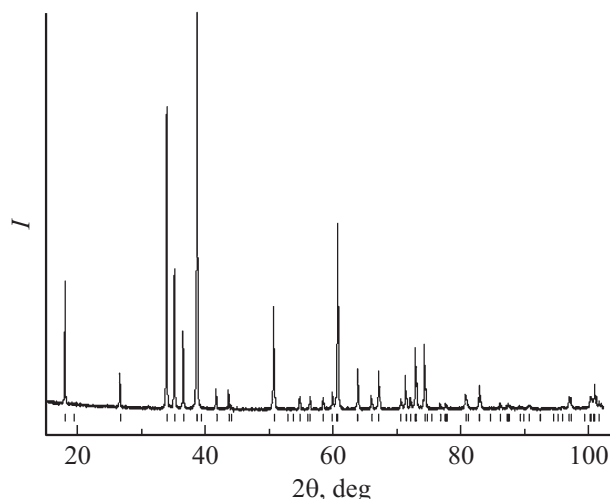


Рис. 2. Дифрактограмма  $\text{HoMnO}_3$  при комнатной температуре.

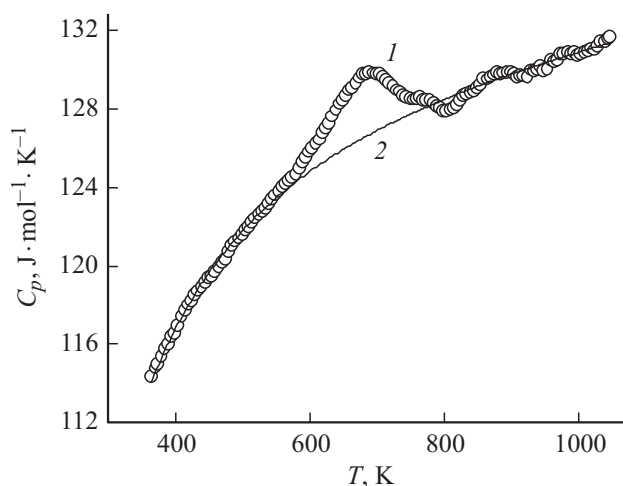


Рис. 3. Температурная зависимость молярной теплоемкости  $\text{HoMnO}_3$ . 1 — эксперимент, 2 — расчет по уравнению (1).

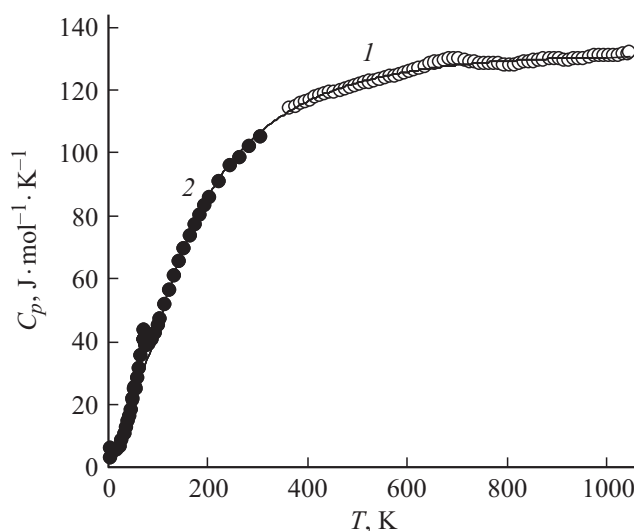


Рис. 4. Влияние температуры на теплоемкость  $\text{HoMnO}_3$ . 1 — наши данные, 2 — данные [15], сплошная линия — расчет по уравнению (3).

Таблица 2. Термодинамические свойства  $\text{HoMnO}_3$ 

$T, \text{K}$	$C_p,$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(364 \text{ K}),$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ(T) - S^\circ(364 \text{ K}),$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Phi^\circ(T),$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
364	116.3	–	–	–
400	118.2	4.22	11.06	0.50
450	120.4	10.19	25.12	2.47
500	122.1	16.25	37.89	5.38
550	123.5	22.39	49.59	8.88
600	124.6	28.60	60.38	12.73
650	125.6	34.85	70.40	16.78
700	126.6	41.16	79.75	20.95
750	127.4	47.51	88.51	25.16
800	128.2	53.90	96.76	29.38
850	129.0	60.33	104.6	33.58
900	129.7	66.80	111.9	37.73
950	130.3	73.30	119.0	41.82
1000	131.0	79.83	125.7	45.85

и приведенной энергии Гиббса  $\Phi^\circ(T)$ . Результаты расчетов приведены в табл. 2.

На рис. 4 приведены данные по теплоемкости  $\text{HoMnO}_3$ , полученные нами (364–1000 К) и авторами работы [15] (3–300 К). Видно, что имеется хорошее согласие этих результатов. Установлено, что без учета фазовых переходов полученные зависимости  $C_p = f(T)$  могут быть описаны одним общим уравнением [24]

$$C_p = k_0 + k \ln T + k_1 T^{-1} + k_2 T^{-2} + k_3 T^{-3}, \quad (2)$$

которое для интервала температур 40–1000 К имеет следующий вид:

$$C_p = 308.40 - 22.02 \ln T - 27.31 \cdot 10^3 T^{-1} + 13.57 \cdot 10^5 T^{-2} - 2.43 \cdot 10^7 T^{-3}. \quad (3)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (3) равен 0.9997.

Из уравнения (3) следует, что значение  $C_p$  для  $\text{HoMnO}_3$  при 298 К равно  $105.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , что близко к величине полученной для  $\text{ErMnO}_3$  в работе [25] ( $104.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Значения удельной теплоемкости  $C_p^0$  для  $\text{HoMnO}_3$  рассчитаны методом Неймана–Коппа [26]

$$C_p^0(\text{HoMnO}_3) = \frac{1}{2} C_p^0(\text{Mn}_2\text{O}_3) + \frac{1}{2} C_p^0(\text{Ho}_2\text{O}_3). \quad (4)$$

Необходимые для расчета по уравнению (4) значения удельной теплоемкости исходных оксидов взяты из [26]. Установлено, что в этом случае  $C_p^0(\text{HoMnO}_3) = 0.47 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , что выше экспериментального значения, равного  $0.40 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Это подтверждает данные [27] о том, что уравнение Неймана–Коппа обычно дает по сравнению с экспериментальными величинами завышенные значения  $C_p^0$ .

## Заключение

Измерена высокотемпературная теплоемкость  $\text{HoMnO}_3$  (364–1046 К). Установлено, что на зависимости  $C_p = f(T)$  имеется небольшой экстремум при  $T_{\text{max}} = 659 \text{ K}$ . Определены термодинамические свойства оксидного соединения.

## Список литературы

- [1] V.E. Wood, A.E. Austin, E.W. Colings, K.C. Brog. *J. Phys. Chem.* **34**, 859 (1973).
- [2] H.W. Brinks, H. Fjellvåg, A. Kjekshus. *J. Solid State Chem.* **129**, 334 (1997).
- [3] A.N. Grundy, M. Chen, B. Hallstedt, L.J. Gauckler. *J. Phase Equilibria Diff.* **26**, 2, 131 (2005).
- [4] S. Remsen, B. Dabrowski. *Chem. Mater.* **23**, 3818 (2011).
- [5] C.N.R. Rao, A. Sundaresan, R. Saha. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2237 (2012).
- [6] S.M. Selbach, A.N. Lovik, K. Bergum, J.R. Tolchard, M.-A. Einarsud. *J. Solid State Chem.* **196**, 528 (2012).
- [7] D.G. Tomuta, S. Ramakrishnan, G.J. Neiwenuys, J.A. Mydosh. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 4543 (2001).
- [8] C. Fan, Z.Y. Zhao, J.D. Song, J.C. Wu, F.B. Zhang, X.F. Sun. *J. Cryst. Growth* **388**, 54 (2014).
- [9] E. Pawlas-Foryst, K.T. Jacob, K. Fitzner. *Archiv. Met. Mater.* **51**, 2, 253 (2006).
- [10] L. Ghivelder, I.A. Castilo, M.A. Gusmão, J.A. Alonso, L.F. Cohen. *Phys. Rev. B* **60**, 12 184 (1999).
- [11] H. Saton, M. Takagi, K.-I. Kinukawa, N. Kamegashira. *Thermochim. Acta* **299**, 123 (1997).
- [12] H. Saton, J.-I. Iwasaki, K. Kawase, N. Kamegashira. *J. Alloys Comp.* **268**, 42 (1998).
- [13] B. Lorenz, F. Yen, M.M. Gospodinov, C.W. Chu. *Phys. Rev. B* **71**, 014 438 (2005).
- [14] P. Liu, X.-L. Wang, Z.-X. Chen, Y. Du, H. Kimura. *Phys. Rev. B* **83**, 144 404 (2011).
- [15] A. Midya, S.N. Das, P. Mandal, S. Pandya, V. Ganesan. *Phys. Rev. B* **84**, 235 127 (2011).

- [16] L.A. Solovuyov. *J. Appl. Cryst.* **37**, 743 (2004).
- [17] Л.Т. Денисова, Л.Г. Чумилина, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов. *ЖФХ* **89**, 8, 1209 (2015).
- [18] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. *ФТТ* **52**, 7, 1274 (2010).
- [19] А.Г. Гамзатов, А.М. Алиев, К.Ш. Хизриев, И.К. Камилов, А.С. Манкевич, И.Е. Корсаков. *ФТТ* **53**, 11, 2157 (2011).
- [20] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, Г.С. Патрин, Н.В. Волков, Л.Г. Чумилина. *ФТТ* **54**, 12, 2229 (2012).
- [21] Н.Н. Лошкарева, А.С. Москвин, А.М. Балбашов. *ФТТ* **51**, 5, 882 (2009).
- [22] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [23] C.G. Maier, K.K. Kelley. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 8, 3243 (1932).
- [24] P. Richet, G. Fiquet. *J. Geophys. Res.* **96**, B 1, 445 (1991).
- [25] H. Satoh, T. Shoji, J. Iwasaki, N. Kamegashira. *Thermochim. Acta* **261**, 47 (1995).
- [26] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubský, A. Strejč, P. Abrman. *Thermochim. Acta* **395**, 27 (2003).
- [27] Л.Т. Денисова, Ю.Ф. Каргин, В.М. Денисов. *ФТТ* **57**, 8, 1658 (2015).