

УДК 541.1 + 669.094.1 + 661.865

ХИМИЯ

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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОФЕРРИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТРИЯ

В настоящее время объектами всестороннего исследования стали соединения редкоземельных элементов. Поиск новых материалов для современной техники выдвинул такие соединения в ряд наиболее важных и интересных с точки зрения многих физических и физико-химических свойств. Примером могут служить ферриты р.з.э., в частности ортоферриты с общей формулой $RFeO_3$ (R — ион редкоземельного элемента или иттрия). Лазерная техника, техника с.в.ч., элементы памяти счетно-решающих устройств — вот основные области применения этих соединений, специальные характеристики которых в значительной степени определяются условиями синтеза, главным образом составом газовой фазы, довольно сильно влияющей, в свою очередь, на степень нестехиометрии ферритов. Важной характеристикой, с этой точки зрения, является величина равновесного давления кислорода (P_{O_2}) над $RFeO_3$ в процессе получения как поликристал-

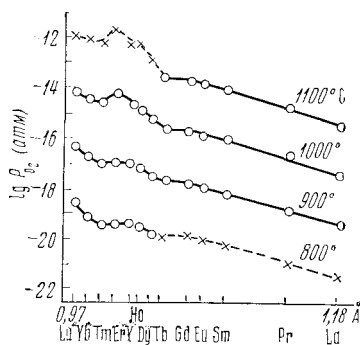


Рис. 1. Изотермы зависимости значений логарифмов равновесного давления кислорода от величины ионных радиусов трехвалентных редкоземельных ионов для ортоферритов р.з.э.; пунктир — данные, полученные экстраполяцией

лических, так и в еще большей степени монокристаллических образцов ортоферритов. Следует отметить, что исследований в этой области нами в литературе не обнаружено.

Кроме этого, интересно проследить изменение характеристик материалов на основе р.з.э. в ряду лантаноидов. Ортоферриты, у которых кристаллическая структура сохраняется во всей группе редкоземельных элементов, а изменяется только степень искажения перовскитной структуры (^{1, 2}), могут служить объектом для построения теории кристаллического поля, магнитных свойств и других теоретических моделей.

Ранее нами были проведены исследования термодинамических свойств ортоферритов гольмия, гадолиния и европия (³). В настоящей работе мы продолжили изучение процессов восстановления для остальных членов ряда р.з.э., входящих в соединение $RFeO_3$ (R — редкоземельные трехвалентные ионы лантаноидов, за исключением Ce, Nd, Pm и Y).

Синтез монокристаллических образцов проводился методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом на воздухе, однофазность ортоферритов контролировалась методом рентгеновского анализа в камере РКД диаметром 57,3 мм на $Cu K_\alpha$ -излучения. Параметры орторомбических ячеек

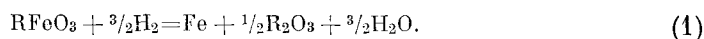
Таблица 1

Температурные зависимости равновесного давления кислорода и значения $\lg P_{O_2}$ и константы равновесия (K_p) реакции (1) для исследованных температур

RFeO ₃	$\lg P_{O_2}/T^\circ, K$	$T, ^\circ C$	$\lg P_{O_2}$	K_p
LaFeO ₃	$-43,13 \pm 0,0202 \ T$	900	$-19,43 \pm 0,00$	0,005
		1000	$-17,41 \pm 0,00$	0,008
		1100	$-15,39 \pm 0,00$	0,019
PrFeO ₃	$-42,96 \pm 0,0206 \ T$	900	$-18,81 \pm 0,00$	0,015
		1000	$-16,75 \pm 0,01$	0,023
		1100	$-14,69 \pm 0,01$	0,058
SmFeO ₃	$-42,22 \pm 0,0206 \ T$	900	$-18,09 \pm 0,01$	0,045
		1000	$-16,04 \pm 0,02$	0,083
		1100	$-13,98 \pm 0,03$	0,21
EuFeO ₃	$-42,19 \pm 0,0207 \ T$	900	$-17,91 \pm 0,02$	0,07
		1000	$-15,84 \pm 0,02$	0,11
		1100	$-13,78 \pm 0,04$	0,30
GdFeO ₃	$-41,91 \pm 0,0206 \ T$	900	$-17,69 \pm 0,02$	0,09
		1000	$-15,63 \pm 0,03$	0,16
		1100	$-13,56 \pm 0,05$	0,42
TbFeO ₃	$-41,36 \pm 0,0203 \ T$	900	$-17,60 \pm 0,03$	0,09
		1000	$-15,57 \pm 0,03$	0,16
		1100	$-13,54 \pm 0,04$	0,39
DyFeO ₃	$-44,42 \pm 0,0230 \ T$	800	$-19,74 \pm 0,03$	0,09
		900	$-17,44 \pm 0,03$	0,13
		1000	$-15,19 \pm 0,05$	0,32
HoFeO ₃	$-45,20 \pm 0,0240 \ T$	800	$-19,45 \pm 0,03$	0,17
		900	$-17,05 \pm 0,05$	0,28
		1000	$-14,65 \pm 0,08$	0,87
ErFeO ₃	$-46,69 \pm 0,0255 \ T$	800	$-19,35 \pm 0,04$	0,22
		900	$-16,80 \pm 0,06$	0,45
		1000	$-14,25 \pm 0,14$	1,75
TmFeO ₃	$-45,17 \pm 0,0240 \ T$	800	$-19,30 \pm 0,04$	0,18
		900	$-16,88 \pm 0,05$	0,31
		1000	$-14,77 \pm 0,09$	0,93
YbFeO ₃	$-44,63 \pm 0,0238 \ T$	800	$-19,09 \pm 0,06$	0,29
		900	$-16,71 \pm 0,07$	0,48
		1000	$-14,33 \pm 0,12$	1,34
LuFeO ₃	$-41,62 \pm 0,0216 \ T$	800	$-18,45 \pm 0,11$	0,96
		900	$-16,29 \pm 0,11$	1,09
		1000	$-14,12 \pm 0,17$	2,20
YFeO ₃	$-41,64 \pm 0,0210 \ T$	800	$-19,11 \pm 0,05$	0,32
		900	$-17,01 \pm 0,06$	0,38
		1000	$-15,62 \pm 0,09$	0,91

синтезированных соединений удовлетворительно согласуются с данными литературных источников (^{1, 2}). Восстановление образцов и метод расчета аналогичны описанным в предыдущей работе (³). Измерение равновесного давления кислорода проводилось при температурах 800, 900, 1000 и 1100° C.

На основании полученных данных были рассчитаны температурные зависимости величины равновесного парциального давления кислорода для всех указанных выше ортоферритов (табл. 1). Как и ожидалось, механизм восстановления одинаков для всех членов ряда ортоферритов и описывается реакцией



Наличие находящихся в равновесии только трех твердых фаз (RFeO₃, R₂O₃ и Fe) подтверждалось рентгенофазовым анализом и постоянством величины P_{O_2} при всех степенях восстановления.

На рис. 1 приведены изотермы зависимости значений логарифмов равновесного давления кислорода от величины ионных радиусов трехвалент-

Таблица 2

Температурные зависимости термодинамических потенциалов, энтальпий и энтропий реакции (1) ($A = -377472$)

RFeO ₃	$\Delta\bar{G}$, дж/моль	$\Delta\bar{H}$, дж/моль	$\Delta\bar{S}$, дж/моль
LaFeO ₃	$A + 706 T - 0,29 T^2$	$A + 0,29 T^2$	$-706 + 0,58 T$
PrFeO ₃	$A + 704 T - 0,30 T^2$	$A + 0,30 T^2$	$-704 + 0,60 T$
SmFeO ₃	$A + 697 T - 0,30 T^2$	$A + 0,30 T^2$	$-697 + 0,60 T$
EuFeO ₃	$A + 692 T - 0,30 T^2$	$A + 0,30 T^2$	$-692 + 0,60 T$
GdFeO ₃	$A + 689 T - 0,30 T^2$	$A + 0,30 T^2$	$-689 + 0,60 T$
TbFeO ₃	$A + 681 T - 0,29 T^2$	$A + 0,29 T^2$	$-681 + 0,58 T$
DyFeO ₃	$A + 724 T - 0,33 T^2$	$A + 0,33 T^2$	$-724 + 0,66 T$
HoFeO ₃	$A + 735 T - 0,35 T^2$	$A + 0,35 T^2$	$-735 + 0,70 T$
ErFeO ₃	$A + 757 T - 0,37 T^2$	$A + 0,37 T^2$	$-757 + 0,74 T$
TmFeO ₃	$A + 735 T - 0,34 T^2$	$A + 0,34 T^2$	$-735 + 0,68 T$
YbFeO ₃	$A + 727 T - 0,34 T^2$	$A + 0,34 T^2$	$-727 + 0,68 T$
LuFeO ₃	$A + 684 T - 0,31 T^2$	$A + 0,31 T^2$	$-684 + 0,62 T$
YFeO ₃	$A + 685 T - 0,30 T^2$	$A + 0,30 T^2$	$-685 + 0,60 T$

ных редкоземельных ионов и Y^{3+} , взятых из расчета восьмерной координации (^{2, 4}). Как видно, P_{O_2} в ряду ортоферритов увеличивается при движении от La к Lu. Линейность изотерм нарушается после GdFeO₃ и при высоких температурах (1000 и 1100°) наблюдается небольшой пик у ErFeO₃. Получить надежные данные для ортоферритов от La до Tb при 800° и от Dy до Lu при 1100° не удалось, поэтому значения $\lg P_{O_2}$ в этих областях, обозначенные на рис. 1 пунктирными линиями, получены путем экстраполяции по найденным температурным зависимостям (табл. 1).

По известным термодинамическим соотношениям были вычислены температурные зависимости изобарно-изотермического потенциала, энтальпии и энтропии реакции (1) (табл. 2).

Институт металлургии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
7 VIII 1972

Московский энергетический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ S. Geller, E. A. Wood, Acta crystallogr., 9, 7 (1956). ² M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier, Acta Crystallogr., B26, № 12, 2008 (1970). ³ Ю. П. Воробьев, С. А. Леонтьев и др., ДАН, 204, № 3, 619 (1972). ⁴ R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Acta crystallogr., B25, № 5, 925 (1969).