

УДК 541.1+669.094.1+661.865

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. П. ВОРОБЬЕВ, С. А. ЛЕОНТЬЕВ, В. А. КОЗЛОВ, А. Н. МЕНЬ,
А. Я. ЧЕРВОНЕНКИС, член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОФЕРРИТОВ ГАДОЛИНИЯ, ЕВРОПИЯ, ГОЛЬМИЯ

Ферриты редкоземельных элементов со структурой орторомбически искаженного перовскита и формулой RVO_3 (где R — трехвалентный р.з.э., а В — трехвалентный ион железа, хрома, ванадия, родия и т. п.) являются интересными объектами для исследования кристаллического строения в зависимости от увеличения атомного номера р.з.э. от Pr до Lu, т. е. по мере заполнения электронами 4f-оболочки лантаноида. Структура RVO_3 детально исследована ⁽¹⁾, она во многом предопределяет магнитные, электрические, оптические и другие структурно-чувствительные свойства. При синтезе ортоферритов р.з.э. очень существенное значение имеют условия, при которых происходит образование и рост кристаллов, а именно P_{O_2} — равновесное давление кислорода в газовой фазе, T — температура обжига, а также состав и структура существующих фаз. При кристаллизации из расплава свинцовых солей, образующиеся ортоферриты, в силу действия неизбежных термодинамических законов, растворяют в себе некоторое количество окислов свинца, что изменяет состав синтезируемого ортоферрита и его свойства ^(2, 3). Замена свинцовых солей на смесь K_2CO_3 и B_2O_3 ⁽⁴⁾ значительно уменьшила загрязнение посторонними металлическими катионами (K^+ и B^{2+}) выращиваемых кристаллов ортоферритов р.з.э., но принципиально не разрешила проблемы. Она решается методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом в условиях контролируемой газовой среды ⁽⁴⁻⁶⁾. В этом методе определяющим фактором становится давление кислорода при синтезе — P_{O_2} . Поэтому значение равновесных давлений кислорода необходимо как для технологической практики, так и для оценки термодинамических характеристик ортоферритов (ΔG , ΔH) и построения диаграмм состояния.

Целью настоящей работы были следующие определения: последовательности кристаллохимических превращений при равновесном восстановлении ортоферритов гадолиния, европия и гольмия; равновесных давлений кислорода: изобарно-изотермных потенциалов, энтальпий и энтропий исследованных реакций.

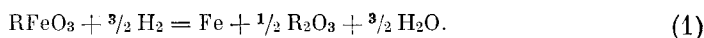
Синтез монокристаллических образцов был выполнен методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом на воздухе. Твердые фазы, исходные и получаемые в процессе восстановления, исследовались по методу Дебая в CgK_{α} -излучении в камере РКД диаметром 57,3 мм. Рентгенофазовый анализ исходных образцов показал их однофазность, а параметры элементарных ячеек ортоферритов оказались близкими к данным ^(1, 8). Методика восстановления и способ вычисления равновесных давлений кислорода подробно описаны в работе ⁽⁷⁾. Восстановление образцов проводили статическим методом в вакуумной установке с принудительной циркуляцией газовой смеси ($H_2O + H_2$) в замкнутом объеме.

Определение равновесного давления кислорода (P_{O_2}) было сделано для $HoFeO_3$ — при 800, 900 и 1000°С, для $CdFeO_3$ и $EuFeO_3$ — при 900, 1000 и 1100°С. Эти давления остаются неизменными при всех степенях восстановления. Последние определяли по расходу водорода и убыли веса образца. За 100% принимали количество кислорода, которое должно быть отнято

Значения K_p и P_{O_2} , ΔH и ΔS для реакции (1)

	800°	900°	1000°	1100°
HoFeO ₃				
K_p	0,31	0,44	0,92	—
$\lg K_p$	—0,51	—0,36	—0,04	—
P_{O_2} , атм.	$4,67 \cdot 10^{-22}$	$1,17 \cdot 10^{-19}$	$2,95 \cdot 10^{-17}$	—
ΔH , дж/моль	13151,52	64815,52	121073,52	—
ΔS , дж/моль	—3,08	—49,08	95,08	—
GdFeO ₃				
K_p	—	0,21	0,30	0,57
$\lg K_p$	—	—0,68	—0,53	—0,25
P_{O_2} , атм.	—	$0,27 \cdot 10^{-19}$	$0,31 \cdot 10^{-17}$	$0,36 \cdot 10^{-15}$
ΔH , дж/моль	—	22161,72	70837,12	123492,52
ΔS , дж/моль	—	—10,13	50,13	—90,13
EuFeO ₃				
K_p	—	0,16	0,24	0,44
$\lg K_p$	—	—0,78	—0,63	—0,35
P_{O_2} , атм.	—	$0,16 \cdot 10^{-19}$	$0,19 \cdot 10^{-17}$	$0,22 \cdot 10^{-15}$
ΔH , дж/моль	—	22161,72	70837,12	124492,52
ΔS , дж/моль	—	—7,51	—47,15	—87,51

при восстановлении $RFeO_3$ до металлического железа и трехоксида R_2O_3 . Неизменность P_{O_2} при различных степенях восстановления $RFeO_3$ и рентгенофазовый анализ восстановленных образцов свидетельствуют, что при данных условиях в равновесии находятся три фазы постоянного состава, а равновесие можно описать уравнением



Константа равновесия K_p реакции (1), согласно закону действующих масс, равна

$$K_p = (P_{H_2O} / P_{H_2})^{3/2} \quad (2)$$

В табл. 1 приведены экспериментальные значения K_p и вычисленные значения P_{O_2} для ортоферритов гольмия, гадолиния и европия. Там же приведены ΔH и ΔS для этих соединений.

Зная K_p , легко вычислить по известным термодинамическим соотношениям изобарно-изотермический потенциал реакции

$$\Delta \bar{G} = -RT \ln K_p, \quad (3)$$

энтальпию реакции

$$\Delta \bar{H} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta \bar{G}}{T} \quad (4)$$

и ее энтропию

$$\Delta \bar{S} = -\frac{\partial}{\partial T} \Delta \bar{G}. \quad (5)$$

Вычисленные температурные зависимости термодинамических функций реакции (1) и их значения для температур, при которых проводилось восстановление, приведены в табл. 2. Температурные зависимости равновесного давления кислорода для исследуемых ортоферритов описываются

Температурные зависимости термодинамических потенциалов, энтальпий и энтропий реакции (1) ($A = -251648,15$)

	$\lg K_p$	$\Delta \bar{G}$	$\Delta \bar{H}$	$\Delta \bar{S}$
HoFeO ₃	$-25,65 + 0,012T + \frac{13160}{T}$	$A + 490,50T - 0,23 T^2$	$A + 0,23T^2$	$490,50 - 0,46T$
GdFeO ₃	$-24,01 + 0,010T + \frac{13160}{T}$	$A + 459,07T - 0,20 T^2$	$A + 0,20T^2$	$495,07 - 0,40T$
EuFeO ₃	$-24,14 + 0,010T + \frac{13160}{T}$	$A + 461,69T - 0,20 T^2$	$A + 0,20T^2$	$491,69 - 0,40T$

следующими уравнениями:

$$\text{HoFeO}_3: \lg P_{\text{O}_2} = -45,20 + 0,024 T; \quad (6)$$

$$\text{GdFeO}_3: \lg P_{\text{O}_2} = -41,91 + 0,021 T; \quad (7)$$

$$\text{EuFeO}_3: \lg P_{\text{O}_2} = -42,19 + 0,021 T. \quad (8)$$

Как видно, значения P_{O_2} для ортоферритов гадолиния и европия очень близки, тогда как для HoFeO₃ — существенно выше.

Институт металлургии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
17 I 1972

Московский энергетический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, Acta crystallogr., B26, № 12, 2008 (1970). ² J. P. Remeika, J. Am. Ceram. Soc., 78, 4259 (1956). ³ J. P. Remeika, T. Y. Kometsani, Mat. Res. Bull., 3, 895 (1968). ⁴ С. А. Медведев, А. М. Балбашов, А. Я. Червоненкис, Сборн. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов, «Наука», 1969, стр. 27. ⁵ А. М. Балбашов, А. Я. Червоненкис, Тр. Московск. энергетич. инст., сер. радиотехническая, подсекция ферритовой СВЧ радиопизики, 145 (1969). ⁶ А. М. Балбашов, А. Я. Червоненкис и др., Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1243 (1971). ⁷ Г. И. Чуфаров, А. Н. Мень и др., Термодинамика процессов восстановления окислов металлов, М., 1970. ⁸ S. Geller, E. A. Wood, Acta crystallogr., 9, 7 (1956).