

Степурко Е.Н.<sup>1</sup>, Блохин А.В.<sup>1</sup>, Мартинович М.В.<sup>2</sup>, Демьянов С.Е.<sup>2</sup>,

Соколова А.Д.<sup>1</sup>, Черепенников М.Б.<sup>1</sup>, Каланда Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет, Минск

<sup>2</sup> ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск

e-mail: stepurkoelena@gmail.com

Методом адиабатической калориметрии получены значения теплоемкости в интервале (80 – 370) К для ряда ферромоллибдатов стронция и бария составов  $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_{6-\delta}$  с  $x = 0.8$  (I),  $x = 1.0$  (II),  $x = 1.4$  (III) и  $x = 1.8$  (IV).

Поликристаллические образцы  $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_{6-\delta}$  синтезировали методом твердофазного синтеза из исходных реагентов  $SrCO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MoO_3$  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, прессовались в таблетки диаметром 10 мм, толщиной 4–5 мм и отжигались в политермическом режиме при температурах (300–1470) К в потоке аргона и скорости нагрева  $2\text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$  с последующей закалкой при комнатной температуре. Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что полученные образцы имели однофазный состав.

Таблица. Термодинамические параметры фазовых переходов второго рода образцов  $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_{6-\delta}$

Образец	Область перехода, К	$T_c$ , К	$\Delta_{ex}H$ , Дж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{ex}S$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$Sr_{1.0}Ba_{1.0}FeMoO_6$	300 – 368	$347 \pm 1$	$59 \pm 1$	$0.17 \pm 0.01$
$Sr_{0.6}Ba_{1.4}FeMoO_6$	280 – 362	$331 \pm 1$	$112 \pm 1$	$0.34 \pm 0.01$
$Sr_{0.2}Ba_{1.8}FeMoO_6$	238 – 350	$313 \pm 1$	$362 \pm 2$	$1.19 \pm 0.01$
$Ba_2FeMoO_6$ [1]	230 – 340	$300 \pm 1$	$509 \pm 3$	$1.76 \pm 0.01$

[1] Kutuzau M.D., Blokhin A.V., Yurkshovich Y.N., Demyanov S.E., Kalanda N.A., Yarmolich M.V., Serdechnova M. Structural, magnetic and thermodynamic properties of barium ferromolybdate // Philosophical Magazine. – 2021. – V. 101 (14) – P. 1699-1708.

Работа выполнена в рамках задания 1.1 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» (2021-2025 гг.).

Теплоемкости образцов  $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_{6-\delta}$  в интервале 80 – 370 К 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 железо-родиевым термометром сопротивления ( $R_0 \approx 50$  Ом), откалиброванным по МТШ-90 во ВНИИФТРИ (г. Москва). Погрешность измерения теплоемкости не превышала  $\pm 0.4\%$ . Вклад теплоемкости образца в суммарную теплоемкость заполненной калориметрической ампулы составлял не менее 25 %.

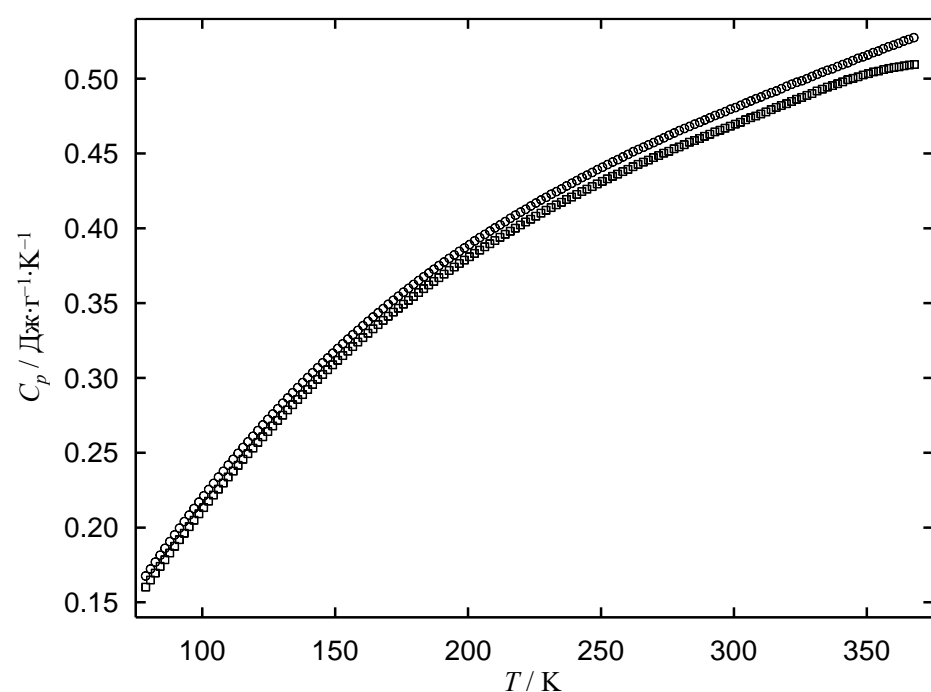


Рисунок 1 – Температурная зависимость удельной теплоемкости  $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_{6-\delta}$  с  $x = 0.8$  (I, окружности) и  $x = 1.0$  (II, квадраты) в интервале 80 – 370 К

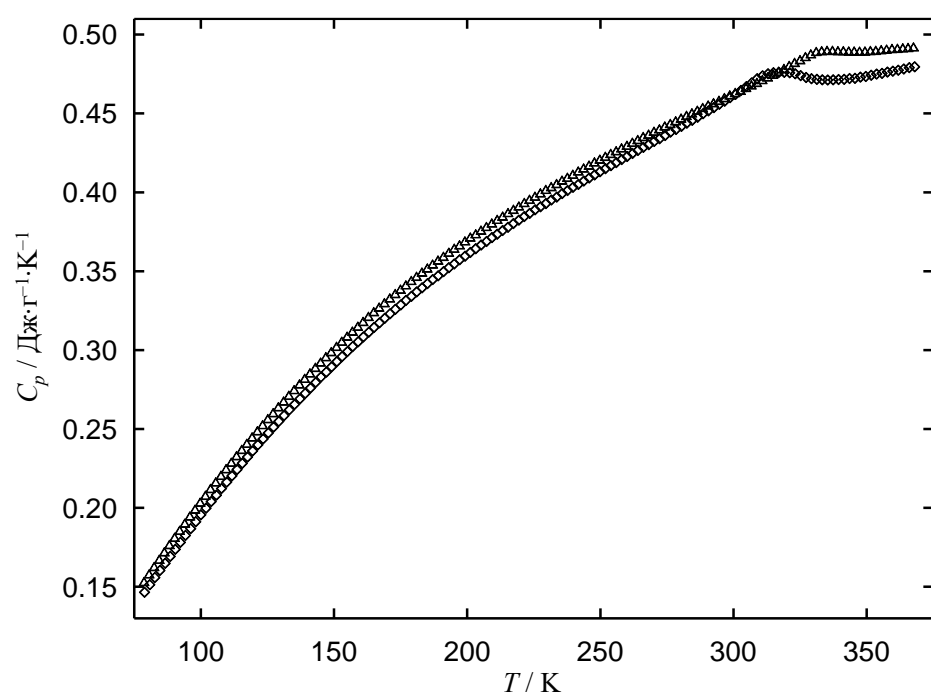
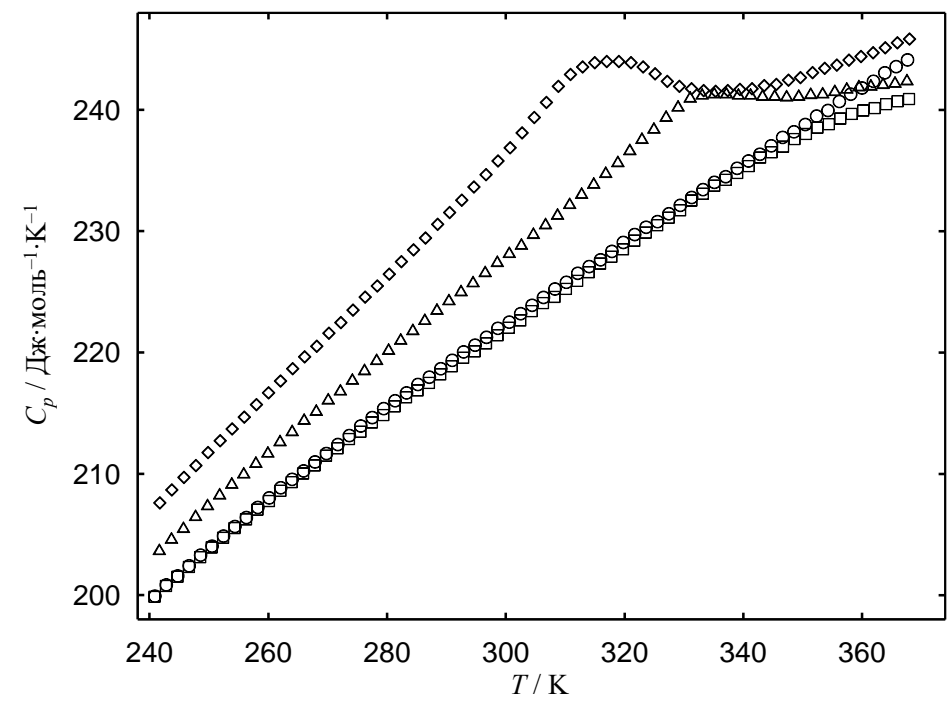
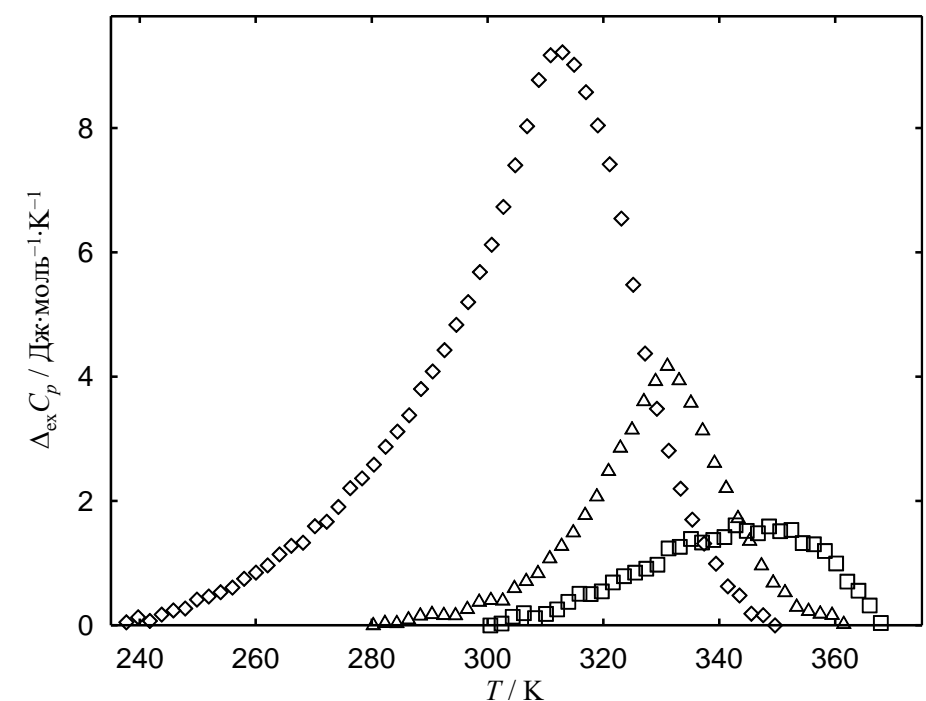


Рисунок 2 – Температурная зависимость удельной теплоемкости  $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_{6-\delta}$  с  $x = 1.4$  (III, треугольники) и  $x = 1.8$  (IV, ромбы) в интервале 80 – 370 К



окружности –  $Sr_{1.2}Ba_{0.8}FeMoO_{6-\delta}$  (I), квадраты –  $Sr_{1.0}Ba_{1.0}FeMoO_{6-\delta}$  (II), треугольники –  $Sr_{0.6}Ba_{1.4}FeMoO_{6-\delta}$  (III), ромбы –  $Sr_{0.2}Ba_{1.8}FeMoO_{6-\delta}$  (IV)  
Рисунок 3 – Температурная зависимость молярной теплоемкости ферромоллибдатов стронция и бария в интервале (240–370) К

Для II, III и IV при  $T > 240$  К обнаружены воспроизводимые аномалии, обусловленные переходом оксидов из ферромагнитного в парамагнитное состояние (фазовые переходы второго рода). Определено, что с уменьшением содержания бария в образце эти аномалии становятся менее выраженными, а кривые теплоемкости в области перехода – более пологими (Рисунок 3). Для I наблюдается только монотонное увеличение теплоемкости с ростом температуры. Молярные теплоемкости образцов II, III и IV увеличиваются при заданной температуре с увеличением в них содержания бария.



квадраты –  $Sr_{1.0}Ba_{1.0}FeMoO_6$  (II), треугольники –  $Sr_{0.6}Ba_{1.4}FeMoO_{6-\delta}$  (III), ромбы –  $Sr_{0.2}Ba_{1.8}FeMoO_{6-\delta}$  (IV)

Рисунок 4 – Температурные зависимости избыточной молярной теплоемкости ферромоллибдатов стронция и бария в области их фазовых переходов

На основе анализа температурных зависимостей теплоемкости сложных оксидов II, III и IV определены термодинамические параметры их фазовых переходов (температуры Кюри, избыточные энтальпии и энтропии), представленные в Таблице. Избыточные теплоемкости в области переходов, представленные на Рисунке 4, найдены как разности между опытными значениями теплоемкости и регулярными составляющими теплоемкости образцов. Избыточные энтальпии и энтропии фазовых переходов найдены интегрированием избыточной теплоемкости и приведенной избыточной теплоемкости соответственно от температуры. Установлено, что температуры Кюри уменьшаются, а избыточные энтальпии и энтропии переходов увеличиваются с ростом содержания бария ( $x$ ) в образцах.

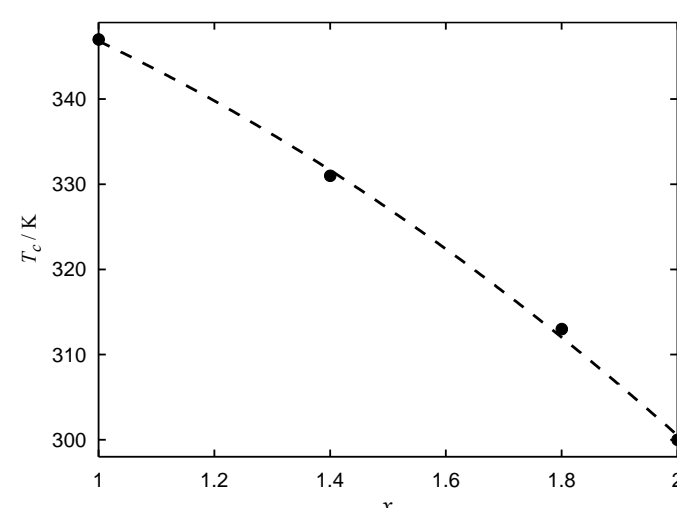


Рисунок 5 – Зависимость температуры Кюри от содержания бария ( $x$ ) в образцах  $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_{6-\delta}$

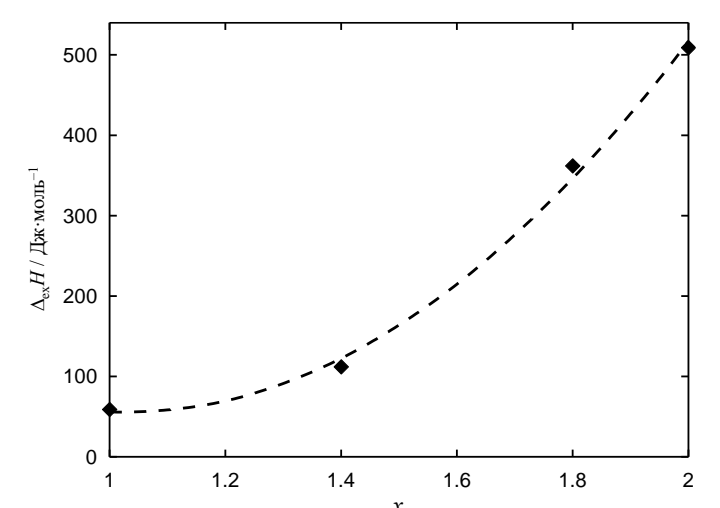


Рисунок 6 – Зависимость избыточной энтальпии фазового перехода от содержания бария ( $x$ ) в образцах  $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_{6-\delta}$