

Выполнено калориметрическое исследование температурной зависимости теплоемкости двух образцов ферромолібдата стронция составов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,82}$ и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,93}$ в области 7 – 370 К.

Поликристаллические образцы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ синтезировали методом твердофазного синтеза из исходных реагентов SrCO_3 , Fe_2O_3 , MoO_3 марки «ОСЧ». Помол и перемешивание стехиометрической смеси исходных реагентов проводились в вибромельнице в этиловом спирте в течение 3 часов. Полученные смеси сушились при температуре 350 К и прессовались в таблетки. При синтезе двойных перовскитов предварительный отжиг осуществлялся на воздухе при температурах вблизи 970 К в течение 20 часов. Для повышения однородности шихты использовали вторичный помол.

Окончательный синтез двух образцов ферромолібдата стронция производили в потоке газовой смеси (5 % H_2/Ar) при температуре 1450 К и 1420 К соответственно в течение 25 часов с последующей закалкой при комнатной температуре. Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что исходные образцы имели однофазный состав со степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена, равной $P = 78\%$ и $P = 88\%$. На основании полного восстановления магнетика в потоке водорода при 1370 К в течение 20 часов до оксида SrO и металлов Fe и Mo найдено, что химический состав первого образца соответствует формуле $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,82}$, а второго образца – $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,93}$.

Теплоемкости ферромолібдатов стронция $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,82}$ ($m = 2.0844$ г) и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,93}$ ($m = 2.6278$ г) измерены в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской области). Измерения проводились в автоматическом режиме и контролировались системой, состоящей из компьютера и блока аналогового регулирования и сбора данных АК-6.25. Температура измерялась железно-родиевым термометром сопротивления ($R_0 \approx 50$ Ом), откалиброванным по МТШ-90 во ВНИИФТРИ (г. Москва). Погрешность измерения теплоемкости не превышала $\pm 0.4\%$ в интервале 20 – 80 К, $\pm 1\%$ в интервале 10 – 20 К и $\pm 2\%$ в области 5 – 10 К.

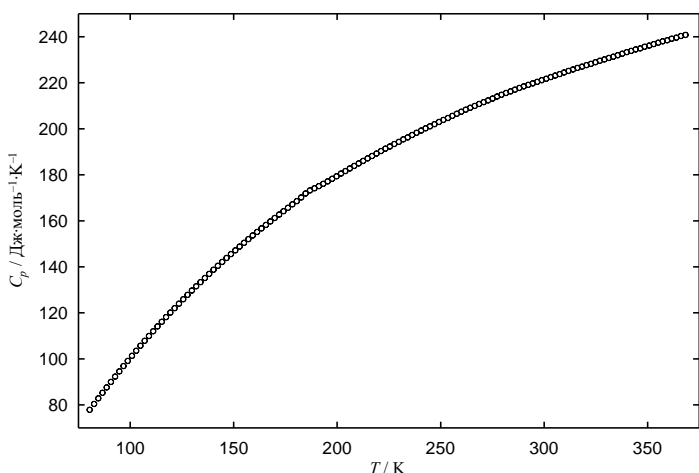


Рисунок 2 – Температурная зависимость молярной теплоемкости $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,82}$ в интервале 80 – 370 К

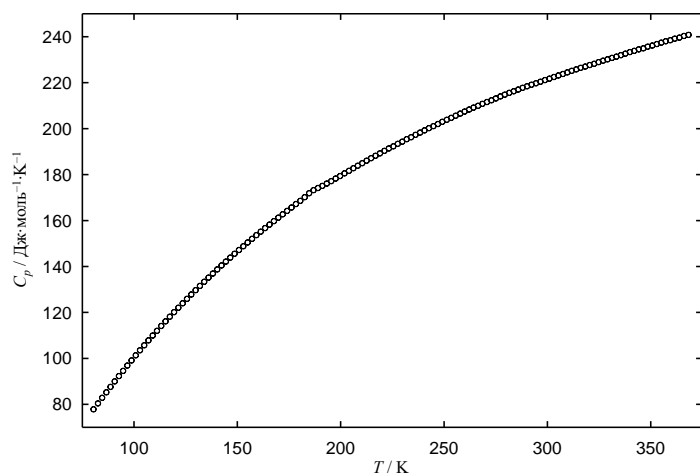


Рисунок 3 – Температурная зависимость молярной теплоемкости $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,93}$ в интервале 80 – 370 К

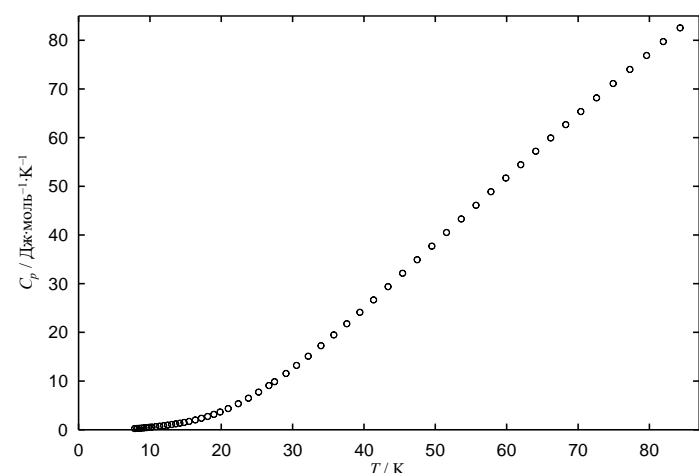


Рисунок 4 – Температурная зависимость молярной изобарной теплоемкости образца $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,82}$ в интервале 7 – 84 К

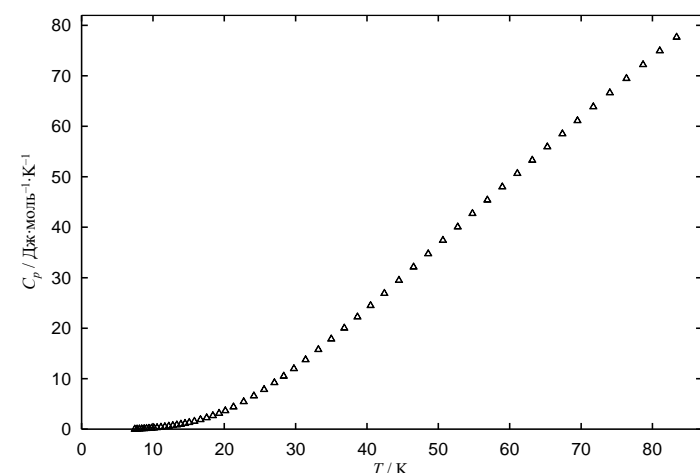


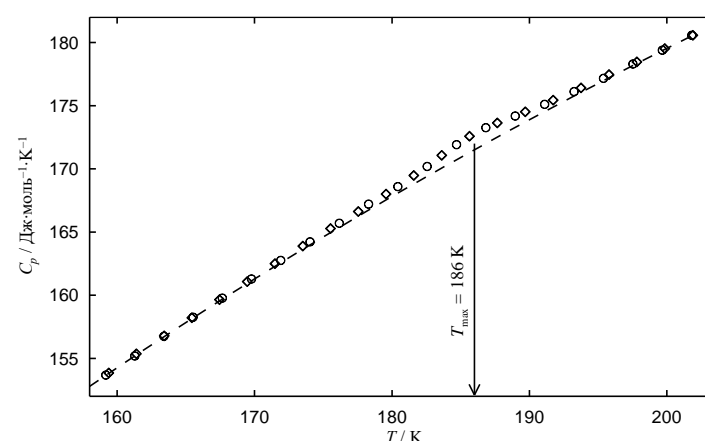
Рисунок 5 – Температурная зависимость молярной изобарной теплоемкости образца $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,93}$ в интервале 7 – 84 К

Установлено, что теплоемкости $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,82}$ и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,93}$ монотонно увеличиваются с ростом температуры в интервале 7 – 370 К, при этом молярные теплоемкости $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,82}$ практически всегда больше теплоемкостей $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,93}$ (от 20 % при 10 К до 5 % при 80 К и в среднем на 3.5 % в интервале от 80 до 370 К). Существует только небольшая температурная область от 20 К до 25 К, где теплоемкости двух образцов совпадают в пределах погрешностей их определения. Наиболее значительны различия в теплоемкости образцов при самых низких температурах (от 7 К до 15 К) вследствие особой чувствительности теплоемкости к кислородной нестехиометрии в этой области и особенностям сверхструктурного упорядочения катионов. Таким образом, уменьшение содержания кислорода в образце и соответствующее уменьшение степени сверхструктурного упорядочения катионов P (от 88 % до 78 %) приводит к существенному увеличению молярной теплоемкости ферромолібдата стронция.

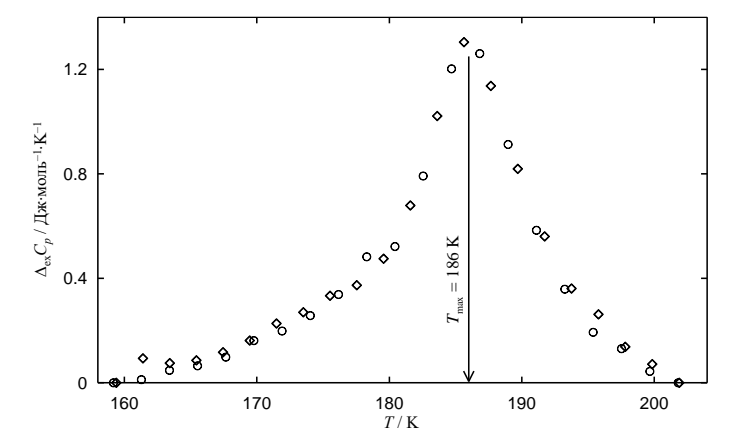
На кривых температурной зависимости теплоемкости исследованных образцов ферромолібдата стронция обнаружены λ -образные аномалии в области (159 – 202) К. Характер изменения теплоемкости образцов с температурой свидетельствует о том, что обнаруженные превращения являются фазовыми переходами второго рода (λ -типа) и могут быть обусловлены появлением антиферромагнитного упорядочения магнитных моментов ионов внутри перовскитоподобных блоков. Установлено, что температуры, избыточные энтальпии и энтропии λ -образных фазовых переходов для изученных образцов $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,82}$ и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,93}$ совпадают в пределах их совместной погрешности определения (Таблица).

Таблица. Термодинамические параметры фазовых переходов второго рода образцов ферромолібдата стронция

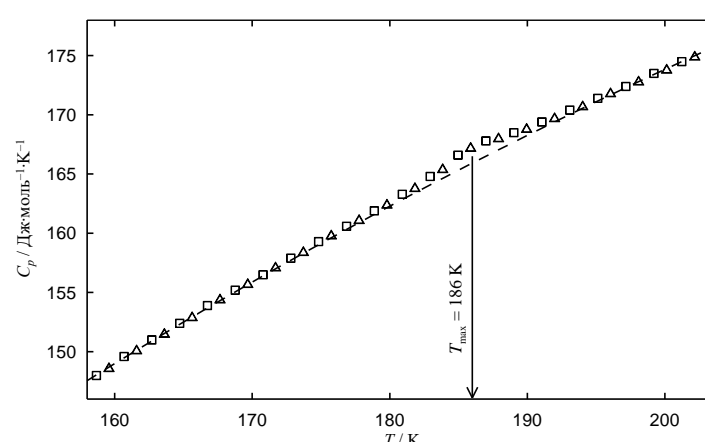
| Образец | Область Перехода, К | T_{max} , К | $\Delta_{\text{ex}}H$, Дж·моль ⁻¹ | $\Delta_{\text{ex}}S$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ |
|----------------------------------|---------------------|----------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,82}$ | 159 – 202 | 186 ± 1 | 16 ± 1 | 0.092 ± 0.006 |
| $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,93}$ | 159 – 202 | 186 ± 1 | 17 ± 1 | 0.084 ± 0.004 |



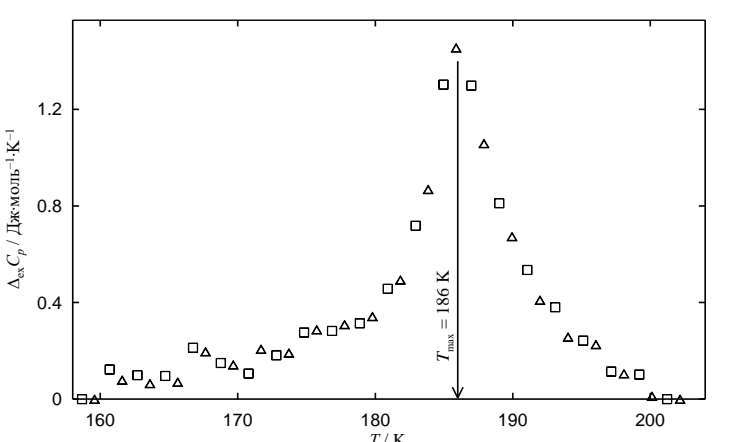
окружности – серия 1, ромбы – серия 2
Рисунок 6 – Температурная зависимость теплоемкости в области фазового перехода второго рода для $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,82}$ (пунктирной линией представлены регулярные составляющие теплоемкости)



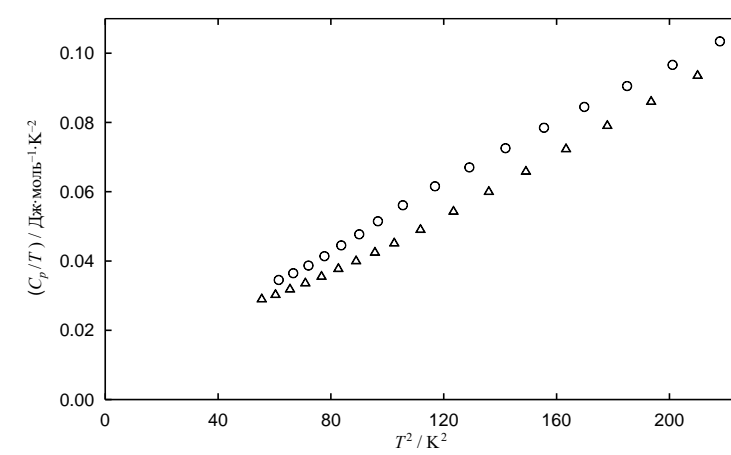
окружности – серия 1, ромбы – серия 2
Рисунок 7 – Температурная зависимость избыточной теплоемкости в области фазового перехода второго рода для $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,82}$



треугольники – серия 1, квадраты – серия 2
Рисунок 8 – Температурная зависимость теплоемкости в области фазового перехода второго рода для $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,93}$ (пунктирной линией представлены регулярные составляющие теплоемкости)



треугольники – серия 1, квадраты – серия 2
Рисунок 9 – Температурная зависимость избыточной теплоемкости в области фазового перехода второго рода для $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,93}$



окружности – $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,82}$, треугольники – $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,93}$
Рисунок 10 – Зависимости $C_p/T - T^2$ в области 7 – 15 К для ферромолібдатов стронция

Обнаружено, что молярные теплоемкости изученных образцов ферромолібдата стронция в области низких температур от 7 К до 15 К не подчиняются закону T -кубов. Анализ температурных зависимостей теплоемкостей оксидов в области 7 – 10 К свидетельствует о переходном характере их структуры (между слоистой и трехмерной).

На основе полиномиальных зависимостей сглаженных значений теплоемкости рассчитаны стандартные термодинамические функции (приведенные энтальпия и энергия Гиббса, энтропия) двух образцов ферромолібдата стронция в области до 370 К. Получены рекомендованные для практических расчетов (с погрешностью в пределах $\pm 2\%$) стандартные термодинамические параметры ферромолібдата стронция строгого стехиометрического состава в области 10 – 370 К. Работа выполнена в рамках задания 1.1 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» (2021-2025 гг.).