

ТЕРМОДИНАМИКА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 544.31.031

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ *M*-ОРТОТАНТАЛАТА  
ТЕРБИЯ И АНОМАЛИЯ ШОТТКИ

© 2020 г. К. С. Гавричев<sup>а</sup>, А. В. Тюрин<sup>а</sup>, В. Н. Гуськов<sup>а, \*</sup>, П. Г. Гагарин<sup>а</sup>,  
А. В. Гуськов<sup>а</sup>, М. А. Рюмин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 01.11.2019 г.

После доработки 15.11.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Методом адиабатической калориметрии измерена молярная теплоемкость *M*-ортотанталата тербия в области температур 18–346 К. По сглаженным значениям теплоемкости рассчитаны энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса. Проанализирован вклад аномалии Шоттки в теплоемкость соединений лантаноидов и способы его оценки.

**Ключевые слова:** ортотанталат тербия, теплоемкость, термодинамические функции

**DOI:** 10.31857/S0044457X20050086

ВВЕДЕНИЕ

Ортотанталаты редкоземельных элементов интересны с практической точки зрения благодаря высокой плотности, химической стойкости, отсутствию фазовых переходов в широкой области температур, а также функциональным свойствам, таким как ионная проводимость, люминесценция и др. [1–5]. В последнее время ортотанталаты рассматриваются как индивидуально, так и в качестве компонентов материалов для термобарьерных покрытий [6, 7]. Разработку термобарьерных покрытий для защиты поверхности лопастей турбин силовых установок с точки зрения живучести материалов наиболее рационально проводить, основываясь на термодинамическом моделировании высокотемпературных процессов, которые могут протекать на границах раздела защитных слоев при взаимодействии с газовой средой и возможными расплавами пылевых загрязнений, содержащихся в атмосфере [8]. Для проведения расчетов необходимы сведения по термодинамическим свойствам как материала покрытий, так и контактирующих веществ. Термодинамические свойства также необходимы для уточнения фазовых равновесий в таких тугоплавких оксидных системах, как цирконаты, гафнаты, танталаты и ниобаты редкоземельных элементов, диаграммы которых, как правило, известны достаточно схематично [1, 2]. Основой для расчета термодинамических функций, помимо энтальпий образования, является измерение молярной теплоемкости в широком температурном диапазоне. Особенностью температурных зависимостей теп-

лоемкостей соединений лантаноидов, за исключением диамагнитных ионов лантана и лютеция, является существование вклада в теплоемкость аномалии Шоттки – некооперативного перехода, вызванного расщеплением *f*-электронных уровней под действием электрического поля кристалла [9]. Оценка вида и величины вклада аномалии Шоттки представляет особый интерес.

Сведения об исследовании ортотанталата тербия в основном касались его люминесценции [4, 10, 11] и температуры плавления ~2253 К [2, 12], тогда как о термодинамических свойствах сведений не обнаружено. Ортотанталат тербия при низкой температуре может существовать в двух моноклинных модификациях: *M'* (пр. гр. *P2/a*, *Z* = 2) и *M* (пр. гр. *I2/a*, *Z* = 4), различающихся удвоением параметра *b* и числа формульных единиц элементарной ячейки соответственно. Устойчивость структур *M* и *M'* определяется ионным радиусом лантаноида. Так, ортотанталат неодима имеет единственную *M*-форму, в то время как ортотанталаты иттербия и лютеция устойчиво существуют в виде *M'*-модификации. Остальные ортотанталаты лантаноидов, включая тербий, могут существовать в виде двух форм. Особенностью теплового поведения соединений с общей формулой LnTaO<sub>4</sub> (Ln = Sm–Tm) является необратимое превращение *M'*-формы в *M*-форму при нагревании. Существует предположение [13], что превращение *M'* в *M* происходит через предшествующее образование высокотемпературной тетрагональной модификации *T* (пр. гр. *I4<sub>1</sub>/a*, *Z* = 4), однако, как было установлено в работах [14–16],

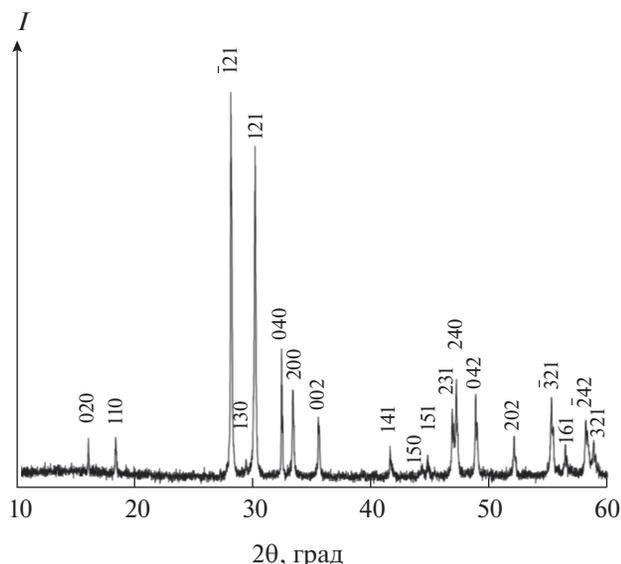


Рис. 1. Дифрактограмма образца  $M\text{-TbTaO}_4$ :  $a = 5.387(2)$ ,  $b = 11.023(3)$ ,  $c = 5.066(2)$  Å,  $\beta = 95.75(5)^\circ$ .

имеется температурный интервал ниже области существования  $T$ -фазы, в котором  $M'$ - и  $M$ -модификации могут существовать одновременно. Обратимое превращение ортотанталата тербия в высокотемпературную тетрагональную модификацию  $T$  происходит, по данным [17], около  $\sim 1700$  К. Фазовые превращения ортотанталатов  $M' \rightarrow M$ ,  $M' \rightarrow T$  и  $M \leftrightarrow T$  могут быть отнесены ко второму роду, так как они не сопровождаются тепловыми эффектами и скачкообразными изменениями параметров кристаллической решетки. Поскольку превращение  $M' \rightarrow M$  происходит необратимо и устойчивой формой ортотанталата тербия можно считать  $M$ -модификацию, при моделировании фазовых равновесий с участием  $\text{TbTaO}_4$  следует, по нашему мнению, опираться в первую очередь на термодинамические свойства  $M$ -ортотанталата тербия.

Целью настоящего исследования является определение молярной теплоемкости  $M$ -ортотанталата тербия в области от гелиевых температур до 346 К, расчет термодинамических функций в указанном температурном диапазоне, а также анализ возможностей оценки вклада аномалии Шоттки в величину измеренной теплоемкости.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ортотанталат тербия получали обратным осаждением гидроксидов тантала и тербия в водном растворе аммиака стехиометрического водно-спиртового раствора хлоридов тербия и тантала с последующим обезвоживанием и ступенчатым отжигом. Для приготовления исходного раствора использовали  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (99.99 мас. %, ООО “Лан-

хит”), предварительно растворенный в соляной кислоте (35–38 мас. %, ос. ч. 20-4, “Химмед”), и  $\text{TaCl}_5$  (99.99 мас. %, ООО “Ланхит”), растворенный в этаноле (95 об. %). Методика синтеза подробно описана в работах [18, 19] с тем отличием, что получение стехиометрической смеси хлоридных растворов проводили весовым способом, позволяющим увеличить точность соотношения металлов в конечном продукте. Окончательный отжиг полученного ортотанталата тербия осуществляли при температуре 1773 К. Дифракционные исследования фазового состава и кристаллической структуры порошка проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.5418$  Å, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение) в интервале углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ . Теплоемкость измеряли автоматическим низкотемпературным адиабатическим калориметром БКТ-3 (АОЗТ “Термис”) с помощью температурной шкалы ITS-90. Методика измерений и сглаживания экспериментальных данных ортонормированными полиномами описана в работе [20]. Масса образца составила  $2.93322 \pm 0.00005$  г. Молекулярную массу ортотанталата тербия (403.87083 г/моль) рассчитывали на основе рекомендаций [21]. Термический анализ выполняли с помощью установки синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter® фирмы Netzsch в атмосфере газообразного аргона высокой чистоты (99.9995%). Морфологию образцов наблюдали с помощью электронного микроскопа Cross Beam Zeiss N Vision 40. Химический состав определяли с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 725.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для калориметрических измерений был синтезирован образец  $M\text{-TbTaO}_4$  стехиометрического состава ( $\text{Tb} : \text{Ta} = 1 : (1 \pm 0.004)$ ). Дифрактограмма порошка  $\text{TbTaO}_4$  приведена на рис. 1, а его морфология – на рис. 2. Рассчитанные параметры кристаллической решетки составляют:  $a = 5.387(2)$ ,  $b = 11.023(3)$ ,  $c = 5.066(2)$  Å,  $\beta = 95.75(5)^\circ$ , посторонние рефлексы отсутствуют. Полученные значения параметров кристаллической решетки хорошо совпадают с данными [1, 4] для моноклинной модификации  $M$  (пр. гр.  $I2/a$ ,  $Z = 4$ ).

Экспериментальные измерения молярной теплоемкости были выполнены тремя сериями при 147 температурах в области 17.3–346.3 К (табл. 1), результаты приведены на рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости имеет обычный  $S$ -образный вид, видимые аномалии отсутствуют.

Сглаженные ортонормированными полиномами значения молярной теплоемкости  $M\text{-TbTaO}_4$  и

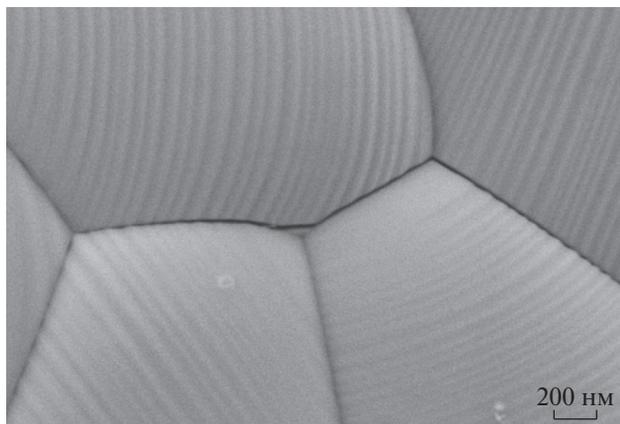


Рис. 2. Морфология образца *M*-TbTaO<sub>4</sub>.

рассчитанные термодинамические функции без учета фазовых превращений, протекающих ниже 18 К, приведены в табл. 2.

Учесть вклад магнитного превращения из антиферромагнитного в парамагнитное состояние в термодинамические свойства ортотанталата тербия ниже 18 К не представляется возможным из-за отсутствия экспериментальных данных. Однако понятно, что для значения изменения энтальпии при комнатных температурах этот вклад будет малозаметной величиной, тогда как для энтропии и приведенной энергии Гиббса вклад магнитного превращения может оказаться довольно существенным [18, 22–24]. Наличие магнитных переходов в области низких температур подтверждено для ортониобата, ортованадата и ортофосфата тербия [25–27].

#### Аномалия Шоттки

В теплоемкости ортотанталата тербия присутствует заметный вклад аномалии Шоттки, характерный для всех соединений лантаноидов с парамагнитными ионами (от Ce<sup>3+</sup> до Yb<sup>3+</sup>). Вклад аномалии Шоттки связан с термическим заселением *f*-электронных уровней, расщепленных под действием электрического поля кристалла (эффект Штарка). Этот процесс является некооперативным и происходит практически во всем диапазоне существования вещества. Исключением является теплоемкость соединений гадолиния, в которую вклад аномалии Шоттки фиксируется при очень низких температурах (ниже 25 К) [27]. Благодаря этой особенности теплоемкость парамагнитных соединений гадолиния выше 25 К ведет себя как теплоемкость диамагнитных лантаноидов. Вклад аномалии Шоттки может быть определен расчетом на основании спектроскопических данных по формуле [28]:

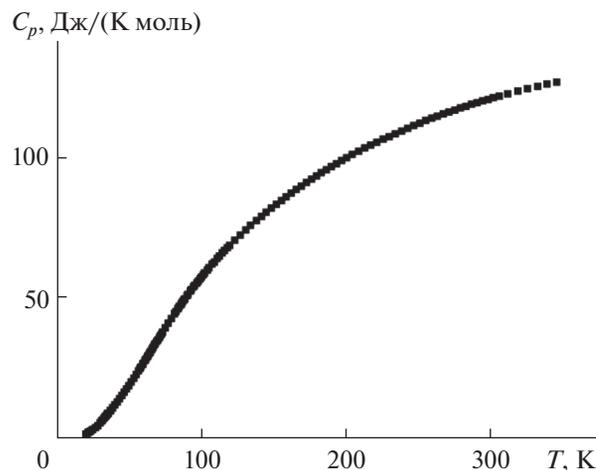


Рис. 3. Экспериментальная зависимость молярной теплоемкости *M*-TbTaO<sub>4</sub> от температуры. М.м. = 403.87083 г/моль, *p* = 101.3 кПа.

$$C_x/R = \frac{\sum_i \left( g_i (E_i/kT)^2 \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right)}{Q} - \left\{ \frac{\sum_i \left( g_i (E_i/kT) \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right)^2}{Q} \right\}, \quad (1)$$

где  $E_i$  – энергии Штарковских уровней с кратностью вырождения  $g_i$ ;  $T$ ,  $k$ ,  $R$  и  $Q$  – абсолютная температура, константа Больцмана, универсальная газовая постоянная и статистическая сумма ( $Q = \sum g_i \exp(-E_i/kT)$ ) соответственно. Индекс  $x$  представляет собой любой параметр, от которого зависят уровни энергии и кратность их вырождения (например, объем, магнитное или электрическое поле и т.д.). При выводе этого выражения по умолчанию предполагалось, что уровни энергии не зависят от температуры. Это допущение может быть единственным наибольшим источником ошибки при применении уравнения расчета теплоемкости Шоттки к соединениям лантаноидов, поскольку спектроскопически полученные энергетические уровни, используемые при расчете по формуле (1), определяют, как правило, вблизи 4 или 77 К, а аномальная теплоемкость рассчитывается в широком температурном диапазоне. Иной способ оценки аномального вклада Шоттки в широком интервале температур был предложен в работе [27], где измеренная теплоемкость соединений лантаноидов рассматривалась как сумма двух составляющих – решеточной и аномальной теплоемкости. Существенным условием применения способа Веструма является изоструктурность соединений, поэтому при изменении структуры у соединений, расположенных между диамагнит-

**Таблица 1.** Экспериментальные данные по измерению молярной теплоемкости  $TbTaO_4$ . М.м. = 403.87083 г/моль,  $p = 101.3$  кПа

$T, K$	$C_p, Дж/(K моль)$	$T, K$	$C_p, Дж/(K моль)$	$T, K$	$C_p, Дж/(K моль)$	$T, K$	$C_p, Дж/(K моль)$
Серия 1 – гелий		30.87	6.85	97.04	56.94	178.42	93.12
17.33	2.339	32.55	8.15	99.31	58.35	181.91	94.23
18.23	2.441	34.22	9.45	102.19	60.09	185.4	95.32
19.02	3.018	36.10	11.63	105.7	62.15	189.0	96.42
19.89	3.165	37.74	12.68	109.2	64.12	192.52	97.47
20.81	3.481	39.36	13.74	112.73	66.04	196.02	98.49
22.39	4.092	41.00	14.84	116.22	67.88	199.52	99.48
24.04	4.626	42.66	15.98	Серия 3 – азот		203.45	100.6
25.70	5.349	44.27	17.11	79.36	44.73	207.81	101.8
27.34	6.302	45.91	18.29	81.96	46.66	212.16	102.9
28.42	6.939	47.57	19.51	84.23	48.31	216.5	104.0
28.99	7.278	49.21	20.75	86.55	49.96	220.78	105.0
30.02	7.894	50.87	22.02	88.85	51.55	225.07	106.0
30.63	8.260	52.53	23.31	91.16	53.12	229.32	106.9
31.38	8.714	54.19	24.62	93.46	54.64	233.64	107.9
31.57	8.829	55.86	25.96	95.83	56.17	237.97	108.9
32.27	9.255	57.53	27.30	98.10	57.60	242.22	109.9
33.06	9.739	59.25	28.70	100.46	59.05	246.45	110.9
33.12	9.776	60.92	30.06	103.45	60.84	250.67	111.7
34.65	10.72	62.60	31.44	107.04	62.91	254.82	112.6
34.76	10.79	64.27	32.8	110.65	64.92	258.95	113.4
36.28	11.75	65.95	34.17	114.25	66.85	263.05	114.1
37.86	12.76	67.64	35.54	117.85	68.72	267.12	114.9
55.35	25.55	69.33	36.91	121.5	70.55	271.16	115.6
57.01	26.88	71.03	38.27	125.32	72.39	275.17	116.3
58.66	28.22	72.92	39.77	129.03	74.13	279.14	117.0
60.31	29.57	75.05	41.43	132.53	75.72	283.07	117.6
61.96	30.91	77.02	42.95	136.47	77.45	286.95	118.3
63.62	32.27	79.46	44.80	139.99	78.96	290.8	118.9
65.29	33.63	80.26	45.40	143.44	80.39	294.6	119.5
66.95	34.98	81.65	46.43	146.92	81.8	298.36	120.0
68.63	36.34	82.79	47.27	150.41	83.18	302.07	120.6
70.30	37.68	83.78	47.98	153.9	84.53	306.10	121.1
Серия 2 – гелий		85.01	48.87	157.39	85.84	312.19	122.0
32.71	9.524	85.97	49.55	160.89	87.12	319.24	122.9
34.49	10.62	88.17	51.08	164.38	88.37	326.06	123.8
25.85	2.95	90.39	52.60	167.9	89.61	332.95	124.6
27.52	4.25	92.60	54.08	171.39	90.80	339.58	125.4
29.20	5.55	94.82	55.52	174.92	91.98	346.27	126.1

**Таблица 2.** Молярная теплоемкость и термодинамические функции *M*-ТьТаО<sub>4</sub>. М.м. = 403.87083 г/моль, *p* = 101.3 кПа

<i>T</i> , К	$C_p^\circ$ , Дж/(К моль)	$S^\circ$ , Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$ , Дж/моль	$\Phi^\circ$ , Дж/(К моль)
18	2.446	0.8152	11.01	0.2038
20	3.182	1.110	16.62	0.2791
25	5.363	2.046	37.80	0.5338
30	7.950	3.247	70.94	0.8822
35	10.89	4.688	117.9	1.320
40	14.13	6.351	180.3	1.843
45	17.66	8.216	259.7	2.445
50	21.40	10.27	357.3	3.123
60	29.33	14.87	610.6	4.689
70	37.41	19.99	944.4	6.503
80	45.18	25.50	1358	8.531
90	52.35	31.24	1846	10.73
100	58.81	37.10	2402	13.08
110	64.59	42.98	3020	15.53
120	69.79	48.83	3692	18.06
130	74.53	54.60	4414	20.65
140	78.92	60.29	5181	23.28
150	83.00	65.87	5991	25.93
160	86.81	71.35	6841	28.60
170	90.37	76.72	7727	31.27
180	93.67	81.98	8647	33.95
190	96.74	87.13	9599	36.61
200	99.59	92.17	10580	39.27
210	102.3	97.09	11590	41.90
220	104.8	101.9	12630	44.50
230	107.2	106.6	13690	47.10
240	109.4	111.2	14770	49.69
250	111.6	115.7	15870	52.26
260	113.6	120.2	17000	54.77
270	115.4	124.5	18150	57.26
280	117.1	128.7	19310	59.74
290	118.8	132.8	20490	62.18
298.15	120.0 ± 0.1	136.2 ± 0.4	21460 ± 30	64.22 ± 0.29
300	120.3	136.9	21680	64.62
310	121.7	140.9	22890	67.02
320	123.0	144.8	24120	69.38
330	124.3	148.6	25350	71.73
340	125.4	152.3	26600	74.04
346	126.1	154.5	27360	75.40

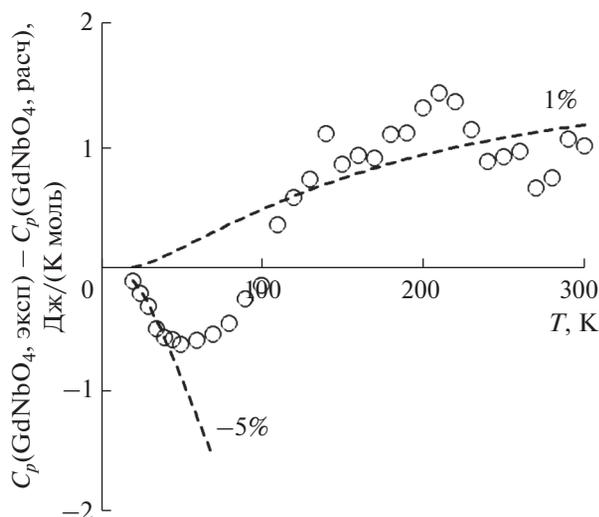


Рис. 4. Разность экспериментальной и расчетной (уравнение (4)) теплоемкости ортониобата гадолиния.

ными соединениями лантана и лютеция, предложено использовать промежуточные данные по теплоемкости соединений гадолиния, имеющего стабильную, наполовину заполненную  $f$ -оболочку. Решеточную теплоемкость предлагается рассчитывать исходя из известных температурных зависимостей теплоемкости диамагнитных соединений лантана и лютеция или пар лантан–гадолиний и гадолиний–лютеций. Например, для соединений “легких” лантаноидов:

$$C_p(\text{LnX, lat}) = (1 - f)C_p(\text{LaX}) + fC_p(\text{GdX}), \quad (2)$$

где Ln – лантаноид от Ce до Eu, X – анион,  $f$  – относительное изменение мольного объема  $f = [V_m(\text{LnX}) - V_m(\text{LaX})]/[V_m(\text{GdX}) - V_m(\text{LaX})]$ .

Отметим, что в работе [29] приведено иное уравнение для расчета относительного объема:

$$f = [V_m\{\text{Pr}(\text{OH})_3\} - V_m\{\text{La}(\text{OH})_3\}]/[V_m\{\text{La}(\text{OH})_3\}], \quad (3)$$

которое приводит к отрицательному значению относительного мольного объема  $f$ .

Для оценки достоверности получаемых по способу Веструма значений решеточной теплоемкости рассмотрим теплоемкость ортониобатов лантаноидов со структурой фергюсонита, изоструктурных ортоанталатам  $\text{LnTaO}_4$  (Ln = Sm–Tm) и претерпевающих, как и ортоанталаты, структурный фазовый переход фергюсонит–шеелит в области высоких температур. Для этого рассчитаем теплоемкость ортониобата гадолиния  $\text{GdNbO}_4$  при температуре 298 К с помощью данных по теплоемкостям  $\text{LaNbO}_4$  [30] и  $\text{LuNbO}_4$  [31] и объемам элементарной ячейки при комнатной температуре:  $\text{LaNbO}_4$  ( $332.88 \text{ \AA}^3$ ),  $\text{GdNbO}_4$  ( $303.29 \text{ \AA}^3$ ),

$\text{LuNbO}_4$  ( $284.30 \text{ \AA}^3$ ), взятым из работы [32], и сравним ее с экспериментально измеренной температурной зависимостью молярной теплоемкости ниобата гафния  $C_p(\text{GdNbO}_4)$  [33].

Для ортониобатов вследствие их изоструктурности можно использовать формулу, за основу которой принята модель Веструма:

$$C_p(\text{LnNbO}_4, \text{lat}) = (1 - f)C_p(\text{LaNbO}_4) + fC_p(\text{LuNbO}_4), \quad (4)$$

где  $f = [V_m(\text{LaNbO}_4) - V_m(\text{LuNbO}_4)]/[V_m(\text{LaNbO}_4) - V_m(\text{LuNbO}_4)]$ .

Для ортониобата гадолиния величина  $f$  при температуре 298 К равна:

$$\begin{aligned} f &= [V_m(\text{LaNbO}_4) - \\ &- V_m(\text{GdNbO}_4)]/[V_m(\text{LaNbO}_4) - V_m(\text{LuNbO}_4)] = \\ &= (332.88 - 303.29)/(332.88 - 284.3) = \\ &= 29.59/48.58 = 0.6091. \end{aligned}$$

В таком случае расчетная теплоемкость ортониобата гадолиния определяется как

$$\begin{aligned} C_p(\text{GdNbO}_4) &= (1 - 0.6091)C_p(\text{LaNbO}_4) + \\ &+ 0.6091C_p(\text{LuNbO}_4) = 0.3909 \times 120.20 + \\ &+ 0.6091 \times 115.41 = 117.28 \text{ Дж/(К моль)}. \end{aligned}$$

Отклонение от измеренной величины составляет  $117.28 - 118.30 = -1.02 \text{ Дж/(К моль)}$  ( $-0.86\%$ ).

Для сравнения расчетных и экспериментальных величин теплоемкости в области температур 20–300 К определена разность  $C_p(\text{GdNbO}_4)_{\text{эксп}} - C_p(\text{GdNbO}_4)_{\text{расч}}$ , которая показана на рис. 4.

Видно, что в области температур выше 100 К разность составляет  $\sim 1\%$ , что свидетельствует о применимости модели. Отклонение при более низких температурах может быть связано с различием в изменении параметров кристаллической решетки для соединений лантана, гадолиния и лютеция при понижении температуры. Отсутствие информации по термическому расширению в области низких температур не позволяет выполнить более точный расчет. Для высоких температур такая информация более доступна [32]. Для ортониобатов лантана и лютеция зависимости мольного объема от температуры в области 300–1200 К практически параллельны (рис. 5), что позволяет применить модель Веструма в этом температурном диапазоне. Расчет решеточной теплоемкости ортониобата тербия может быть выполнен по уравнению (4) с использованием величины мольного объема  $V_m(\text{TbNbO}_4) = 299.49 \text{ \AA}^3$ .

$$\begin{aligned} C_p(\text{TbNbO}_4, \text{lat}) &= \\ &= (1 - f)C_p(\text{LaNbO}_4) + fC_p(\text{LuNbO}_4), \end{aligned}$$

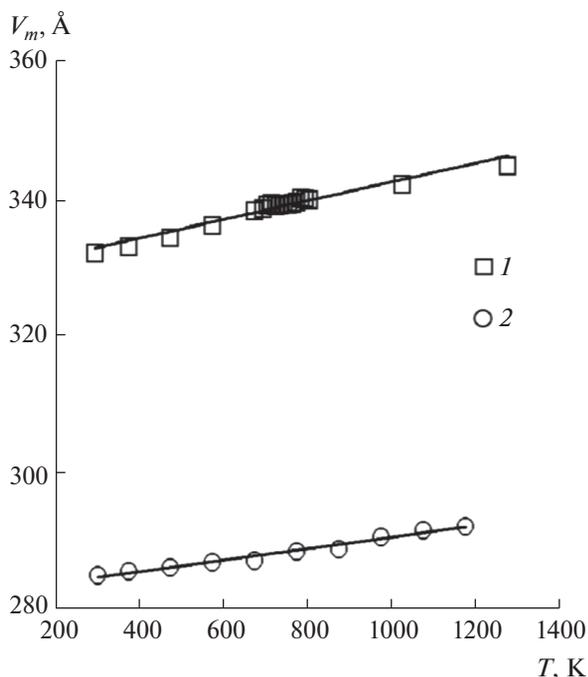


Рис. 5. Температурные зависимости мольного объема ортониобатов лантана (1) и лютеция (2) [31].

где  $x = [V_m(\text{LaNbO}_4) - V_m(\text{TbNbO}_4)]/[V_m(\text{LaNbO}_4) - V_m(\text{LuNbO}_4)] = (332.88 - 299.49)/(332.88 - 284.3) = 0.6873$ .

В этом случае теплоемкость ортониобата тербия при температуре 298.15 К составляет

$$C_p(\text{TbNbO}_4) = (1 - 0.6873)C_p(\text{LaNbO}_4) + 0.6873(C_p(\text{LuNbO}_4) = 0.3127 \times 121.9 + 0.6873 \times 115.41 = 116.91 \text{ Дж/(К моль)}).$$

Таким образом, при переходе от ортониобата гадолиния к ортониобату тербия происходит уменьшение теплоемкости на  $117.28 - 116.91 = 0.37 \text{ Дж/(К моль)}$  (0.32%).

Для ортотанталата тербия оценка аномальной теплоемкости Шоттки по методу Веструма невозможна, поскольку структура  $\text{TbTaO}_4$  отличается от структуры как  $\text{LaTaO}_4$ , так и  $\text{LuTaO}_4$ . В связи с этим представляется целесообразным выполнить расчеты, предположив, что относительные изменения в решеточной теплоемкости при переходе от  $\text{GdNbO}_4$  к  $\text{TbNbO}_4$  и от  $\text{GdTaO}_4$  к  $\text{TbTaO}_4$  одинаковы.

Как было показано выше, разность решеточной теплоемкости ортониобатов гадолиния и тербия составляет 0.32%. Если предположить, что эта зависимость соблюдается и для ортотанталатов, то решеточная теплоемкость  $\text{TbTaO}_4$  составляет 0.996845 от теплоемкости  $\text{GdTaO}_4$ . Вид температурной зависимости аномальной теплоемкости

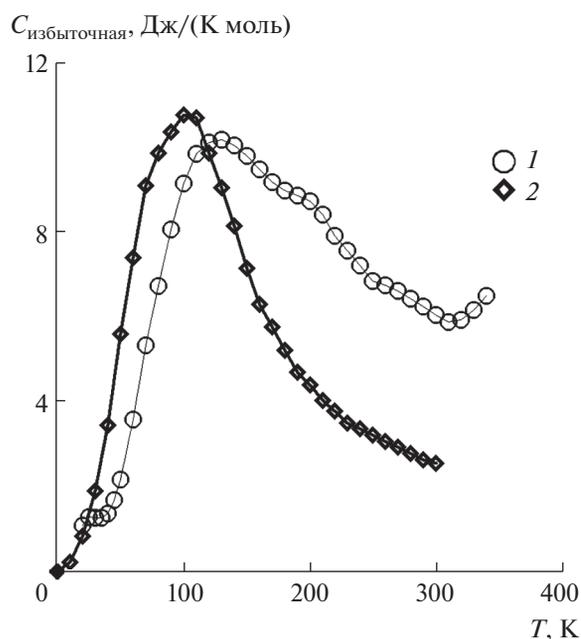


Рис. 6. Вклад аномалии Шоттки в теплоемкости ортотанталата (1) и гидроксида тербия (2) [28].

$\text{TbTaO}_4$ , рассчитанной таким образом, показан на рис. 6.

Для сравнения на этом же рисунке показан вид температурной зависимости аномалии Шоттки для гидроксида тербия [28]. Отметим, что максимумы обеих кривых близки по величине. Разница в температуре максимумов объясняется различием в структурах этих соединений. Величина энтропии аномального вклада Шоттки для  $M\text{-TbTaO}_4$  при 298.15 К составляет 15.5 Дж/(К моль).

Поскольку достоверные значения объемов элементарной ячейки не всегда доступны, мы оценили возможность использования ионных радиусов для проведения расчетов в предположении, что для изоструктурных соединений в модели Веструма объем решетки может быть заменен на радиус иона с учетом координационного числа. Для проверки была построена зависимость объема кристаллических решеток ортониобатов лантаноидов от их ионного радиуса для КЧ = 8, которая оказалась практически линейной ( $R^2 = 0.9978$ ).

Если для расчета коэффициента  $f$  в уравнении  $C_p(\text{GdNbO}_4, \text{lat}) = (1 - f)C_p(\text{LaNbO}_4) + fC_p(\text{LuNbO}_4)$  использовать ионные радиусы [34], то его величина составит:

$$f = [r(\text{La}^{3+}) - r(\text{Gd}^{3+})]/[r(\text{La}^{3+}) - r(\text{Lu}^{3+})] = (1.216 - 1.107)/(1.216 - 1.032) = 0.109/0.184 = 0.5924,$$

и расчетная теплоемкость ортониобата гадолиния при 298 К будет равна  $C_p(\text{GdNbO}_4) = (1 - 0.5824)C_p(\text{LaNbO}_4) + 0.5824C_p(\text{LuNbO}_4) = 0.4176 \times 121.9 + 0.5824 \times 115.41 = 50.905 + 67.214 =$

= 118.12 Дж/(К моль). Эта величина отличается от экспериментального значения 117.28 на  $-0.84$  Дж/(К моль) ( $-0.7\%$ ) и также близка к полученной экспериментально величине 118.30 Дж/(К моль), что свидетельствует о возможности замены объемов элементарной ячейки на ионные радиусы в формуле Веструма.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты измерения молярной теплоемкости *M*-ортотанталата тербия, выполненные методом адиабатической калориметрии при 18–346 К. Установлено отсутствие аномалий теплоемкости, которые могли бы свидетельствовать о протекании структурных превращений, в этой температурной области. Экспериментальные значения теплоемкости сглажены с помощью ортонормированных полиномов и рассчитаны стандартные термодинамические функции *M*-ТбТаО<sub>4</sub>, значения которых при 298.15 К составили:  $C_p^\circ = 120.0 \pm 0.1$  Дж/(К моль),  $S^\circ = 136.2 \pm 0.4$  Дж/(К моль),  $H^\circ(T) - H^\circ(0) = 21460 \pm 30$  Дж/моль,  $\Phi^\circ = 64.22 \pm 0.29$  Дж/(К моль).

Проведен анализ методов оценки вклада аномалии Шоттки в общую теплоемкость парамагнитных соединений лантаноидов и показана возможность использования для этих целей ионных радиусов лантаноидов. Из температурной зависимости молярной теплоемкости *M*-ТбТаО<sub>4</sub> выделен вклад аномалии Шоттки, захватывающий практически всю область температур 18–436 К и имеющий максимум  $\sim 11$  Дж/(К моль) при  $\sim 100$  К.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рождественский Ф.А., Зуев М.Г., Фотиев А.А.* Танталаты трехвалентных металлов. М.: Наука, 1986. 168 с.
2. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
3. *Dias A., Siqueira K.P., Moreira R.L.* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 693. P. 1243. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.077>
4. *Brixner L.H., Chen H.-y.* // *J. Electrochem. Soc.* 1983. V. 130. P. 2435. <https://doi.org/10.1149/1.2119609>
5. *Forbes T.Z., Nyman M., Rodriguez M.A., Navrotsky A.* // *J. Solid. State Chem.* 2010. V. 183. P. 2516. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.08.024>
6. *Wang J., Chong X.Y., Zhou R., Feng J.* // *Scripta Mater.* 2017. V. 126. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.08.019>
7. *Van Sluytman J.S., Krämer K., Tolpygo et al.* // *Acta Mater.* 2015. V. 96. P. 133. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.007>
8. *Poerschke D.L., Jackson R.W., Levi C.G.* // *Ann. Rev. Mater. Res.* 2017. V. 47. P. 297. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-010917-105000>
9. *Westrum E.F.J.* // *Therm. Anal.* 1985. V. 30. P. 1209. <https://doi.org/10.1007/bf01914288>
10. *Kazakova L.I., Bykov I.S., Dubovsky A.B.* // *J. Lumin.* 1997. V. 72–74. P. 211. [https://doi.org/10.1016/s0022-2313\(96\)00268-2](https://doi.org/10.1016/s0022-2313(96)00268-2)
11. *Siqueira K.P., Carmo A.P., Bell M.J.V., Dias A.* // *J. Lumin.* 2016. V. 179. P. 146. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.054>
12. *Iusupova E.N., Savchenko E.P., Panova T.I., Keller E.K.* // *Izv. AN SSSR, Neorgan. Mater.* 1980. V. 16. P. 555. [*Юсупова Е.Н., Савченко Е.П., Панова Т.И., Келлер Е.К.* // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1980. Т. 16. С. 555.]
13. *Mather S.A., Davies P.K.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. V. 78. P. 2737. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08049.x>
14. *Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Guskov V.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. P. 1583. [*Тюрин А.В., Хорoshiлов А.В., Гуськов В.Н. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. С. 1599.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618120215>
15. *Ryumin M.A., Sazonov E.G., Guskov V.N. et al.* // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. P. 1149. [*Рюмин М.А., Сазонов Е.Г., Гуськов В.Н. и др.* // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. С. 1223.] <https://doi.org/10.1134/S0020168516110145>
16. *Khoroshilov A.V., Ashmarin A.A., Guskov V.N. et al.* // *Dokl. Phys. Chem.* 2019. V. 484. Part 1. P. 12. [*Хорoshiлов А.В., Ашмарин А.А., Гуськов В.Н. и др.* // *Докл. АН.* 2019. Т. 484. С. 181. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524842181-183> <https://doi.org/10.1134/S0012501619010032>
17. *Subičan V.S.* High-temperature transitions in rare-earth niobates and tantalates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1954. V. 47. P. 55. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb15654.x>
18. *Guskov V.N., Sazonov E.G., Tyurin A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1041. [*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> <https://doi.org/10.1134/S0036023619080059>
19. *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>
20. *Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al.* // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. P. 97. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010148> [*Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др.* // *Неорган. мате-*

- риалы. 2020. Т. 56. С. 102]  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X20010145>
21. Wieser M.E., Holden N., Coplen T.B. et al. // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. P. 1047.  
<https://doi.org/10.1351/PAC-REP-13-03-02>
  22. Atomic weights and isotopic compositions with relative atomic masses. 2015. <https://www.nist.gov/pml/atomic-weights-and-isotopic-compositions-relative-atomic-masses>
  23. Gavrichev K.S., Ryumin M.A., Nikiforova G.E. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. P. 583. [Гавричев К.С., Рюмин М.А., Никифорова Г.Е. и др. // РХЖ. 2017. Т. 87. С. 13.]  
<https://doi.org/10.1134/s1070363217030343>
  24. Ryumin M.A., Sazonov E.G., Guskov V.N. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 728. [Рюмин М.А., Сазонов Е.Г., Гуськов В.Н. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. P. 737.]  
<https://doi.org/10.1134/S0020168517070147>
  25. Cashion J.D., Cooke A.H., Leask M.J.M. et al. // J. Mater. Sci. 2017. V. 3. P. 402.  
<https://doi.org/10.1007/bf00550984>
  26. Bleaney B., Pfeiffer J.Z., Wells M.R. // J. Physics: Condens. Mater. 1997. V. 9. P. 7469.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/35/020>
  27. Mensinger H., Jakelski J., Kahle H.G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. V. 5. P. 935.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/7/021>
  28. Chirico R.D., Westrum E.F. // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 12. P. 71.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90118-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90118-4)
  29. 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)
  30. Westrum E.F., Komada N. // Thermochim. Acta. 1986. V. 109. P. 11.  
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)85004-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)85004-3)
  31. Nikiforova G., Khoroshilov A., Tyurin A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 132. P. 44.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.041>
  32. Кукуева Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2019. 160 с.
  33. Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al. // Alloys Compd. 2019. V. 779. P. 660.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.272>
  34. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. P. 751.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>