

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. Чумилина¹¹ Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета,
Красноярск, Россия² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия³ 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

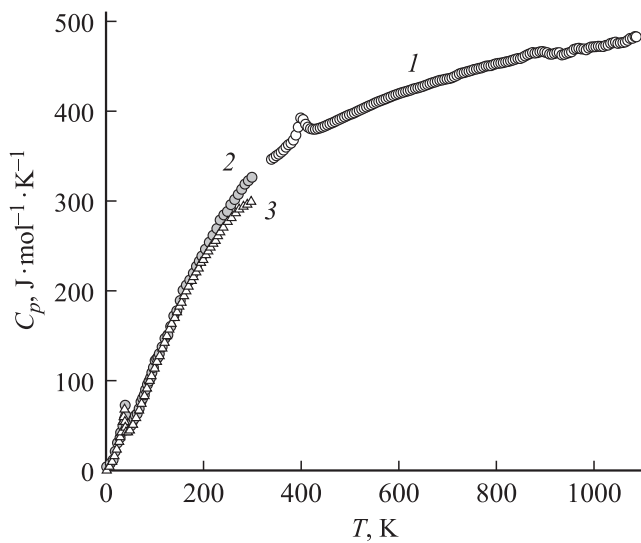


Рис. 1. Зависимость теплоемкости $YFe_3(BO_3)_4$ от температуры: 1 — наши данные, 2 — [14], 3 — [10].

отмечаемый нами пик на кривой $C_p = f(T)$ при 401 К (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 $\Theta_D = 1020$ К 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].

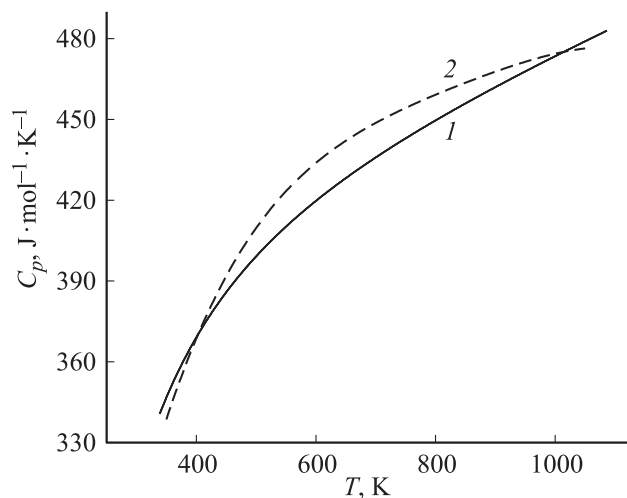


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости: 1 — расчет по уравнению (1), 2 — расчет по модели Дебая.

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).