

04,19

Теплоемкость и термодинамические свойства HoMnO_3 в области 364–1046 К

© Л.Т. Денисова¹, Л.Г. Чумилина¹, К.А. Шайхутдинов^{1,2}, Г.С. Патрин^{1,2}, В.М. Денисов¹

¹ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

² 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 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 HoMnO_3 в области 40–1000 К.

1. Введение

В последнее время не ослабевают интерес исследователей к ортоманганитам редкоземельных элементов RMnO_3 ($R = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$) [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: ScMnO_3 , YMnO_3 , LuMnO_3 (0–200 К) [7], YMnO_3 , HoMnO_3 , ErMnO_3 , TmMnO_3 , $\text{LuMnO}_{3+\delta}$ (0–150 К) [8], SmMnO_3 (298–1500 К) [9], $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (30–200 К) [10], LaMnO_3 (77–760 К) [11], YMnO_3 и YbMnO_3 (298–1373 К) [12], HoMnO_3 (2–100 К) [13,14], ErMnO_3 (2–100 К) [14], 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 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 HoMnO_3 и определение по этим данным его термодинамических свойств.

2. Эксперимент

Кристаллы 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 HoMnO_3 в сравнении с результатами других авторов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что параметры синтезированного оксидного соединения HoMnO_3 (пр. гр. $R\bar{6}3cm$, $V = 373.37(1) \text{ \AA}^3$) достаточно хорошо согласуются с имеющимися данными.

Измерение молярной теплоемкости 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.

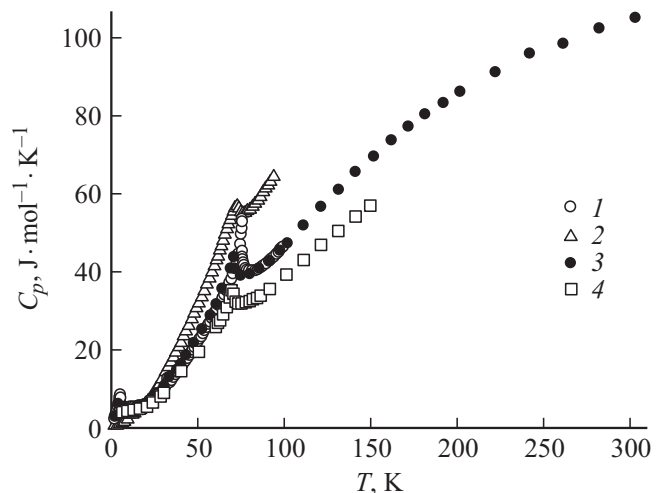


Рис. 1. Влияние температуры на низкотемпературную теплоемкость HoMnO_3 . 1 — данные [13], 2 — [14], 3 — [15], 4 — [8].

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки 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 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 λ -образная форма пика теплоемкости — о влиянии термодинамических флуктуаций на теплоемкость 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 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 RMnO_3 лежит в области 590–1000 К [13,14]. По данным разных авторов для 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 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 $S^\circ(T) - S^\circ(364 \text{ К})$

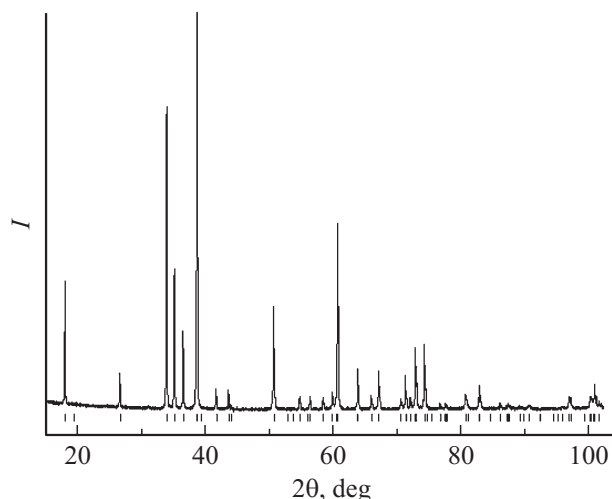


Рис. 2. Дифрактограмма HoMnO_3 при комнатной температуре.

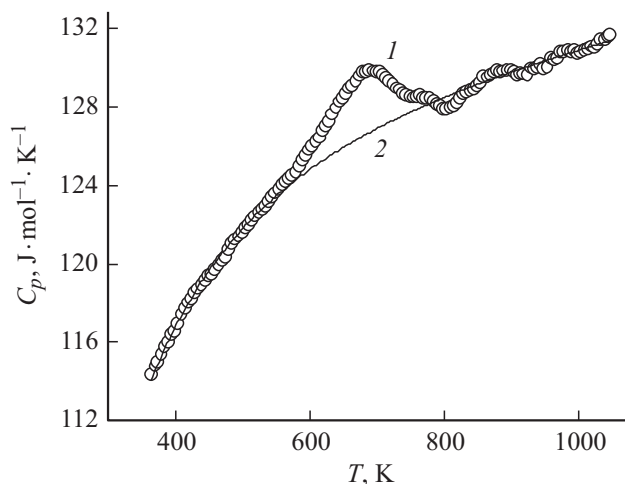


Рис. 3. Температурная зависимость молярной теплоемкости HoMnO_3 . 1 — эксперимент, 2 — расчет по уравнению (1).

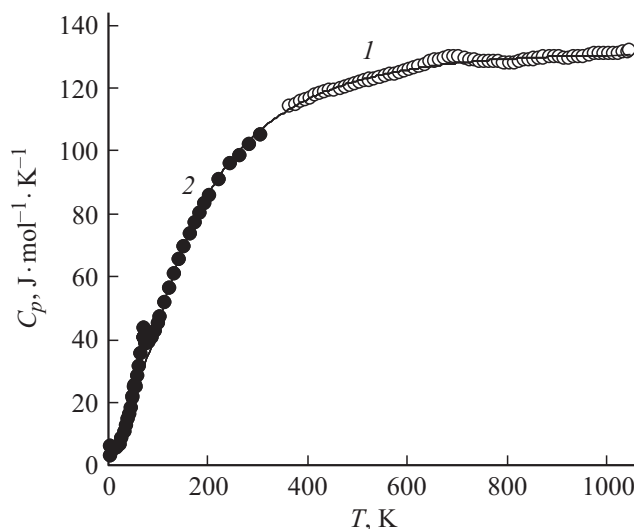


Рис. 4. Влияние температуры на теплоемкость HoMnO_3 . 1 — наши данные, 2 — данные [15], сплошная линия — расчет по уравнению (3).

Таблица 2. Термодинамические свойства HoMnO_3

| T, 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 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 HoMnO_3 при 298 К равно $105.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, что близко к величине полученной для ErMnO_3 в работе [25] ($104.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Значения удельной теплоемкости C_p^0 для 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 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).