

03,04

Высокотемпературная теплоемкость $Y_{2.9}Ho_{0.1}Al_5O_{12}$

© В.М. Денисов¹, Л.Т. Денисова¹, Л.А. Иртюго¹, 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 30 июля 2012 г.)

Получены данные по теплоемкости $Y_{2.9}Ho_{0.1}Al_5O_{12}$ в зависимости от температуры (360–1020 К). По экспериментальным данным рассчитаны термодинамические функции оксидного соединения.

1. Введение

Монокристаллы сложных оксидных соединений со структурой граната широко используются в качестве рабочего тела в оптических квантовых генераторах [1,2], в устройствах акустоэлектроники [3] и других приборах оптоэлектроники. Особый интерес представляют монокристаллы твердых растворов на основе граната $Y_3Al_5O_{12}$, для которых установлено наличие управляемой магнитным полем поляризованной люминесценции [4]. Сделано предположение, что наиболее сильно это явление будет наблюдаться за счет эффекта „смешивания“ для некрамерсовских ионов Tb^{3+} и Ho^{3+} в гранатах. Сведения о теплоемкости и других термодинамических свойствах этих фаз позволяют проводить термодинамические расчеты для оптимизации процесса их синтеза. В первую очередь это относится к твердым растворам на основе гранатов. При этом нужно принимать во внимание как высокую температуру плавления иттрий-алюминиевого граната [5], так и сложность получения монокристаллов [6].

Теплоемкость $Y_3Al_5O_{12}$ в интервале температур 4.3–300 К измерена в работе [7] методом ступенчатого нагревания в адиабатическом калориметре. При более высокой температуре (350–610 К) теплоемкость определена с использованием дифференциального сканирующего калориметра [8]. В ряде работ приведены следующие значения C_p ($J/mol \cdot K$) при 298 К: 351.6 [8], 348.13 [9], 352.5 [10]. Теплоемкость твердых растворов на основе редкоземельно-алюминиевых гранатов исследована авторами [8,11].

Цель настоящей работы — измерение высокотемпературной теплоемкости и определение по этим данным термодинамических свойств $Y_{2.9}Ho_{0.1}Al_5O_{12}$.

2. Эксперимент

Измерение теплоемкости C_p гранатов $Y_{2.9}Ho_{0.1}Al_5O_{12}$ проводилось по методике, описанной ранее [12,13]. Менялись прессованные порошкообразные образцы. Все

измерения проведены в платиновых тиглях методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 44 C Jupiter (NETZSCH).

Для исследований использовались монокристаллы $Y_{2.9}Ho_{0.1}Al_5O_{12}$, выращенные из раствора–расплава подобно [14,15]. Полученные значения параметров элементарной ячейки для $Y_{2.9}Ho_{0.1}Al_5O_{12}$ (12.0077 Å) довольно близки к таковым для $Y_3Al_5O_{12}$ (12.0081 [7] и 12.007 Å [16]).

3. Результаты и их обсуждение

Влияние температуры на теплоемкость кристаллов $Y_{2.9}Ho_{0.1}Al_5O_{12}$ показано на рис. 1. Видно, что с увеличением температуры значения C_p закономерно увеличиваются, достигая только при $T = 1020$ К классического предела Дюлонга–Пти $3Rs$, где R — универсальная газовая постоянная, s — число атомов в формульной единице граната. На зависимости $C_p = f(T)$ в обла-

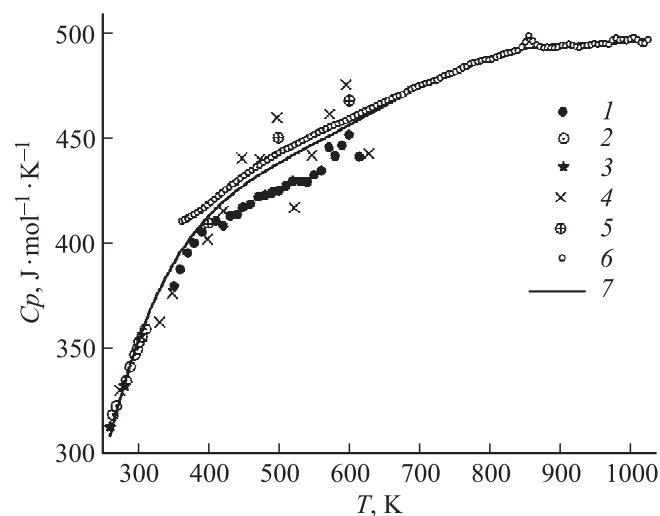


Рис. 1. Влияние температуры на теплоемкость. 1–5 — $Y_3Al_5O_{12}$ [8], 6 — $Y_{2.9}Ho_{0.1}Al_5O_{12}$ (наши данные), 7 — аппроксимирующая кривая.

сти 860 К имеется небольшой экстремум, наличие которого осталось невыясненным. Можно только отметить, что его наличие зафиксировано на всех исследованных образцах. Без его учета зависимость теплоемкости от температуры со значением коэффициента корреляции 0.9976 может быть описана следующим уравнением (в единицах $J/mol \cdot K$):

$$C_p = 315.067 + 0.278 \cdot T - 4.063 \cdot 10^{-6} T^2 - 9.275 \cdot 10^{-8} T^3. \quad (1)$$

Представление этих данных в виде уравнения Майера-Келли $C_p = a + bT - cT^{-2}$ [17] дает значение $r = 0.9942$.

Термодинамические функции твердых растворов $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$ ($x = 0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) исследованы в [7]. Установлено, что с ростом температуры (начиная с 65 К и вплоть до комнатной) различие C_p для образцов крайних составов уменьшается и при комнатной температуре становится соизмеримым с погрешностью измерений. Считая, что и в нашем случае наблюдается подобное, можно сравнивать полученные значения C_p для $Y_{2.9}Ho_{0.1}Al_5O_{12}$ с данными для $Y_3Al_5O_{12}$. Эти результаты приведены на рис. 1. Можно видеть, что в целом полученные данные по теплоемкости граната $Y_{2.9}Ho_{0.1}Al_5O_{12}$ согласуются с таковыми для $Y_3Al_5O_{12}$. Это подтверждает некоторые результаты для системы $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$ [7].

С использованием уравнения (1) по известным термодинамическим уравнениям для $Y_{2.9}Ho_{0.1}Al_5O_{12}$ определены изменения энтальпии $H_T^0 - H_{360}^0$ и энтропии $S_T^0 - S_{360}^0$. Результаты расчета приведены в таблице.

Для расчета температурных зависимостей теплоемкости гранатов $R_3M_5O_{12}$ ($R^{3+} \equiv Y, Bi$, редкоземельные

Сглаженные значения молярной теплоемкости и рассчитанные по ним термодинамические функции

T, K	$C_p, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$H_T^0 - H_{360}^0, kJ \cdot mol^{-1}$	$S_T^0 - S_{360}^0, J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
380	415.03	33.22	98.39
420	424.24	50.01	140.4
460	433.06	67.16	179.4
500	441.46	84.65	215.8
540	449.40	102.5	250.1
580	456.84	120.6	282.5
620	463.76	139.0	313.4
660	470.11	157.7	342.4
700	475.86	176.6	370.2
740	480.98	195.8	396.8
780	485.42	215.1	422.2
820	489.15	234.6	446.6
860	492.15	254.2	470.0
900	494.36	273.9	492.4
940	495.76	293.7	513.9
980	496.30	313.6	534.6
1020	495.97	333.4	554.5

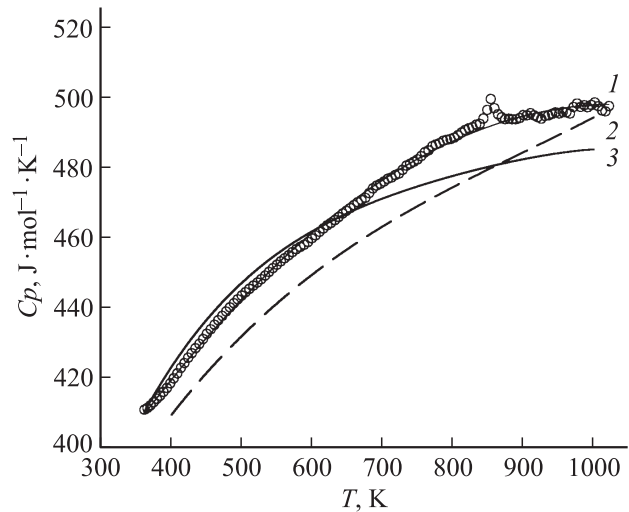


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (1) и рассчитанных (2, 3) значений C_p по уравнению (2) и модели Дебая (3) соответственно.

металлы; $M^{3+} \equiv Al, Ga, Fe$) в [10] предложено уравнение

$$C_p(T) = \varphi_2 + 2\varphi_3 x^{-2} + 2\varphi_5 x + 6\varphi_6 x^2 + 12\varphi_7 x^3, \quad (2)$$

где $x = T \cdot 10^{-4}$ [К]. Результаты расчета по уравнению (2) для $Y_{2.9}Ho_{0.1}Al_5O_{12}$ в сравнении с экспериментальными значениями C_p показаны на рис. 2. Значения коэффициентов $\varphi_2, \varphi_3, \varphi_5, \varphi_6, \varphi_7$ приведены в [10]. Из рис. 2 следует, что рассчитанные значения C_p достаточно близки к экспериментальным величинам.

На рис. 2 приведены также значения C_p , рассчитанные в модели Дебая [18]. Использовалось полученное нами значение характеристической температуры Дебая $\Theta_D = 750$ К, которое совпадает с данными [19] для $Y_3Al_5O_{12}$. При этом во внимание принимались следующие факты. Во-первых, в модели Дебая рассчитывают C_v , а не C_p . Во-вторых, согласно [20], теория теплоемкости Дебая для целого ряда кристаллов гранатов носит приближенный характер, а коэффициент Грюнайзена для них сложным образом зависит от температуры. Поэтому допущение, что C_v и C_p для гранатов близки между собой, в первом приближении позволяет сравнивать рассчитанные значения в модели Дебая с экспериментом. Из рис. 2 следует, что начиная с температуры ~ 650 К наблюдается некоторое различие рассчитанных и экспериментальных значений C_p , которое увеличивается с ростом температуры.

Анализ этих результатов проведем подобно [21], что избыточная теплоемкость в анализируемом интервале температур описывается соотношением

$$\Delta C = R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \exp \left(-\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (3)$$

где Θ_E — характеристическая температура Эйнштейна. Представление ΔC в координатах $\ln(\Delta C T^2) - 1/T$

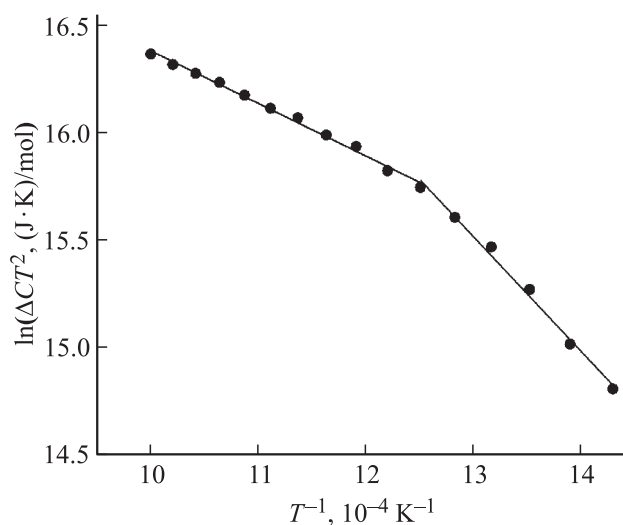


Рис. 3. Аппроксимация избыточной теплоемкости функцией Эйнштейна при $T \ll \Theta_E$.

дает прямую с изломом при $\sim 800 \text{ K}$ со значениями коэффициентов корреляции, равными 0.9939 и 0.9928 для высоко- и низкотемпературного интервалов соответственно (рис. 3). Согласно [21], наблюдение вкладов типа (3) означает, что колебательный спектр анализируемого соединения имеет локализованную оптическую моду, которая образуется в упорядоченных системах, если массы атомов компонентов существенно различаются. Заметим, что этот вклад, будучи избыточным относительно закона Дюлонга и Пти, не может являться решеточным.

4. Заключение

Исследована температурная зависимость теплоемкости $\text{Y}_{2.9}\text{Ho}_{0.1}\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Установлено, что модель Дебая не описывает экспериментальные значения C_p во всем исследованном интервале температур.

Список литературы

- [1] А.А. Каминский. Лазерные кристаллы. Наука, М. (1975). 256 с.
- [2] А.М. Прохоров. Справочник по лазерам. Сов. радио, М. (1978). 504 с.
- [3] С.Ф. Ахметов, Г.А. Газизова, С.Н. Иванов, И.М. Котелянский, А.Н. Маклецов, В.В. Медведь, В.Н. Посадский. ФТТ **19**, 1, 308 (1977).
- [4] У.В. Валиев, У.Р. Рустамов, Б.Ю. Соколов. ФТТ **42**, 2, 269 (2002).
- [5] А.Н. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. Наука, Л. (1969). 822 с.
- [6] Х.С. Багдасаров. Физико-химические основы высокотемпературной кристаллизации и методы выращивания монокристаллов. Кристаллохимия. ВИНТИ, М. (1987). Т. 21. 140 с.

- [7] А.М. Антюхов, В.Н. Моисеев, С.А. Смирнова, Т.М. Лысенко. Неорган. материалы **26**, 8, 1695 (1990).
- [8] А.С. Пашинкин, А.С. Малкова, И.А. Иванов. Неорган. материалы **31**, 12, 1604 (1995).
- [9] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubcký, A. Strejce, P. Abrman. Thermochem. Acta **395**, 27 (2003).
- [10] О.Ю. Гончаров, Ю.П. Воробьев. ЖФХ **73**, 1, 27 (1999).
- [11] С.Р. Арутюнян, Х.С. Багдасаров, А.П. Кеворков. ФТТ **27**, 8, 2299 (1985).
- [12] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.С. Биронт. ФТТ **52**, 7, 1274 (2010).
- [13] Л.Т. Денисова, Л.А. Иртыго, В.М. Денисов, В.С. Биронт. Журн. СФУ. Техника и технологии **3**, 2, 214 (2010).
- [14] Д.М. Бальзамов, Л.А. Долманов, 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.
- [15] И.Д. Ломако, М.И. Данилькевич, В.Д. Карпинский, И.И. Макоед. Кристаллография **53**, 2, 304 (2008).
- [16] С.Ф. Ахметов. Искусственные кристаллы граната. Наука, М. (1982). 96 с.
- [17] Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. УрО РАН, Екатеринбург (1997). 230 с.
- [18] С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. Термохимия. Ч. II. МГУ, М. (1966). 434 с.
- [19] E.G. Spencer, R.T. Denton, T.V. Bateman, W.B. Snow, L.G. Van Uitern. J. Appl. Phys. **34**, 10, 3059 (1963).
- [20] А.М. Антюхов, А.С. Пашинкин, Н.В. Моисеев. Третья Всесоюз. конф. „Термодинамика и материаловедение полупроводников“. АН СССР. М. (1986). Т. II. С. 162.
- [21] А.Ф. Прекул, В.А. Казанцев, Н.И. Щеголихин, Р.И. Гуляева, К. Edagawa. ФТТ **50**, 11, 1933 (2008).