

03,04

Высокотемпературная теплоемкость $Y_{2.93}Ho_{0.07}Fe_5O_{12}$

© В.М. Денисов¹, Л.Т. Денисова¹, Л.А. Иртыго¹, Г.С. Патрин^{2,3}, Н.В. Волков^{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 23 апреля 2012 г.)

Получены данные по теплоемкости $Y_{2.93}Ho_{0.07}Fe_5O_{12}$ в интервале 343–1000 К. Отмечено наличие корреляции между составом квазибинарной системы Fe_2O_3 – Y_2O_3 и удельной теплоемкостью оксидных соединений.

1. Введение

Монокристаллы сложных оксидных соединений со структурой граната используются в электронной технике в качестве подложек для запоминающих устройств с цилиндрическими магнитными доменами, активного рабочего тела в квантовых генераторах и т.д. [1,2]. Наиболее известным среди них является ферромагнитный гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ [3]. Он имеет высокую оптическую прозрачность, большие значения удельного фарадеевского вращения в ИК-диапазоне и обладает хорошими СВЧ-свойствами [4]. Несмотря на широкое практическое применение $Y_3Fe_5O_{12}$ и наличие большого количества работ, посвященных изучению его физических свойств, в литературе имеется ограниченное число публикаций, связанных с исследованием термодинамических свойств данного материала. Температурная зависимость молярной теплоемкости C_p граната $Y_3Fe_5O_{12}$ исследовалась в следующих интервалах: 1–20 [5], 80–390 [6], 200–673 К [7]. В [8] обобщены эти данные и на их основе рассчитаны термодинамические функции для $Y_3Fe_5O_{12}$. Принимая во внимание данные о высокой температуре плавления $Y_3Fe_5O_{12}$, зависящей от парциального давления кислорода [9], можно полагать, что необходимы сведения о зависимости $C_p = f(T)$ для более высоких температур, чем в [7,8]. Эти сведения, согласно [10], позволят оптимизировать условия синтеза и дать рекомендации относительно режимов эксплуатации полученных материалов.

Целью настоящей работы являются исследования высокотемпературной теплоемкости $Y_{2.93}Ho_{0.07}Fe_5O_{12}$.

2. Эксперимент

Для исследований использовались монокристаллы $Y_{2.93}Ho_{0.07}Fe_5O_{12}$, выращенные из раствора-расплава, подобно [11,12]. Максимальный размер монокристаллов составлял ~ 10 мм.

Измерение теплоемкости C_p граната проводилось по методике, описанной ранее [13]. Применялись прессованные порошкообразные образцы. Все измерения проведены в платиновых тиглях. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии получены на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH).

3. Результаты и их обсуждение

Влияние температуры на теплоемкость кристаллов $Y_{2.93}Ho_{0.07}Fe_5O_{12}$ показано на рис. 1. Из этих данных следует, что зависимость $C_p = f(T)$ имеет довольно сложный характер. На кривой при $T = 559$ К имеется четко выраженный пик. Четко выраженная λ -форма пика теплоемкости и ее непрерывное изменение в области перехода могут свидетельствовать о переходе второго рода [14,15]. Величина скачка C_p в области фазового перехода составляет $\Delta C_p(T_{\max}) \approx 45$ J/(mol·K), а ширина перехода $\Delta T \approx 160$ К. Заметим, что, согласно [8], вблизи 560 К также наблюдается аномалия C_p , которая была связана с магнитным превращением в точке Кюри ($T_C = 560 \pm 10$ К).

Оценка энтропии перехода ΔS по избыточной теплоемкости ΔC_p в области T_C может быть выполнена по соотношению $\Delta S = \int \Delta C_p dT/T$ [16,17]. Для нахождения ΔC_p воспользуемся приемом, подобным описанному в работе [18]. Избыточная теплоемкость в этом случае определяется вычитанием из экспериментальной теплоемкости ее регулярной части C_{pn} , задаваемой базисной линией зависимости $C_p = f(T)$. Базисная линия находилась экстраполяцией теплоемкости из температурной области, лежащей выше T_C (649–774 К), в температурную область, расположенную ниже T_C (344–464 К), исключая область фазового перехода. Полученная для этих условий базисная линия показана на рис. 1. Учитывая эти данные, мы получили значение $\Delta S = 5.57$ J/(mol·K). Эта величина практически равна значению $\Delta S = R \ln 2 = 5.76$ J/(mol·K), предсказываемому для переходов типа порядок–беспорядок [16].

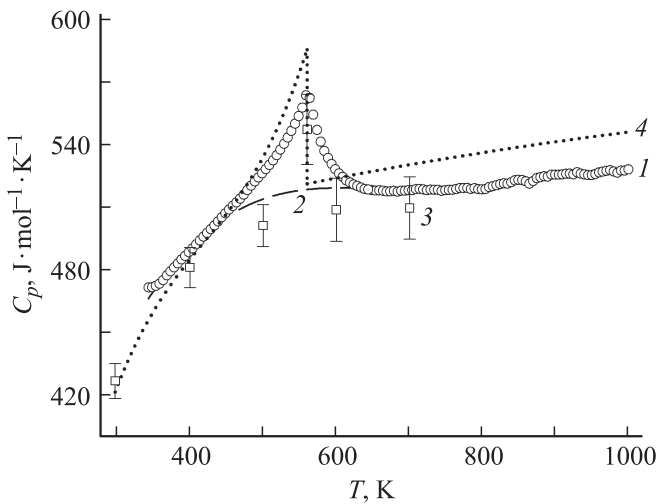


Рис. 1. Температурная зависимость C_p соединения $Y_{2.93}Ho_{0.07}Fe_5O_{12}$. 1 — наши данные, 2 — базисная линия, 3 — данные [8], 4 — [10].

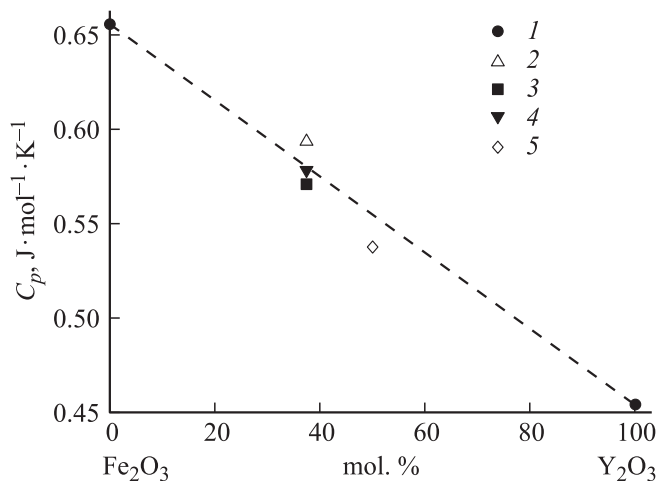


Рис. 2. Зависимость стандартной теплоемкости от состава квазибинарной системы Fe_2O_3 – Y_2O_3 . 1 — данные [19], 2 — наши данные, 3 — [10], 4 — [8], 5 — [23].

По базовой линии определена теплоемкость при 298 К. Она оказалась равной $C_p^0 = 438.21 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Это несколько больше приведенного в [8] значения $C_p^0 = 426.77 \pm 8.36 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Не исключено, что это связано с легированием граната гольмием в нашем случае, так как для $Ho_3Fe_5O_{12}$ значение $C_p^0 = 451.52 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ [19]. Кроме того, на свойства полученных кристаллов могут влиять отклонение состава гранатов от стехиометрии, образование вакансий, антиструктурных и других типов дефектов [4,10,12]. По данным [10] образование антиструктурных дефектов в результате обмена ионами, которые находятся в разных позициях гранатовой структуры, может привести к изменению магнитного порядка в ферритах-гранатах и, следовательно, вызвать изменение теплоемкости и энтальпии. При частичной или полной замене иттрия

в $Y_3Fe_5O_{12}$ редкоземельным элементом анизотропия ионов Fe^{3+} существенно не изменяется, но к ней добавляется вклад редкоземельного иона (РЗИ) [3]. Заметим, что вопрос о влиянии магнитного „разбавления“ на обменные взаимодействия и ферромагнетизм достаточно подробно рассмотрен в работе [20]. В результате отмеченные выше причины приводят к различию термодинамических свойств, определенных разными методами, а также свойств образцов, имеющих разную предысторию [10]. Так, например, наноструктурные образцы $Y_3Fe_5O_{12}$, полученные неравновесными методами, имеют дефекты на поверхности и в объеме кристаллов, вакансии в катионной и кислородной подрешетках, что, по мнению авторов [21], может сказываться на физических свойствах.

Все указанное выше может свидетельствовать в пользу предположения о влиянии легирования граната гольмием, хотя положения точки T_C на кривой $C_p = f(T)$, полученной нами и [8], совпадают.

Авторы работы [10] предложили рассчитывать температурные зависимости теплоемкостей гранатов $R_3M_5O_{12}$ ($R^{3+} \equiv Y, Bi, PZI$; $M^{3+} \equiv Al, Ga, Fe$) с помощью полиномов вида

$$C_p(T) = \varphi_2 + 2\varphi_3x^{-2} + 2\varphi_5x + 6\varphi_6x^2 + 12\varphi_7x^3,$$

где $x = T \cdot 10^{-4} \text{ [K]}$. Рассчитанные по уравнению данные для $Y_3Fe_5O_{12}$ показаны на рис. 1. Можно отметить, что при $T < T_C$ это уравнение удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости $C_p = f(T)$, тогда как при $T > T_C$ такого согласия не достигается. Необходимые значения коэффициентов $\varphi_2, \varphi_3, \varphi_5, \varphi_6, \varphi_7$ были взяты из таблиц, приведенных [10]. Заметим, что они имеют разные значения для $T < T_C$ и $T > T_C$. Расчет по указанному уравнению дает $C_p^0 = 421.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, что несколько ниже наших данных настоящей работы и [8].

В [22] была установлена корреляция между составом оксидов системы GeO_2 – PbO и их стандартной теплоемкостью. Подобная зависимость для системы Fe_2O_3 – Y_2O_3 показана на рис. 2. Видно, что в целом указанная зависимость наблюдается и для этой системы. Для $YFeO_3$ данные по теплоемкости нами не найдены, поэтому они рассчитывались методом Неймана–Коппа [23].

4. Заключение

Исследована температурная зависимость теплоемкости $Y_{2.93}Ho_{0.07}Fe_5O_{12}$. Установлено, что на зависимости $C_p = f(T)$ имеется четкий экстремум, соответствующий переходу ферромагнетик–парамагнетик.

Список литературы

- [1] В.В. Рандошкин, А.Я. Червоненкис. Прикладная магнитооптика. Энергоатомиздат, М. (1990). 319 с.
- [2] А.С. Малкова, А.С. Пашинкин. Неорган. материалы **29**, 2, 240 (1993).

- [3] С. Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 2. Мир, М. (1976). 504 с.
- [4] И.Д. Ломако. Кристаллография **56**, 3, 418 (2011).
- [5] A.V. Harris, H. Meyer. Phys. Rev. **127**, 101 (1962).
- [6] Е.Д. Девяткова, В.В. Тихонов. ФТТ **9**, 772 (1967).
- [7] В.А. Щелкотунов, В.Н. Данилов. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **9**, 682 (1973).
- [8] В.А. Щелкотунов, В.Н. Данилов, Л.А. Резницкий, А.В. Коробейникова. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **11**, 9, 1633 (1975).
- [9] Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. Наука, Л. (1969). 822 с.
- [10] О.Ю. Гончаров, Ю.П. Воробьев. ЖФХ **73**, 1, 27 (1999).
- [11] Д.М. Балзамав, Л.А. Доломанов, В.Д. Кудрявцев, А.Н. Остроухова, О.И. Рождественская, К.Я. Туркина, В.А. Фабриков. Физические и физико-химические свойства ферритов. Наука и техника, Минск (1966). 236 с.
- [12] И.Д. Ломако, М.И. Данилькевич, В.Д. Карпинский, И.И. Макоед. Кристаллография **53**, 2, 304 (2008).
- [13] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. ФТТ **52**, 7, 1274 (2010).
- [14] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1971). 1032 с.
- [15] А.И. Гусев. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. Физматлит, М. (2007). 856 с.
- [16] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Физматлит, М. (1995). 305 с.
- [17] Р. Карлин. Магнетохимия. Мир, М. (1989). 400 с.
- [18] А.А. Буш, Е.А. Попова. ФТТ **46**, 5, 875 (2004).
- [19] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubský, A. Strejc, P. Abram. Thermochim. Acta **395**, 27 (2003).
- [20] С. Крупичка. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 1. Мир, М. (1976). 353 с.
- [21] А.А. Махнёв, Б.А. Гижевский, Л.В. Номерованная. Письма в ЖЭТФ **91**, 2, 85 (2010).
- [22] В.М. Денисов, Л.А. Иртыго, Л.Т. Денисова. ФТТ **53**, 4, 642 (2011).
- [23] Г.К. Моисеев, Н.А. Ваголин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. УрО РАН, Екатеринбург. (1977). 230 с.