

УДК 549.73+546.65:34+542.91

С.М. СЕРГАЗИНА, Б.К. КАСЕНОВ, Р.Ш. ЕРКАСОВ, Ш.Б. КАСЕНОВА, Е.С. МУСТАФИН,  
С.Ж. ДАВРЕНБЕКОВ, Ж.И. САГИНТАЕВА, М.А. АКУБАЕВА, С.Т. ЕДИЛЬБАЕВА

## СИНТЕЗ, РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОГО ФЕРРИТА $GdLiFe_2O_5$

Методом керамической технологии из оксидов Gd(III) и Fe(III) и  $Li_2CO_3$  синтезирован двойной феррит  $GdLiFe_2O_5$ . Определены тип его сингонии, параметры решеток, в интервале 298,15-673К методом динамической калориметрии определена его теплоемкость, а также исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электросопо- тивления.

Современный этап развития различных областей науки и техники характеризуется широким применением сложных оксидов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ). Это объясняется наличием целого ряда ценных свойств (высокие температуры плавления; значительная электропроводность в большом диапазоне температур; электронный характер проводимости; магнитные и сверхпроводящие свойства). Многие из таких соединений обладают структурой перовскита или близкой к ней.

Первые полупроводниковые материалы,шедшие применение в промышленности, термочувствительные датчики и первые твердофазные лазеры все они также являются сложными оксидами. Одними из таких материалов являются ферриты, представляющие собой соединения оксида железа (III) с оксидами других металлов, обладающие уникальным сочетанием магнитных, электрических и других свойств.

Целью настоящей работы является получение соединения  $GdLiFe_2O_5$  и исследование его рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств.

Для твердофазного высокотемпературного синтеза использовали следующие исходные вещества: оксид железа (III), карбонат лития марки "х.ч.", оксид гадолиния марки "ос.ч.". Исходные компоненты тщательно перетирались в агатовой ступке и помещались в алундовые тигли. Температура отжига смеси составляла 800-1250° С. Время термообработки при высоких температурах составляло 20 ч при периодическом перемешивании. Далее для получения равновесных фаз проводили низкотемпературный отжиг при 400° С в течение 20 ч.

Рентгеновскую съемку образца осуществляли с помощью дифрактометра ДРОН-2.0 с использованием  $CuK_{\alpha}$  – излучения, Mn – фильтр,  $U=30кВ$ ,  $J=10мА$ , скорость вращения 1000 импульсов в секунду, постоянная времени  $\tau = 5$  сек., интервал углов  $2\theta$  от 10 до 90°. Индицирование рентгенограммы полученного нового оксида проводили методом гомологии [1], в качестве гомолога использовали искаженный структурный тип перовскита.

Корректность индицирования подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений  $10^4/d^2$  и согласованностью рентгеновских и пикнометрических плотностей. В табл. 1 приведены результаты индицирования рентгенограммы порошка соединения.

Плотность соединения измеряли по методике [2]. Индифферентной жидкостью по отношению к ферриту служил толуол, так как он хорошо смачивает исследуемый материал, химически инертен по отношению к нему и обладает хорошей стабильностью плотности по отношению к изменению температуры ( $\rho^{20^{\circ}} = 0,8659 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho^{25^{\circ}} = 0,8634 \text{ г/см}^3$ ). Плотность исследуемого соединения измеряли 5 раз.

На основании рентгенографического исследования установлено, что исследуемое соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки:  $a=10,70$ ;  $b=10,89$ ;  $c=15,89E$ ;  $V^{\circ}=1852,9E^3$ ,  $V^{\circ}_{эл.яч.}=115,8E^3$ ;  $Z=16$ ;  $\rho_{рент.}=5,10$ ;  $\rho_{пикн.}=5,07\pm 0,03\text{г/см}^3$ .

Термохимическое исследование по измерению теплоемкости сложного феррита проводили на калориметре ИТ-С-400 в интервале 298-673 К.

Таблица 1. Индексирование рентгенограммы соединения  $GdLiFe_2O_5$ 

$I/I^0$	$d'$ ,	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	$hkl$	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
24	3,8687	668	220	686
23	3,4512	840	130	845
25	2,8053	1271	232	1267
100	2,7215	1350	040	1347
26	2,6786	1394	400	1397
18	2,6313	1444	006	1444
4	2,5101	1587	331	1587
5	2,4004	1736	420	1736
7	2,3050	1882	217	1877
15	2,1940	2077	144	2076
10	2,1336	2197	150	2192
28	2,0769	2318	207	2315
18	1,9182	2717	037	2723
9	1,8862	2811	137	2810
16	1,8780	2835	154	2834
24	1,7189	3385	444	3386
3	1,6694	3588	029	3586
4	1,6600	3629	156	3636
11	1,6029	3892	256	3898
10	1,5840	3986	362	3977
29	1,5577	4121	319	4121
6	1,5429	4201	170	4213
15	1,4697	4629	272	4635
10	1,4527	4738	419	4730
2	1,4243	4929	0.1.11	4938
12	1,3623	5388	080	5388
3	1,3376	5589	800	5589
8	1,2720	6181	177	6178
2	1,2535	6364	169	6367
8	1,2259	6654	3112	6646
4	1,2066	6869	1.0.13	6866
7	1,2019	6923	186	6919
8	1,1524	7530	293	7530
2	1,1385	7715	279	7723
6	1,0971	8308	288	8305
4	1,0920	8386	492	8377
4	1,0862	8476	2.4.13	8475

В табл. 2 и на рис. 1 приведены полученные результаты.

Погрешности измерения теплоемкости при всех температурах находятся в пределах точности прибора ( $\pm 10\%$ ) [3,4].

Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре определяли среднеквадратичные отклонения ( $\delta$ ), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности ( $\pm \Delta$ ) [5,6]. Случайные составляющие погрешности опытных значений теплоемкостей укладываются в пределах погрешности прибора.

Как видно из данных табл. 2 и рис. 1 в ходе изменения теплоемкости с ростом тем-

пературы при 448, 598К наблюдаются резкие аномальные скачки, которые, по-видимому, связаны с фазовыми переходами второго рода. Выявленные фазовые переходы II-рода указывают на наличие особых свойств и, вероятно, могут быть связаны с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения и эффектами Шоттки. Следует отметить, что эффекты Шоттки обнаружены при определении теплоемкости многих оксидов и галогенидов 4f-элементов. Причиной расщепления электронных уровней парамагнитных ионов РЗЭ является воздействие поля лигандов-анионов, окружающих катион [7].

Таблица 2. Экспериментальные данные по теплоемкости  $\text{GdLiFe}_2\text{O}_5$  [ $C_p \pm \delta$ , Дж/(г·К);  $C_p^0 \pm \Delta$ , Дж/(моль·К)]

T, К	$C_p \pm \delta$	$C_p^0 \pm \Delta$
298.15	0.4185±0.0120	149±12
323	0.5011±0.0088	178±9
348	0.5835±0.0160	208±16
373	0.6496±0.0152	231±15
398	0.7418±0.0164	264±16
423	0.7784±0.0205	277±20
448	0.8451±0.0134	301±13
473	0.7052±0.0170	251±17
498	0.5932±0.0191	211±19
523	0.5820±0.0171	207±17
548	0.6621±0.0187	236±18
573	0.7346±0.0170	262±21
598	0.7864±0.0131	280±18
623	0.6818±0.0183	243±18
648	0.7222±0.0123	257±12
673	0.7783±0.0175	277±17

Таблица 3. Уравнения температурной зависимости теплоемкости  $\text{GdLiFe}_2\text{O}_5$  в интервале 298,15-673К

Соединение	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + b \cdot T + c \cdot T^2$ , Дж/(моль·К)			$\Delta T$ , К
	$a$	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^3$	
$\text{GdLiFe}_2\text{O}_5$	-21.4±1.4	782.5±51.8	55.8±0.4	298-448
	-1462.2±96.9	2015.6±133.6	-1755.0±116.3	448-523
	-300.2±19.9	969.9±64.3	-	523-598
	1170.6±77.6	-1489.5±99.0	-	598-623
	-185.5±12.3	687.2±45.6	-	623-673

Таблица 4. Термодинамические свойства  $\text{GdLiFe}_2\text{O}_5$  в интервале 298,15- 675К

T, К	$C_p^0$ (T), Дж/(моль·К)	$S^0$ (T), Дж/(моль·К)	$H^0$ (T)- $H^0$ (298,15), Дж/(моль)	$\Phi^{xx}$ (T), Дж/(моль·К)
298.15	149±10	181±5	-	181±5
300	151±10	182±17	300±20	181±17
350	207±14	209±20	9290±620	183±18
400	257±17	240±23	20900±1380	188±18
450	303±20	271±26	34900±2310	196±19
500	248±16	302±29	48670±3230	205±20
550	233±15	324±31	60190±3990	215±21
600	282±19	346±33	73070±4840	225±22
650	261±17	367±35	85830±5690	235±23
675	278±18	387±37	92580±6140	250±24

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 2 с учетом температур фазовых переходов, выведены уравнения температурной зависимости феррита, которые приведены в табл. 3.

В связи с тем, что вычислить значения стандартной энтропии соединения из опытных данных по теплоемкости не позволяют технические

возможности калориметра, ее оценивали с использованием системы энтропийных инкрементов Кумока [8]. Из экспериментальных данных зависимости  $C_p^0 \sim f(T)$  и расчетного значения  $S^0(298,15)$  были вычислены температурные зависимости термодинамических функций  $C_p(T)$ ,  $S^0(T)$ ,  $H^0(T)-H^0(298,15)$  и  $\Phi^{xx}(T)$  (табл. 4).

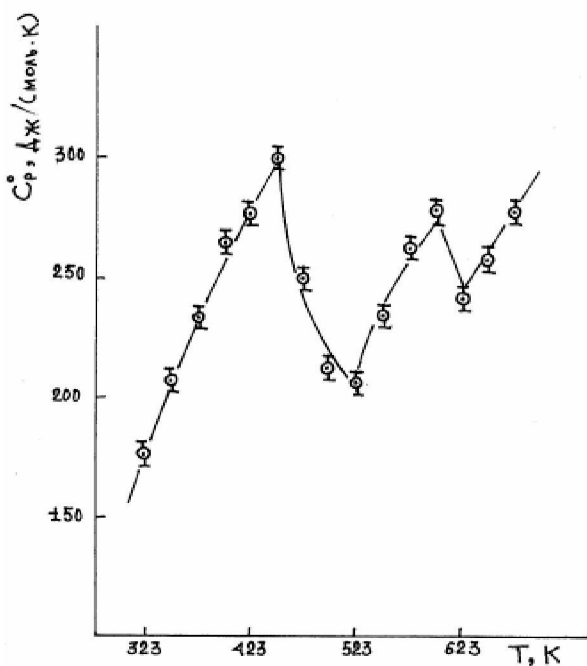


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $GdLiFe_2O_5$  в интервале 298,15-673K

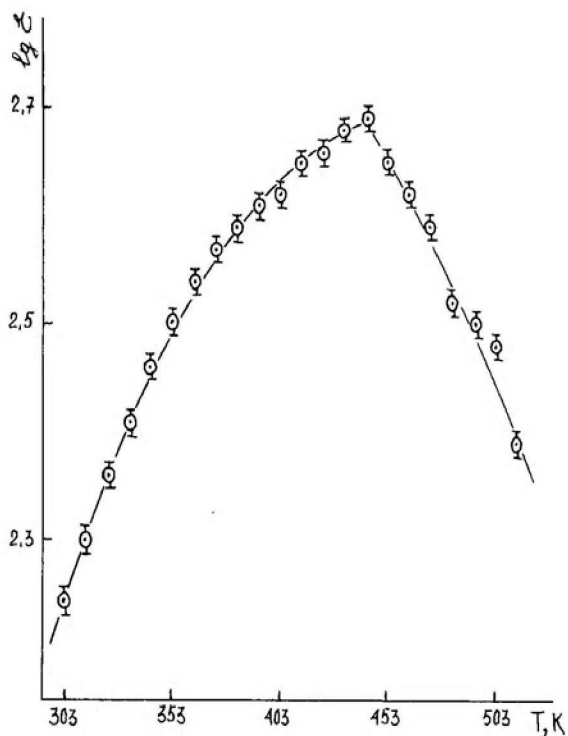


Рис. 2. Зависимость  $\epsilon_{g\epsilon}$   $GdLiFe_2O_5$  от температуры в интервале 303-493K

Далее была исследована температурная зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) полученного соединения. Для изучения электрофизических свойств  $GdLiFe_2O_5$  методом

прессования были изготовлены плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм, которые в последующем обжигали при  $1000^\circ C$  в течение 8 часов. Полученные образцы подвергались тщательной двухсторонней шлифовке. Применена двухэлектродная система, серебряные электроды нанесены вжиганием пасты. Измерения электроемкости проводилось на серийном приборе E7-8 (измерители L, C, R) при рабочей частоте 1кГц непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме с временем выдержки при каждой фиксированной температуре.

На рис. 2 представлен график зависимости диэлектрической проницаемости при 303-493 K. Достаточно высокое значение  $\epsilon$  предполагает, что в синтезированном нами веществе взаимодействия ионов имеют существенно электростатический характер. Поэтому свободные носители заряда могут оказывать определенное влияние на эти взаимодействия.

Из рис. 2 видно, что при 443K достигается максимум величины  $\epsilon$ , которое затем падает, что хорошо сочетается с данными по изменению теплоемкости при 453K т.е. резкое падение диэлектрической проницаемости способствует появлению л- пика на кривой теплоемкости.

Таким образом, впервые синтезирован феррит состава  $GdLiFe_2O_5$ , определены тип его сингонии и параметры кристаллической решетки. В интервале температур 298,15-673K экспериментально определена теплоемкость полученного соединения, выведены уравнения, описывающие ее зависимость от температуры, рассчитаны значения термодинамических функций  $C_p(T)$ ,

$$S^0(T), H^0(T)-H^0(298,15) \text{ и } \Phi^{xx}(T).$$

В ходе изменения теплоемкости от температуры при 448, 598K обнаружены аномальные скачки, которые, вероятно, можно отнести к фазовым переходам второго рода, связанные с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения и эффектами Шоттки.

Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости выяснило природу фазового перехода на кривой  $C_p^0 \sim f(T)$  при 453K, которое связано с резким падением диэлектрической проницаемости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенографический анализ. М.: Изд-во МГУ. 1969. 232с.
2. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз. 1959. 191с.
3. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в режиме. М.: Энергия, 1973. 223 с.
4. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400.
5. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.
6. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1981. 184с.
7. Lotgering F.K. About ferromagnetism of some sulfides and oxides.//Philips Res. Rep.- №11.- 1956.- P.190.

8. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристики // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. 108-123с.

**Резюме**

Керамикалық технология әдісімен Cd (III), Fe(III) тотықтарынан және  $\text{LiCO}_3$  карбонатынан  $\text{CdLiFe}_2\text{O}_5$  екілік ферриті синтезделді. Алынған қосылыстың сингония түрлері мен кристалдық тор параметрлері анықталды. 298,15-673 К температуралар аралығында динамикалық калориметрия әдісімен заттың жылу сыйымдылығы анықталып, оның диэлектрлік өткізгіштігі мен электркедергі-сінің температураға тәуелділігі зерттелді.

Поступила 05.06.2008 г.