

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

© 2024 г. П. Г. Гагарин^{a,*}, А. В. Гуськов^a, В. Н. Гуськов^a,

А. В. Хорошилов^a, Н. Н. Ефимов^a, К. С. Гавричев^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gagarin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 17.04.2024 г.

После доработки 23.05.2024 г.

Принята к публикации 03.06.2024 г.

Калориметрическими методами измерена изобарная теплоемкость гексаалюмината магния-празеодима $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита в интервале температур 2–1865 К. По согласованным и сглаженным значениям теплоемкости рассчитаны термодинамические функции (энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса) в указанном интервале температур. Обнаружена положительная аномалия теплоемкости с максимумом при ~8 К, рассчитаны ее энтропия и энтальпия. С помощью метода динамической магнитной восприимчивости исследованы магнитные свойства в диапазоне температур 2–300 К. По результатам измерений магнитных свойств обнаружена аномалия на мнимой компоненте динамической магнитной восприимчивости, температурный диапазон которой согласуется с областью аномалии теплоемкости.

Ключевые слова: гексаалюминаты, празеодим, теплоемкость, термодинамика, динамическая магнитная восприимчивость

DOI: 10.31857/S0044457X24100081, EDN: J1HKWV

ВВЕДЕНИЕ

Согласно литературным данным, теплопроводность гексаалюминатов магния и редкоземельных элементов (RE) $\text{RE}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита почти на 20% ниже теплопроводности стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония YSZ [1], что создает перспективы их использования в качестве материалов термобарьерных покрытий [2–6]. Это свойство магнетоплюмбитов связывают с особенностями структуры, в которой чередуются слои оксидов и шпинели MgAl_2O_4 , а также с существенным различием масс редкоземельных элементов, магния и алюминия [7]. Кроме того, обнаружено незначительное спекание гексаалюминатов магния-РЗЭ при температурах ~1500°C [3], что существенно для технологии нанесения и эксплуатации плотных оксидных защитных покрытий. Известно, что на поверхности сплава, нанесенного на поверхность турбинных лопаток, образуется тонкий оксидный слой, содержащий оксид алюминия [2, 8], поэтому при использовании в качестве защитного покрытия гексаалюмината магния-РЗЭ, термическое расширение которого [1, 3, 9, 10] соп-

ставимо с Al_2O_3 [11, 12], не возникает существенных механических напряжений.

В литературе описаны различные способы синтеза гексаалюминатов магния-РЗЭ со структурой магнетоплюмбита (например, [13–15]), однако в основном применяли методы спекания оксидов с промежуточной гомогенизацией и финальным отжигом при высоких температурах [16], а также осаждение из водных растворов гидроксидов с последующим отжигом осадка [10].

Термодинамические свойства гексаалюминатов со структурой магнетоплюмбита, включая теплоемкость, до настоящего времени не изучены, тогда как они важны для оценки вероятности взаимодействия этих веществ с окружающей средой при различных условиях и их термодинамической стабильности по отношению к сосуществующим фазам на фазовой диаграмме в широком диапазоне температур. Температурная зависимость теплоемкости необходима, в том числе для более точных расчетов теплопроводности, тогда как для приближенной оценки теплопроводности $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ авторы [17] были

вынуждены воспользоваться правилом Неймана–Коппа [18].

Следует отметить, что величины термодинамических функций в широком диапазоне температур важны также для корректной оценки энтальпийного и энтропийного факторов при расчете энергии Гиббса, поэтому требуется максимальная точность измерений теплоемкости, особенно в области низких температур, где наблюдается существенный прирост энтропии.

Цель настоящей работы – измерение теплоемкости $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в широком интервале температур, согласование данных, полученных различными калориметрическими методами, расчет термодинамических функций в диапазоне 2–1865 К, а также исследование магнитных свойств методом динамической магнитной восприимчивости в области температур 2–300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексаалюминат магния-празеодима $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ синтезировали методом обратного осаждения, например [19]. Для этого готовили водные растворы нитратов $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., 99.9 мас. %), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч., РусХим) и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0 мас. %, РЕАХИМ). Раствор со стехиометрическим соотношением металлов готовили взвешиванием необходимых количеств растворов нитратов с предварительно определенными молярными концентрациями, а затем приливали во взятый с избытком концентрированный водный раствор аммиака при интенсивном перемешивании. Полученный осадок гидроксидов сушили и ступенчато отжигали. На последней стадии образец отжигали при 1700°C (1973 К) в течение 6 ч. Ранее этот метод получения гексаалюминатов был использован при изучении высокотемпературной теплоемкости $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [20].

Структуру, состав и морфологию образца $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ изучали методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и элементного анализа. Параметры структуры и отсутствие в образце примесных фаз определяли методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$. Результаты исследования обрабатывали с помощью программы BrukerEVA, использовали базу данных

ICDDPDF-2. Параметры решетки рассчитывали методом полнопрофильного анализа с помощью программного комплекса TOPAS V4.2.

Морфологию образцов исследовали на электронном микроскопе Tescan Amber с неиммерсионной колонной BrightBeam и ультравысоким разрешением 1.3 нм при ускоряющем напряжении 1 кэВ. В качестве детектора использовали BSE-детектор. Для определения состава поверхности применяли EDX-спектрометр при ускоряющем напряжении до 20 кэВ.

Теплоемкость полученного вещества измеряли тремя независимыми калориметрическими методами: с помощью релаксационной (установка PPM-9, Quantum Design Inc.), адиабатической (БКТ-3, ИП Малышев) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 404F1 Pegasus, Netzsch) [21]. Перед изучением теплоемкости гексаалюмината магния-празеодима для оценки калориметрических установок выполняли измерения теплоемкости стандартных образцов меди, бензойной кислоты и альфа-корунда.

Сглаживание экспериментальных значений и расчет термодинамических функций проводили с помощью полиномов и опубликованного программного комплекса CpFit [22, 23].

Измерения динамической магнитной восприимчивости осуществляли с использованием автоматизированного комплекса для проведения физических измерений PPM-9 Quantum Design в нулевом внешнем магнитном поле и магнитном поле напряженностью 1000 Э при амплитудах переменного магнитного поля 1 и 10 Э на частотах 100–10000 Гц в интервале температур от 2 до 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный образец гексаалюмината магния-празеодима, согласно результатам рентгеновской дифракции, имеет структуру магнетоплюмбита (рис. S1) с параметрами решетки (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$) $a = 5.587(2)$, $c = 21.896(3) \text{ \AA}$, $V = 591.9(2) \text{ \AA}^3$, которые удовлетворительно согласуются с данными [17].

Изучение поверхности образца методом растровой электронной микроскопии показало, что размер частиц превышает 200 нм (рис. S2).

Судя по EDX-спектру, образец гексаалюмината Mg-Pr не содержит заметного количества при-

месных элементов (рис. S3). Картографическое исследование поверхности образца продемонстрировало однородность и равномерное распределение составляющих элементов (рис. S4). По данным EDX-спектроскопии, соотношение элементов Pr : Mg : Al : O в образце гексаалюмината магния-празеодима составило $(3.69 \pm 0.93) : (3.28 \pm 0.24) : (33.01 \pm 3.02) : (58.57 \pm 2.63)$, что в пределах погрешности определения соответствует стехиометрическому $3.13 : 3.13 : 34.37 : 59.37 = 1 : 1 : 11 : 19$.

Теплоемкость $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ измерена методами релаксационной (2.11–34.5 К), адиабатической (23.79–346.12 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии (335–1865 К) (табл. S1). При расчетах теплоемкости использовали величину мольной массы 765.995 г/моль, вычисленную из атомных масс, рекомендованных в [24].

Измеренные различными методами значения теплоемкости согласовали, приняв за опорные величины данные адиабатической калориметрии. Полученная температурная зависимость $C_{p,m}(T)$ не имеет выраженных аномалий, которые могли бы свидетельствовать о протекании структурных фазовых превращений (рис. 1).

Поскольку кривая температурной зависимости теплоемкости имеет достаточно сложный вид, аппроксимация температурной зависимости теплоемкости выполнена в трех температурных диапазонах. В области экстраполяции к 0 ниже 2.9 К она описана уравнением:

$$C_{p,m}(T) = aT^3 + bT. \quad (1)$$

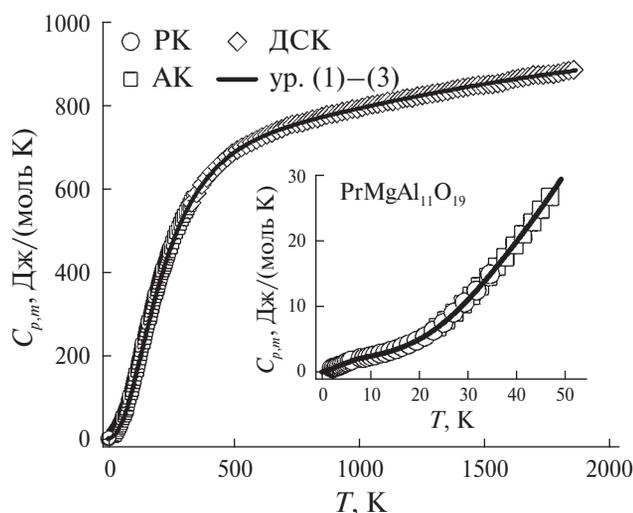


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

Участок кривой теплоемкости между 2.6 и 7.9 К аппроксимирован с использованием полинома вида:

$$C_{p,m}(T) = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + A_4T^4 + A_5T^5 + A_6T^6 + A_7T^7, \quad (2)$$

где A_0 – A_7 – коэффициенты полинома.

Выше 7.9 К температурная кривая теплоемкости описана с помощью линейной комбинации функций Эйнштейна [22, 23]:

$$C_{p,m}(T) = 3R\sum a_i[(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T} / (e^{\theta_i/T} - 1)^2], \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, a_i и θ_i – варьируемые параметры.

Значения коэффициентов уравнений (1)–(3) приведены в табл. S2.

Относительные отклонения экспериментальных значений теплоемкости от сглаживающей кривой ($\delta C_{p,m}$, %) не превысили 0.5% в интервале 300–1865 К, увеличиваясь до 2% при самых низких температурах.

Из литературы известно, что в области самых низких температур соединения празеодима претерпевают магнитный фазовый переход, но природа низкотемпературного магнитного состояния может быть различной: антиферромагнитное состояние [25], динамический спиновый лед [26], спиновое стекло и спиновая жидкость [27]. В настоящей работе в области самых низких температур наблюдали пологую аномалию теплоемкости с максимумом ~ 10 К (рис. 1, вставка). Для оценки энтропии и изменения энтальпии аномалии была определена разность теплоемкости $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и суммы теплоемкости изученного нами ранее диамагнитного $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [28] и расчетных значений теплоемкости аномалии Шоттки для уровня 50 cm^{-1} , полученных ранее для станната празеодима $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [29] (рис. 2). В результате этого в области температур ~ 23 К выделена пологая линзообразная аномалия теплоемкости, значения энтропии и энтальпии для которой составили $S_{\text{аном}} = 3.22 \text{ Дж}/(\text{моль К})$ и $\Delta H_{\text{аном}} = 26.3 \text{ Дж}/\text{моль}$.

Полученное значение энтропии удовлетворительно согласуется с величиной $3.1 \text{ Дж}/(\text{моль (Pr) К})$ для перехода $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в состояние динамического спинового льда [26], хотя теоретическое значение энтропии такого

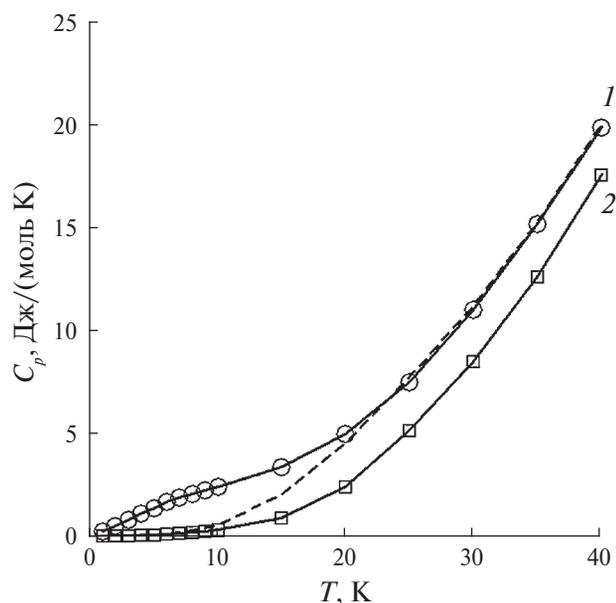


Рис. 2. Теплоемкость в области низкотемпературной аномалии: 1 – теплоемкость $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, 2 – теплоемкость $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ [27], штриховая линия – $C_p(\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}) + C_{\text{Sch}}$ (50 cm^{-1})

перехода имеет несколько большую величину: $S_{\text{mag}} = R[\ln 2 - 0.5 \ln(3/2)] = 4.1 \text{ Дж}/(\text{моль}(\text{Pr}) \text{ К})$.

Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные величины термодинамических функций (энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса) в области температур 2–1865 К приведены в табл. 1.

Данные по теплоемкости $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, полученные методом ДСК, были аппроксимированы с использованием уравнения Майера–Келли [30], которое обычно применяется для описания теплоемкости в области высоких температур:

$$C_p(335-1865 \text{ К}) = 723.65 + 0.0892941T - 20994200/T^2 (R^2 = 0.9998). \quad (4)$$

Для оценки применимости правила Неймана–Коппа [17] к описанию теплоемкости $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в области высоких температур проанализированы два соотношения:

$$C_p(\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}) = 0.5C_p(\text{Pr}_2\text{O}_3) + C_p(\text{MgO}) + 5.5C_p(\text{Al}_2\text{O}_3), \quad (5)$$

Таблица 1. Стандартные термодинамические функции $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

$T, \text{ К}$	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0 \text{ К}),$ Дж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(0 \text{ К}),$ Дж/(моль К)	$\Phi^\circ(T),$ Дж/(моль К)
2	0.4942	0.4790	0.4739	0.2344
3	0.7942	1.120	0.7297	0.3564
4	1.088	2.063	0.9990	0.4832
5	1.370	3.292	1.272	0.6136
6	1.649	4.803	1.547	0.7462
7	1.896	6.580	1.820	0.8802
8	2.082	8.574	2.086	1.014
9	2.239	10.73	2.341	1.148
10	2.390	13.05	2.584	1.279
15	3.367	27.24	3.721	1.906
20	4.974	47.76	4.892	2.503
25	7.502	78.53	6.254	3.113
30	11.00	124.4	7.918	3.771
35	15.21	189.7	9.923	4.502
40	19.87	277.3	12.25	5.322
45	24.89	389.0	14.88	6.236
50	30.32	526.9	17.78	7.243
60	42.99	891.1	24.39	9.535
70	58.69	1397	32.15	12.20
80	77.36	2075	41.18	15.24
90	98.38	2952	51.48	18.68
100	121.0	4048	63.01	22.53
110	144.8	5376	75.65	26.78
120	169.1	6945	89.29	31.41
130	193.7	8759	103.8	36.42

Таблица 1. Окончание

T, K	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(0 K),$ Дж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(0 K),$ Дж/(моль К)	$\Phi^\circ(T),$ Дж/(моль К)
140	218.4	10820	119.1	41.77
150	243.0	13130	135.0	47.45
160	267.2	15680	151.4	53.43
170	291.0	18470	168.3	59.69
180	314.2	21500	185.6	66.21
190	336.7	24750	203.2	72.95
200	358.5	28230	221.1	79.91
210	379.4	31920	239.0	87.06
220	399.4	35810	257.2	94.38
230	418.6	39900	275.3	101.8
240	436.8	44180	293.5	109.5
250	454.2	48640	311.7	117.2
260	470.6	53260	329.9	125.0
270	486.3	58050	347.9	132.9
280	501.0	62980	365.9	140.9
290	515.0	68070	383.7	149.0
298.15	525.87 ± 0.27^a	72308 ± 30^a	398.14 ± 0.15^a	155.62 ± 0.05^a
300	528.3	73280	400.3	156.1
310	540.8	78630	418.9	165.3
320	552.6	84100	436.3	173.5
330	563.7	89680	453.5	181.7
340	574.3	95370	470.4	189.9
350	584.2	101200	487.2	198.2
400	626.5	131500	568.1	239.4
500	683.6	197200	714.6	320.2
600	719.1	267500	842.6	396.8
700	743.2	340700	955.4	468.7
800	761.6	415900	1056	535.9
900	777.0	492900	1146	598.8
1000	790.9	571300	1229	657.8
1100	803.9	651100	1305	713.2
1200	816.2	732100	1376	765.5
1300	827.9	814300	1441	815.0
1400	839.0	897600	1503	862.0
1500	849.4	982000	1561	906.7
1600	859.1	1067500	1616	949.3
1700	868.2	1153800	1669	990.1
1800	876.6	1241100	1719	1029
1865	881.7	1298200	1750	1054

Примечание. Курсивом выделены значения теплоемкости, полученные в результате экстраполяции уравнения (1) к абсолютному нулю; ^a значение соответствует стандартному отклонению.

$$C_p(\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}) = 0.5C_p(\text{Pr}_2\text{O}_3) + C_p(\text{MgAl}_2\text{O}_4) + 4.5C_p(\text{Al}_2\text{O}_3). \quad (6)$$

В результате установлено, что значения теплоемкости, рассчитанные по соотношениям (5)

и (6), согласуются с полученными в настоящей работе данными в пределах 2.5% (рис. 3). Значения теплоемкости оксидов празеодима, магния и алюминия, а также алюмомагниевого шпинели заимствованы из работ [32–34].

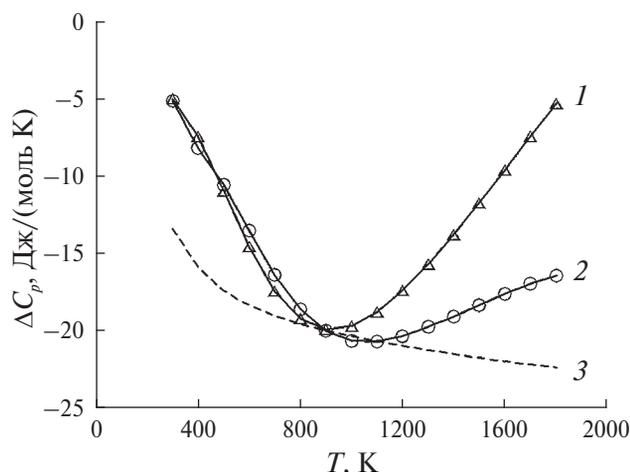


Рис. 3. Разность теплоемкостей $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, определенных в настоящей работе и рассчитанных по правилу Неймана–Коппа: 1 – по соотношению (5) (Δ), 2 – по соотношению (6) (\circ). Штриховая линия 3 соответствует разности в 2.5%

Магнитные свойства в области аномалии теплоемкости

Для измерений динамической магнитной восприимчивости использовали тот же образец $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, что и для изучения теплоемкости. Измерения образца в нулевом внешнем магнитном поле показали, что зависимости динамической магнитной восприимчивости от температуры имеют вид, характерный для парамагнетиков, во всем диапазоне температур 2–300 К (рис. S5).

Магнитные аномалии на действительных компонентах динамической магнитной вос-

приимчивости (χ') при всех значениях частот и амплитуд модуляции переменного магнитного поля отсутствуют как в нулевом внешнем магнитном поле, так и в поле напряженностью 1000 Э. В то же время на температурных зависимостях мнимых компонент динамической магнитной восприимчивости (χ'') при частотах переменного магнитного поля 500–2100 Гц обнаруживается отчетливый сигнал при температурах 7–8 К (рис. 4, S6–S9).

Положение максимума на температурной зависимости χ'' при увеличении частоты переменного магнитного поля смещается в область более высоких температур (рис. 4, 5). Изменение амплитуды модуляции с 1 на 10 Э, как и приложение внешнего магнитного поля напряженностью 1000 Э, не оказывает существенного влияния на вид зависимостей χ'' (рис. S7, S8).

Следует отметить, что величина χ'' при 8 К более чем в 50 раз меньше сигнала χ' при той же температуре (рис. 4). При этом положение сигнала на χ'' точно совпадает с максимумом на аномалии теплоемкости (рис. 2).

Неудовлетворительные соотношения сигнал/шум на температурных зависимостях χ' при частоте 100 Гц (рис. S5) и температурных зависимостях χ'' при частотах <500 и >2500 Гц могут быть обусловлены возможностями используемого оборудования на низких частотах модуляции магнитного поля (100 Гц) или иными факторами, способными приводить к локальному

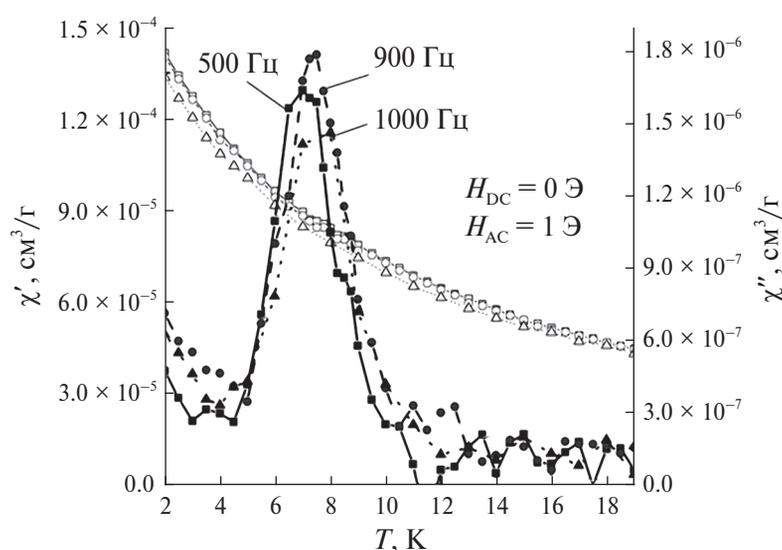


Рис. 4. Температурные зависимости действительной (χ' , пустые символы) и мнимой (χ'' , заполненные символы) частей динамической магнитной восприимчивости образца $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в нулевом магнитном поле при различных частотах. Амплитуда переменного магнитного поля 1 Э

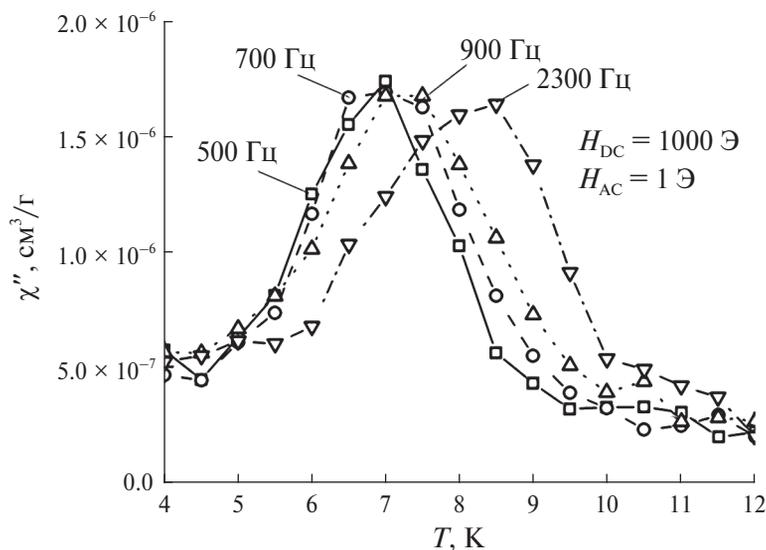


Рис. 5. Температурные зависимости мнимой компоненты динамической магнитной восприимчивости образца $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в магнитном поле 1000 Э при различных частотах. Амплитуда переменного магнитного поля 1 Э

разогреву образца при высоких частотах и амплитудах переменного магнитного поля.

Изменение положения максимума на температурных зависимостях χ'' при изменении частоты переменного магнитного поля (рис. 4, 5, S8, S9) может быть рассмотрено как признак спин-стекольного поведения, однако отсутствие влияния напряженности внешнего магнитного поля на положение максимума (рис. S8) не позволяет подтвердить это предположение. Сам факт наличия максимума на $\chi''(T)$ указывает на медленную релаксацию намагниченности в $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, однако соотношение χ'/χ'' не позволяет говорить о медленной магнитной релаксации всех парамагнитных центров, содержащихся в исследуемом образце.

Выполненные исследования магнитных свойств не дали однозначного ответа на природу аномалии теплоемкости и магнитного состояния $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в области самых низких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения теплоемкости гексаалюмината магния-празеодима со структурой магнетоплюмбита тремя калориметрическими методами впервые получена согласованная температурная зависимость $C_p(T)$, на основании которой рассчитаны термодинамические функции $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ в интервале температур 2–1865 К. Исследование магнитных свойств с использованием метода динамической магнитной восприимчивости подтвердило наличие сигнала на тем-

пературной зависимости мнимой компоненты магнитной восприимчивости $\chi''(T)$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00051).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X24100072>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu H., Wang C.-A., Zhang C. // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 16273. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.064>
2. Gadow R., Lischka M. // *Surf. Coat. Technol.* 2002. V. 151–152. P. 392. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01642-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01642-5)
3. Bansal N.P., Zhu D. 2008. V. 202. P. 2698. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.048>
4. Zhang Y., Wang Y., Jarligo M.O. et al. // *Opt. Lasers Eng.* 2008. V. 46. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2008.04.001>
5. Friedrich C., Gadow R., Schirmer T.J. // *Therm. Spray Technol.* 2001. V. 10. P. 592. <https://doi.org/10.1361/105996301770349105>
6. Liu Z.-G., Ouyang J.-H., Zhou Y. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 472. P. 319. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.042>

7. Iyi N., Takekawa S., Kimura S. // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 83. P. 8.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90048-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90048-0)
8. Lee K.N. Protective Coatings for Gas Turbines, *The Gas Turbine Handbook, Section 4.4.2*, U.S. Department of Energy, NETL, 2006, p. 431.
9. Wang Y.-H., Ouyang J.-H., Liu Zh.-G. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 485. P. 734.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.068>
10. Chen X., Gu L., Zou B. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 206. P. 2265.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.076>
11. Cao X.Q., Zhang Y.F., Zhang J.F. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. P. 1979.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.023>
12. Halvarsson M., Langer V., Vuorinen S. // *Surf. Coat. Technol.* 1995. V. 76–77. P. 358.
[https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02558-8](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02558-8)
13. Doležal V., Nádherný L., Rubešová K. et al. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 11233.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.162>
14. Lefebvre D., Thery J., Vivien D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1986. V. 69. P. 289.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07380.x>
15. Kahn A., Lejus A.M., Madsac M. et al. // *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52. P. 6864.
<https://doi.org/10.1063/1.328680>
16. Lu X., Yuan J., Xu M. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 28892.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.050>
17. Lu H., Wang C.-A., Zhang C., Tong S. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. P. 1297.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.030>
18. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 497. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
19. Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 12822.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052>
20. Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 11. С. 1607.
21. Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 1. С. 102.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20010145>
22. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // *Calphad.* 2018. V. 16. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
23. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // *J. Chem. Eng. Data.* 2013. V. 58. P. 2083.
<https://doi.org/10.1021/jc400316m>
24. Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2022. V. 94. P. 573.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
25. Colwelland J.H., Magnum B.W. // *J. Appl. Phys.* 1967. V. 38. P. 1468.
26. Zhou H.D., Wiebe C.R., Janik J.A. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. P. 227204.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.227204>
27. Greedan J.E. // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 408–412. P. 444.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.084>
28. Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2024. Т. 69. № 6. (в печати)
29. Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Рюмин М.А. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 12. С. 1668. *al.*
30. Maier C.G., Kelley K.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
31. Gruber G.B., Justice B.H., Westrum E.F., Zandi B. // *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. P. 457.
<https://doi.org/10.1006/jcht.2001.0860>
32. Chase M.W. Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables. *Am. Chem. Soc.*, 1998.
33. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995.
34. Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S. et al. // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1982. V. 87. P. 159.

HEAT CAPACITY AND MAGNETIC PROPERTIES OF PrMgAl₁₁O₁₉

P. G. Gagarin^{a,*}, A. V. Guskov^a, V. N. Guskov^a, A. V. Khoroshilov^a, N. N. Efimov^a, K. S. Gavrichev^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: gagarin@igic.ras.ru

Isobaric heat capacity of magnesium-praseodymium hexaaluminate PrMgAl₁₁O₁₉ with magnetoplumbite structure was measured by three calorimetric methods in the temperature range 2–1865 K. Heat capacity values were docked and smoothed to calculate thermodynamic functions (entropy, enthalpy change and derived Gibbs energy) in the mentioned temperature region. A gentle anomaly of heat capacity with a maximum of about 8 K was found, its entropy and enthalpy were calculated. Magnetic properties of PrMgAl₁₁O₁₉ have been studied using the method of dynamic magnetic susceptibility in the temperature range 2–300 K. Based on the results of measurements of magnetic properties, an anomaly was found on the imaginary component of dynamic magnetic susceptibility, the temperature range of which is consistent with the area of the anomaly of heat capacity.

Keywords: hexaaluminates, praseodymium, heat capacity, thermodynamics, dynamic magnetic susceptibility