

ФИЗИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА M -EuTaO₄

© 2020 г. П. Г. Гагарин^а, А. В. Гуськов^а, В. Н. Гуськов^{а, *}, Л. Х. Балдаев^б, Е. Г. Сазонов^б,
А. В. Тюрин^а, М. А. Рюмин^а, К. С. Гавричев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бООО “Технологические системы защитных покрытий”, ул. Южная, 9А, Москва, 108851 Россия

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

Поступила в редакцию 22.07.2020 г.

После доработки 27.07.2020 г.

Принята к публикации 31.07.2020 г.

Моноклинный M -ортотанталат европия синтезирован обратным осаждением с конечным отжигом при 1673 К. Образец исследован с использованием рентгенофазового и химического анализа, морфология — с помощью электронной микроскопии. Методом адиабатической калориметрии определена температурная зависимость молярной теплоемкости M -EuTaO₄ в интервале 8–350 К и рассчитаны термодинамические функции: энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса. Установлен общий вид вклада в теплоемкость аномалии Шоттки.

Ключевые слова: ортотанталат европия, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044457X2012003X

ВВЕДЕНИЕ

Танталаты редкоземельных элементов (РЗЭ, RE) известны как высокотемпературные оксиды высокой плотности [1, 2] и высокой химической и электрохимической стабильности [3, 4]. Эти вещества представляют интерес благодаря ионной проводимости [5, 6], люминесцентным и оптическим свойствам [7–10], а также как сцинтилляционные материалы [11–13]. Особое внимание уделяется этим веществам как перспективным материалам или компонентам для термобарьерных или защитных покрытий авиадвигателей и газотурбинных установок [14–18]. В системах RE₂O₃–Ta₂O₅ образуется несколько двойных оксидов [1, 2], наиболее изученными из которых являются ортотанталаты состава RE₂TaO₄ [19–21]. Ортотанталаты РЗЭ с большим атомным радиусом (лантана, церия и празеодима) кристаллизуются в орторомбической сингонии $Pbca$ [22], а остальных РЗЭ, включая иттрий, — в моноклинной [1, 2]. Известны две моноклинные модификации ортотанталатов РЗЭ: M ($I2/a$, $Z = 4$) и M' ($P2/a$, $Z = 2$), различающиеся удвоением кристаллической решетки вдоль параметра b . При уменьшении атомного радиуса катиона за счет лантаноидного сжатия (и увеличении его атомной массы) устойчивость M -модификации понижается, а M' -формы увеличивается, и ортотанталаты иттербия и лютеция существуют только в M' -модификации [23, 24], тогда как для NdTaO₄ известен лишь M -тип структуры [25, 26]. Особенностью этих двух моноклинных фаз состава RE₂TaO₄ в ряду Sm...Tm (а также иттрий [27, 28]) является необратимое превращение $M' \rightarrow M$ при нагревании, и, таким образом, для

перечисленных РЗЭ наиболее устойчивой модификацией следует считать M -фазу. Необходимо отметить, что существует температурный интервал, в котором обе моноклинные модификации могут существовать одновременно [28, 29]. При низкотемпературной кристаллизации (~1273 К) тонких пленок этих соединений на оксиде алюминия могут возникать и другие фазы [30], поэтому для получения чистого M -типа следует внимательно относиться к термической обработке синтезированных соединений. Это особенно касается керамического способа синтеза, когда недостаточно высокие температуры (<1500 К) приводят к неполному образованию M -формы и образованию метастабильных фаз типа T [31]. При нагревании ортотанталатов до температур 1600–1700 К происходит повышение симметрии кристаллической структуры с обратимым превращением в тетрагональную модификацию T ($I4_1/a$, $Z = 4$) [32]. Поскольку синтез, термическая обработка и практическое применение материалов на основе ортотанталатов как в виде объемных деталей, так и в виде покрытий или тонких пленок при высоких температурах неизбежно связаны с контактами с другими материалами, а также с активными средами, актуальной проблемой является анализ “живучести” этих материалов. Экспериментальное проведение таких оценок является сложной и дорогостоящей задачей, существенно упростить выполнение которой можно при помощи термодинамического моделирования, результатом которого является определение конечного равновесного состояния физико-химической системы с участием ортотанталатов, позволяющее избе-

жать кинетических осложнений. Для проведения такого моделирования необходимы достоверные термодинамические функции участвующих в процессе веществ, определенные на экспериментальной основе, так как используемые оценки по имеющимся полуэмпирическим моделям для двойных оксидов часто дают недостаточно точный результат [33].

Целью настоящей работы является измерение низкотемпературной теплоемкости ортотантала европия в диапазоне 8–350 К, расчет термодинамических функций: энтропии, приращения энтальпии, приведенной энергии Гиббса и оценка вида вклада аномалии Шоттки в теплоемкость $M\text{-EuTaO}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ортотанталат европия получали методом обратного осаждения водным раствором аммиака (NH_4OH , 25–28 мас. %, А.С.С., ООО “Химмед”) из водно-спиртового раствора хлорида тантала(V) (99.99%) и секвиоксида европия (99.99%) производства ООО “Ланхит”, предварительно растворенного в соляной кислоте (35–38 мас. %, “ос. ч. 20–4”, ООО “Химмед”), с последующим обезвоживанием и ступенчатым отжигом полученного осадка (максимальная температура отжига 1673 К, 4 ч). Подробное описание синтеза приведено в работах [25, 26]. Идентификацию образца проводили с помощью рентгеновской дифракции на порошке (дифрактометр Bruker D8 Advance, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, диапазон углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$). Определение химического состава осуществляли с использованием оптического эмиссионного спектрометра Agilent 725 с индукционно-связанной плазмой. Морфологию полученного образца изучали посредством электронного микроскопа (Cross Beam Zeiss NVision 40 electron microscope (SEM)). Измерения теплоемкости проводили методом адиабатической калориметрии на автоматическом низкотемпературном калориметре БКТ-3 АОЗТ “Термис”, как и последующие расчеты, в соответствии с приведенными в [34] методиками. Молекулярную массу ортотантала европия 396.90948 г/моль рассчитывали по рекомендованным в [35] значениям атомных масс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения калориметрических исследований был получен образец $M\text{-EuTaO}_4$. По данным рентгенофазового анализа (рис. S1), образец посторонних фаз не содержал и характеризовался параметрами $a = 5.430(5)$, $b = 11.101(6)$, $c = 5.084(4) \text{ \AA}$, $\beta = 95.62(2)^\circ$, которые находились в пределах значений, приведенных в работах [1, 2, 7, 14, 15, 20]. Поскольку размерный фактор вещества может влиять на величины теплоемкости и других термодинамических свойств [например,

36], изучение морфологии образца является необходимым этапом предварительных исследований. По данным электронной микроскопии, образец ортотантала европия (рис. S2) нормально закристаллизован и не является наноразмерным (размер частиц $> 100 \text{ нм}$), что также подтверждено расчетами по Шереру областей когерентного рассеяния. Определение химического состава ортотантала европия показало, что атомное соотношение металлов $\text{Eu} : \text{Ta}$ составляет 50.15 : 49.85 (± 0.20), и образец в пределах погрешностей химического анализа является стехиометрическим. Приведенные отклонения в составе не могут внести значительных погрешностей в величины молярной теплоемкости (S3).

Измерения молярной теплоемкости проводили на образце массой $3.41087 \pm 0.00005 \text{ г}$ в 142 точках и диапазоне температур 8.78–346.40 К (табл. S1, рис. 1a).

Как видно из рис. 1a, аномалии, связанные со структурными превращениями в изученной температурной области, отсутствуют. Результаты адиабатических измерений молярной теплоемкости удовлетворительно сглажены с помощью уравнения:

$$C_p = \sum a_i \ln(T/400)^i. \quad (1)$$

По сглаженным значениям теплоемкости рассчитаны энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса без учета вкладов низкотемпературного участка 0–8 К (табл. 1). Коэффициенты аппроксимирующего уравнения приведены в табл. S2.

Низкотемпературный участок 0–8 К характеризуется наличием аномалий, в том числе магнитных превращений, наблюдаемых обычно у соединений лантаноидов в диапазоне 0–5 К [37]. Магнитные переходы могут дать заметный вклад в абсолютную энтропию, которая для перехода антиферромагнетик–парамагнетик составляет $R \ln 2 = 5.76 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, однако реальная величина этого вклада требует экспериментального подтверждения, возможностями которого мы не располагаем. Помимо магнитных переходов особенностью соединений лантаноидов является взаимодействие электронов незаполненной $4f$ -оболочки с электрическим полем кристаллической решетки, приводящее к существенному повышению теплоемкости. Это явление принято называть аномалией Шоттки [38–40]. Таким образом, наблюдаемая теплоемкость соединений лантаноидов складывается из решеточной C_{lat} и электронной составляющей C_{el} , которая, в свою очередь, распадается на вклады магнитных переходов C_{mag} и вклад аномалии Шоттки C_{Sch} :

$$C_p = C_{\text{lat}} + C_{\text{el}} = C_{\text{lat}} + C_{\text{mag}} + C_{\text{Sch}} \quad (2)$$

при отсутствии других вкладов, например, за счет структурных превращений. К сожалению, выделить решеточную составляющую из экспериментальной теплоемкости $M\text{-EuTaO}_4$ затруднительно, поэтому в настоящей работе выполнено сравнение

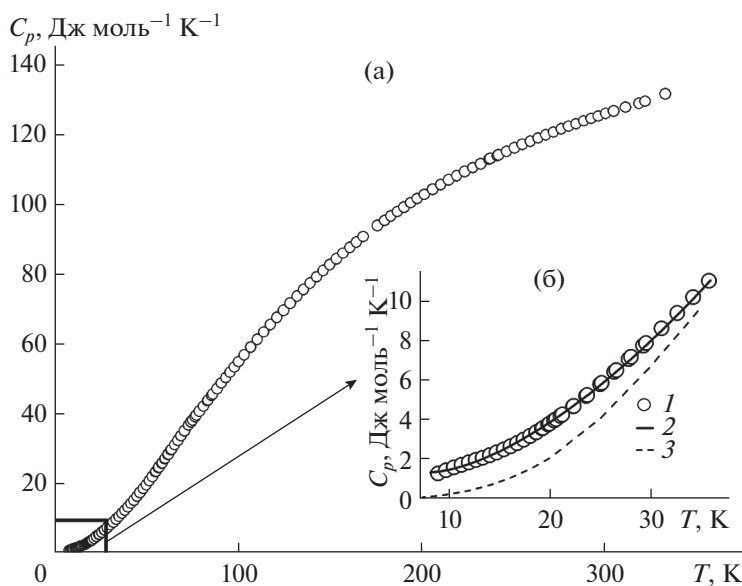


Рис. 1. Экспериментальная зависимость молярной теплоемкости $M\text{-EuTaO}_4$: а – область 8–350 К, б – интервал 8–40 К: 1 – экспериментальные точки, 2 – аппроксимация теплоемкости уравнением (1), 3 – решеточная теплоемкость $M\text{-GdTaO}_4$ [29].

с решеточной теплоемкостью ортотанталата гадолиния, оцененной в [29]. Температурные зависимости экспериментальной $M\text{-EuTaO}_4$ и решеточной теплоемкости $M\text{-GdTaO}_4$ приведены на рис. 1б. Как видно из рисунка, кривая теплоемкости $M\text{-EuTaO}_4$ (кривая 1) располагается заметно выше кривой решеточной теплоемкости ортотанталата гадолиния (кривая 3). Так как эти два соединения изоструктурны, величины решеточных теплоемкостей могут различаться только лишь за счет изменения атомной массы лантаноида, которое, впрочем, компенсируется изменением ионного радиуса. Таким образом, оценить избыточную теплоемкость можно с использованием разности:

$$\Delta C_p = C_p(M\text{-EuTaO}_4) - C_p(M\text{-GdTaO}_4). \quad (3)$$

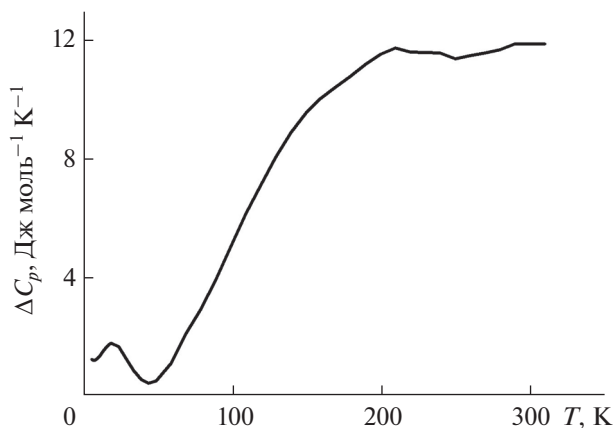


Рис. 2. Разность $\Delta C_p = C_p(M\text{-EuTaO}_4) - C_p(M\text{-GdTaO}_4)$.

Полученная разность приведена на рис. 2 и характеризует общий вид вклада аномалии Шоттки в молярную теплоемкость ортотанталата европия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молярная теплоемкость моноклинного M -ортотанталата европия измерена методом адиабатической калориметрии в интервале 8–350 К и рассчитаны термодинамические функции: энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса без учета температурного участка 0–8 К. Полученные значения функций при 298.15 К составили: $C_p(298.15 \text{ К}) = 125.8 \pm 0.6 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, $S^\circ(298.15 \text{ К}) - S^\circ(8 \text{ К}) = 136.0 \pm 0.8 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(8 \text{ К}) = 21690 \pm 100 \text{ Дж моль}^{-1}$ и $\Phi^\circ(T) = S^\circ(298.15 \text{ К}) - S^\circ(8 \text{ К}) - [H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(8 \text{ К})]/T = 65.10 \pm 0.65 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Определен вид температурной зависимости вклада аномалии Шоттки. Полученные результаты могут быть использованы для термодинамического моделирования фазовых равновесий в сложных системах с участием ортотанталата европия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00025) с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Дифрактограмма $M\text{-EuTaO}_4$.

Рис. S2. Морфология образца $M\text{-EuTaO}_4$.

Таблица 1. Стандартные термодинамические функции $M\text{-EuTaO}_4$: молярные теплоемкость, энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса $\Phi^\circ(T) = S^\circ(T) - S^\circ(8\text{ K}) - [H^\circ(T) - H^\circ(8\text{ K})]/T$, М.м. = 396.90948 г/моль, $P = 101.3\text{ кПа}$

$T, \text{ K}$	$C_{p,m}^\circ(T)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$S^\circ(T) - S^\circ(8\text{ K})$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$H^\circ(T) - H^\circ(8\text{ K})$, Дж моль ⁻¹	$\Phi^\circ(T)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
8	1.357	0	0	0
9	1.413	0.163	1.385	0.211
10	1.508	0.317	2.846	0.396
12	1.797	0.616	6.136	0.710
14	2.197	0.922	10.12	0.978
16	2.688	1.247	14.99	1.218
18	3.258	1.596	20.93	1.442
20	3.896	1.972	28.07	1.657
25	5.755	3.034	52.06	2.186
30	7.958	4.273	86.20	2.731
35	10.49	5.685	132.2	3.309
40	13.32	7.267	191.6	3.930
45	16.42	9.013	265.8	4.598
50	19.75	10.91	356.2	5.315
55	23.25	12.96	463.7	6.080
60	26.86	15.14	588.9	6.895
65	30.52	17.43	732.4	7.756
70	34.19	19.83	894.2	8.661
75	37.81	22.31	1074	9.610
80	41.37	24.86	1272	10.60
85	44.84	27.48	1488	11.62
90	48.23	30.14	1720	12.67
95	51.52	32.83	1967	13.76
100	54.72	35.56	2235	14.87
110	60.89	41.06	2814	17.17
120	66.78	46.62	3452	19.54
130	72.41	52.18	4148	21.98
140	77.75	57.75	4899	24.46
150	82.75	63.28	5702	26.99
160	87.37	68.77	6553	29.54
170	91.61	74.20	7448	32.12
180	95.49	79.55	8384	34.70
190	99.08	84.81	9357	37.30
200	102.4	89.98	10360	39.90
210	105.6	95.05	11400	42.49
220	108.5	100.0	12480	45.08
230	111.2	104.9	13570	47.65
240	113.8	109.7	14700	50.21
250	116.1	114.4	15850	52.75
260	118.3	119.0	17020	55.29
270	120.4	123.5	18220	57.80
280	122.4	127.9	19430	60.28
290	124.4	132.2	20660	62.75
298.15	125.8 ± 0.6	135.8 ± 0.8	21680 ± 100	64.85 ± 0.65
300	126.1	136.5	21920	65.21
310	127.7	140.7	23190	67.63
320	129.8	144.7	24470	70.03
330	131.2	148.7	25770	72.41
340	133.3	152.7	27090	74.77
350	133.6	156.6	28430	77.10

S3. Оценка влияния отклонения от стехиометрии образца M -EuTaO₄ на величину молярной теплоемкости.

Таблица S1. Экспериментальные результаты измерения молярной теплоемкости M -EuTaO₄. М.м. = = 396.90948 г/моль, m = 3.41087 г, P = 101.3 кПа.

Таблица S2. Коэффициенты аппроксимирующего уравнения (1) $C_p = \sum a_i \ln(T/400)_i$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
2. Рождественский Ф.А., Зуев М.Г., Фатеев А.А. Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1986. 168 с.
3. Osterloh F.E. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 35. <https://doi.org/10.1021/cm7024203>
4. Arakawa S., Shiotsu T., Hayashi S. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2005. V. 113. P. 317. <https://doi.org/10.2109/jcersj.113.317>
5. Haugrud R., Norby T. // Nat. Mater. 2006. V. 5. P. 193. <https://doi.org/10.1038/nmat1591>
6. Nyman M., Rodriguez M.A., Rohwer L.E.S. et al. // Chem. Mater. 2009. V. 21. P. 4731. <https://doi.org/10.1021/cm9020645>
7. Brixner L.H., Chen H. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. P. 2435. <https://doi.org/10.1149/1.2119609>
8. Rozhdestvenskii F.A., Zuev M.G. // J. Lumin. 1983. V. 28. P. 465. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(83\)90013-3](https://doi.org/10.1016/0022-2313(83)90013-3)
9. Siqueira K.P.F., Carmo A.P., Bell M.J.V. et al. // J. Lumin. 2016. V. 179. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.054>
10. Wang S., Jiang M., Gao L. et al. // Materials. 2016. V. 9. P. 55. <https://doi.org/10.3390/ma9010055>
11. Dou R., Zhang Q., Gao J. et al. // Crystals. 2018. V. 8. P. 55. <https://doi.org/10.3390/cryst8020055>
12. Voloshyna O., Gerasimov J., Siletskiy O. et al. // Optical Mater. 2017. V. 66. P. 332. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.02.037>
13. Nakauchi D., Koshimizu M., Okada G. et al. // Radiat. Meas. 2017. V. 106. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.03.033>
14. Wang J., Chong X.Y., Zhiu R. et al. // Scr. Mater. 2017. V. 126. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.08.019>
15. Chen L., Hu M., Wu P. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. P. 4809. <https://doi.org/10.1111/jace.16328>
16. Zhou Y., Gan G., Ge Z. et al. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 015204. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab669f>
17. Shian S., Sarin P., Gurak M. et al. // Acta Mater. 2014. V. 69. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.054>
18. Chen L., Song P., Feng J. // Scr. Mater. 2018. V. 152. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.03.042>
19. Портной К.И., Тимофеева Н.И., Салибеков С.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. С. 289.
20. Ma Z., Zheng J.Y., Wang S. et al. // Opt. Eng. 2018. V. 5. P. 017107. <https://doi.org/10.1117/1.OE.57.1.017107>
21. Siqueira K.P.F., Carvalho G.B., Dias A. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 9454. <https://doi.org/10.1039/c1dt10783f>
22. Forbes T.Z., Numan M., Rodriguez M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 2516. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.08.024>
23. Guskov V.N., Khoroshilov A.V., Ryumin M.A. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 5402. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.296>
24. Nikiforova G.E., Kondrat'eva O.N., Tyurin A.V. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 803. P. 1016. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.354>
25. Гуськов В.Н., Сазонов Е.Г., Тюрин А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. С. 874. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19080051>
26. Гуськов В.Н., Сазонов Е.Г., Хорошилов А.В. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. С. 959. <https://doi.org/10.1134/S0020168519090048>
27. Рюмин М.А., Сазонов Е.Г., Гуськов В.Н. и др. // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. С. 1223. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16110142>
28. Хорошилов А.В., Ашмарин А.А., Гуськов В.Н. и др. // Докл. РАН. 2019. Т. 484. С. 181. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524842181-183>
29. Рюмин М.А., Сазонов Е.Г., Гуськов В.Н. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. С. 737. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17070120>
30. Brunckova E., Kolev H., Kanuchova M. // Surf. Interface Anal. 2018. <https://doi.org/10.1002/sia.6583>
31. Siqueira K.P.F., Dias A. // Mater. Res. 2014. V. 17. P. 167. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000189>
32. Stubičan V.S. // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 55. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb15654.x>
33. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D. et al. // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
34. Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // Неорган. материалы. 2020. V. 56. P. 102. <https://doi.org/10.1134/S00201685200101148>
35. Wieser M.E. // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 2051. <https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
36. Ho J.C., Hamdeh H.H., Chen Y.Y. et al. // Phys. Re. V. B. 1995. V. 52. P. 10122. <https://doi.org/10.1103/physrevb.52.10122>
37. Besara T., Lundberg M.S., Sun J. et al. // Prog. Solid State Ch. 2014. V. 42. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.05.001>
38. Westrum E.F. // J. Therm. Anal. Calorim. 1985. V. 30. P. 1209. <https://doi.org/10.1007/bf01914288>
39. Chirico R.D., Westrum E.F. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 71. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90118-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90118-4)
40. Chirico R.D., Westrum E.F. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 311. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90143-3)