

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАФНАТА ТЕРБИЯ

© 2021 г. А. В. Гуськов^{a, *}, П. Г. Гагарин^a, В. Н. Гуськов^a, А. В. Тюрин^a,
А. В. Хорошилов^a, К. С. Гавричев^a

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

*e-mail: a.gus@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.

После доработки 27.01.2021 г.

Принята к публикации 27.01.2021 г.

Методами релаксационной и адиабатической калориметрии измерена молярная теплоемкость гафната тербия со структурой пироклора. По сглаженным значениям теплоемкости рассчитаны термодинамические функции при температурах 6–330 К. Определен общий вид аномалии Шоттки.

Ключевые слова: гафнат тербия, термодинамические функции, аномалия Шоттки

DOI: 10.31857/S0044457X21060106

ВВЕДЕНИЕ

Гафнат тербия — представитель двойных высокотемпературных оксидов $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Tb}$), имеющих структуру пироклора ($Fd3m$). Гафнат тербия кристаллизуется в области непрерывного ряда твердых растворов $(1-x)\text{TbO}_{1.5} \cdot x\text{HfO}_2$ ($x \approx 0.45–1.0$) со структурой разупорядоченного флюорита ($Fm3m$) на основе кубического диоксида гафния. $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ не имеет структурных превращений вплоть до температуры ~ 2500 К — перехода в структуру разупорядоченного флюорита [1–3]. Как и другие двойные оксиды со структурой пироклора, образованные лантаноидами и металлами IVb группы, гафнат тербия имеет широкие перспективы практического использования в качестве ионных проводников, полупроводников, сцинтилляторов, материалов атомной промышленности, а также веществ для создания термобарьерных (ТВС и ЕВС) керамических покрытий [4, 5]. Изучение структурных и электрических свойств гафната тербия выполнено в работе [6]. Оптическая керамика высокой прозрачности получена в [7], а в работе [8] исследованы ее магнитно-оптические свойства. Особое внимание вызывает образование нанокристаллического гафната тербия и его превращение в кристаллическую керамику нормальной размерности структурного типа пироклора [5, 9–11]. Наиболее интересным исследованием комплекса физических свойств пироклора $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в области 1.8–300 К является работа [12], в которой были изучены магнитные свойства, измерена молярная теплоемкость и проведен анализ приращения теплоемкости за счет взаимодействия кристалли-

ческого поля и 4f-электронов гафната тербия (аномалия Шоттки). К сожалению, температурная зависимость теплоемкости и аномалия Шоттки приведены в работе [12] только в графическом виде, исключая использование этих результатов в расчетных целях, в то время как теплоемкость и рассчитанные на основе ее термодинамические функции являются важной характеристикой вещества. Цель настоящего исследования — измерение молярной теплоемкости в области температур до 330 К и расчет термодинамических функций — энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гафнат тербия получали методом обратного осаждения. Исходными веществами служили сексвиоксид тербия (99.99 мас. %), диоксид гафния (99.99 мас. %) производства ООО “Ланхит”, соляная кислота (35–38 мас. %, ос. ч. 20–4) и раствор аммиака (25–28 мас. % NH_4OH , ос. ч.) производства ООО “Химмед”. Синтез, методы измерения термического расширения, теплоемкости и обработки результатов подробно описаны в работах [13, 14]. В результате окончательного прокаливания при 1550 К в течение 4 ч получен $\text{Tb}_{1.994}\text{Hf}_{2.006}\text{O}_{7.003}$. Такое отклонение от стехиометрии не может внести существенной погрешности в величину теплоемкости [15]. Проведенные дифракционные исследования показали, что полученный однофазный образец имеет кубическую структуру пироклорного типа с параметром решетки $a = 10.455(4)$ Å (рис. 1), удовлетворитель-

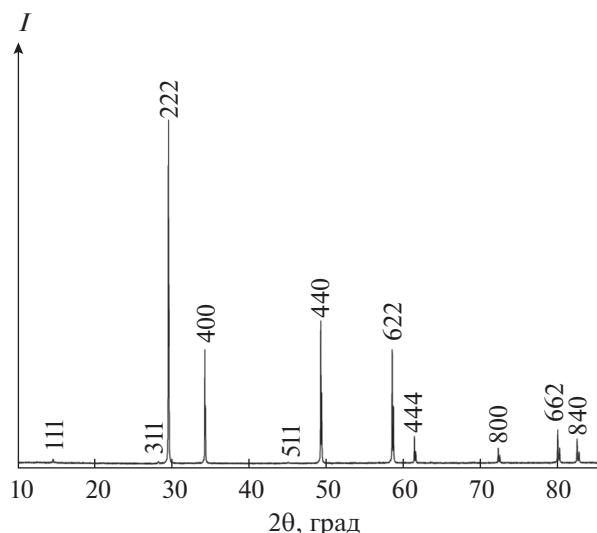


Рис. 1. Дифрактограмма $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа $Fd\bar{3}m$ (пирохлор), $a = 10.455(4) \text{ \AA}$.

но соответствующим литературным данным [12, 16]. Растровая электронная микроскопия показала (рис. 2), что образец не является наноразмерным, поэтому поправок на размерный фактор вводить не требуется. Молекулярную массу рассчитывали из атомных масс [17], она составила $M.м. = 786.8265 \text{ г/моль}$. Измерения молярной теплоемкости методом релаксационной калориметрии проводили на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств Quantum Design PPMS-9, измерения адиабатической калориметрии — на автоматическом низкотемпературном калориметре БКТ-3 АОЗТ “Термис”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Молярная теплоемкость гафната тербия со структурой пирохлора измерена методами релаксационной (5.8–43.9 К) и адиабатической (6.0–327.1 К) калориметрии в 38 и 120 температурных точках соответственно (табл. 1).

Сглаживание экспериментальных значений теплоемкости выполнено с использованием уравнений (1) и (2) [18]:

$$C_p = \sum a_i \ln(T/400)^i \quad (6-15 \text{ К}), \quad (1)$$

$$C_p = 3R \sum a_i \left((\theta_i/T)^2 \right) e^{\theta_i/T} / (e^{\theta_i/T} - 1)^2 \quad (15-330 \text{ К}). \quad (2)$$

Коэффициенты уравнений (1) и (2) приведены в табл. 2.

Зависимость теплоемкости в интервале температур 6–330 К является гладкой и не содержит структурных аномалий. Наиболее интересной является область низких температур (6–25 К, рис. 3). На кривой теплоемкости, так же как и в работе [12], при температуре ~8 К наблюдается минимум (~2 Дж моль⁻¹ К⁻¹). Дальнейшее понижение температуры приводит к увеличению значений теплоемкости, вызванному нисходящей ветвью магнитного превращения, которое происходит при температуре <2 К. Это явление особенно заметно в сравнении с теплоемкостью гафната лантана (рис. 3, кривая 4) [19], имеющего однотипную структуру $Fd\bar{3}m$. Существование магнитного превращения в области 0–2 К характерно для всех соединений лантаноидов, за исключением лантана и лютеция [20]. При температурах 0–6 К теплоемкость в основном определяется магнитной составляющей, так как величина решеточной

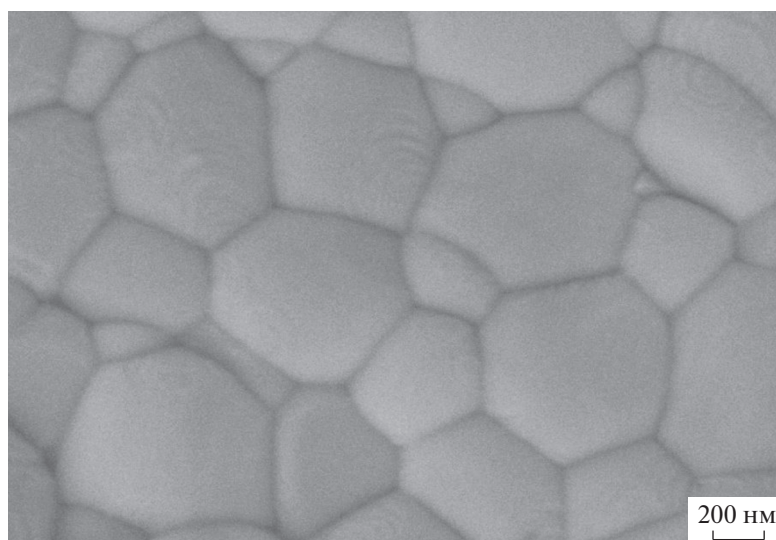


Рис. 2. Морфология поверхности образца гафната тербия (пирохлор).

Таблица 1. Экспериментальная зависимость молярной теплоемкости гафната тербия (пирохлор) от температуры, $p = 101.3$ кПа

T , К	C_p , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	T , К	C_p , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	T , К	C_p , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Релаксационная calorиметрия					
5.753	2.368	11.66	3.336	23.89	12.54
6.072	2.320	12.37	3.578	25.19	14.05
6.413	2.290	13.02	3.875	26.61	15.70
6.758	2.265	13.76	4.259	28.19	17.45
7.133	2.268	14.53	4.714	29.76	19.47
7.523	2.273	15.35	5.239	31.45	21.50
7.950	2.318	16.21	5.803	33.23	23.76
8.397	2.361	17.14	6.475	35.12	26.16
8.868	2.438	18.11	7.230	37.12	28.81
9.368	2.547	19.17	8.113	39.22	31.76
9.894	2.690	20.17	9.013	41.47	34.81
10.44	2.854	21.36	10.12	43.86	37.91
11.04	3.060	22.59	11.38		
Адиабатическая calorиметрия					
6.04	5.44	67.31	70.57	155.49	157.3
6.84	2.83	69.09	72.80	158.98	160.1
7.12	3.43	70.86	74.98	162.48	162.8
7.46	2.95	72.83	77.36	170.24	168.6
7.95	2.85	75.09	80.03	174.24	171.5
8.33	2.58	77.31	82.60	177.77	174.0
8.76	3.21	79.38	84.11	181.31	176.5
9.68	2.86	79.52	85.12	184.83	178.8
10.66	3.24	81.74	87.60	188.36	181.2
11.98	3.44	81.88	88.10	191.90	183.4
13.04	4.22	83.98	90.06	195.53	185.7
14.25	4.65	84.21	88.89	199.11	187.9
15.43	5.42	86.25	92.53	203.09	190.2
16.73	5.82	86.41	92.40	207.48	192.8
18.01	6.45	88.61	94.78	211.96	195.3
19.29	8.04	88.64	95.07	216.39	197.7
20.75	9.60	90.82	97.95	220.76	199.9
23.52	11.52	93.05	99.68	225.14	201.9
25.69	14.00	94.91	101.6	229.51	204.0
27.81	16.58	95.36	102.4	234.05	206.1
29.79	19.10	97.60	105.1	238.47	208.2
31.75	21.67	97.65	104.4	242.89	210.2
33.72	24.37	99.86	106.6	247.23	212.2
35.66	26.79	100.06	106.8	251.58	214.0
37.53	29.62	103.06	109.9	255.87	215.7
39.38	32.38	106.69	113.4	260.16	217.4

Таблица 1. Окончание

T, K	$C_p, \text{Дж моль}^{-1} K^{-1}$	T, K	$C_p, \text{Дж моль}^{-1} K^{-1}$	T, K	$C_p, \text{Дж моль}^{-1} K^{-1}$
41.21	35.06	107.19	113.9	264.42	219.0
43.04	37.45	110.29	117.0	268.67	220.5
44.86	39.85	111.18	117.8	272.87	222.0
46.66	42.57	113.90	120.4	277.04	223.4
48.46	45.24	114.71	121.2	281.21	224.7
50.26	47.51	117.50	123.9	285.30	226.0
52.05	50.02	118.19	124.5	289.38	227.3
53.95	52.58	121.68	127.8	293.45	228.5
56.26	55.82	129.22	134.8	297.48	229.7
58.31	58.68	133.23	138.4	301.39	230.8
60.14	61.18	136.77	141.5	305.84	232.0
61.99	63.67	144.50	148.2	312.25	234.4
63.75	65.99	148.51	151.6	319.75	236.4
65.54	68.31	151.99	154.5	327.08	239.1

теплоемкости гафната тербия должна быть близка к значению теплоемкости гафната лантана, поскольку различие в молярных массах этих веществ не превышает $\sim 5\%$. Вклад низкотемпературной магнитной компоненты теплоемкости в приращение энтальпии при 298 К, как правило, находится в пределах погрешности измерений, тогда как величина его энтропии может достигать значения $\Delta S = 2R \ln 2 \approx 11.5 \text{ Дж моль}^{-1} K^{-1}$ [20, 21]. Однако для более точного определения энтропии магнитного превращения требуются дополнительные эксперименты в области самых низких

температур. Не имея возможности выполнить измерения теплоемкости ниже 6 К, мы рассчитали термодинамические функции гафната тербия по сглаженным значениям теплоемкости в интервале 6–330 К без учета вклада значений функций на участке 0–6 К (табл. 3).

Помимо магнитных превращений, происходящих в области самых низких температур, взаимодействие электронов 4f-уровня с кристаллическим полем приводит к увеличению теплоемкости соединений лантаноидов (кроме соединений La и Lu) [20–23]. Общий вид избыточной теплоемкости может быть установлен вычитанием решеточной теплоемкости гафната тербия, которая, как отмечено выше, не слишком отличается от теплоемкости гафната лантана. В работе [12] был выполнен такой расчет с учетом увеличения молярной массы гафната тербия по сравнению с гафнатом лантана. Однако, на наш взгляд, проведение корректировки решеточной теплоемкости по массе в сторону повышения является не вполне оправданным, так как преобладающее влияние на теплоемкость оказывает лантаноидное сжатие, действующее в противоположном направлении, т.е. уменьшающее величину теплоемкости [22, 23]. На рис. 4 показана разность

$$\Delta C_p (\text{Дж моль}^{-1} K^{-1}) = C_p(\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7) - C_p(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7), \quad (3)$$

которая дает представление об общем виде температурной зависимости аномалии Шоттки для $\text{Tb}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (пирохлор). Аномалия характеризуется наличием максимума при $\sim 55 \text{ К}$ и минимума при $\sim 125 \text{ К}$, что полностью совпадает с приведенными

Таблица 2. Коэффициенты уравнений (1) и (2), аппроксимирующих температурную зависимость молярной теплоемкости гафната тербия при 6–330 К, $p = 101.3 \text{ кПа}$

$C_p = \sum a_i \ln(T/400)^i \text{ (6–15 К)}$	
i	a_i
0	355.2435
1	261.9488
2	64.91673
3	5.368378
$C_p = 3R \sum a_i ((i/T)^2) e^{\theta_i/T} / (e^{\theta_i/T} - 1)^2 \text{ (15–330 К)}$	
a_i	θ_i
0.12153	7.2915
1.4780	103.628
4.0437	246.615
5.7318	671.243

Таблица 3. Термодинамические функции гафната тербия (пирохлор) при 6–330 К, $p = 101.3$ кПа

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S^\circ(T) - S^\circ(6 \text{ K}),$ $\text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(6 \text{ K}),$ Дж моль^{-1}	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(6 \text{ K}),$ $\text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
6	2.457	0	0	0
7	2.527	0.3853	2.492	0.0847
8	2.573	0.7266	5.043	0.193
9	2.669	1.036	7.663	0.314
10	2.842	1.326	10.42	0.439
11	3.103	1.609	13.39	0.568
12	3.452	1.894	16.67	0.699
13	3.886	2.187	20.34	0.832
14	4.398	2.494	24.48	0.967
15	4.733	2.801	28.93	0.977
20	8.687	4.661	61.73	1.272
25	13.87	7.142	117.8	1.882
30	19.67	10.18	201.4	2.750
35	25.99	13.68	315.4	3.838
40	32.78	17.58	462.1	5.117
45	39.88	21.85	643.6	6.567
50	47.07	26.43	861.0	8.169
60	61.06	36.26	1402	11.77
70	73.92	46.65	2078	15.78
80	85.64	57.30	2877	20.12
90	96.49	68.02	3788	24.67
100	106.8	78.72	4805	29.39
110	116.6	89.36	5922	34.22
120	126.2	99.92	7136	39.13
130	135.4	110.4	8444	44.09
140	144.2	120.7	9843	49.09
150	152.7	131.0	11330	54.11
160	160.7	141.1	12890	59.13
170	168.3	151.1	14540	64.16
180	175.4	160.9	16260	69.18
190	182.1	170.6	18050	74.18
200	188.3	180.1	19900	79.16
210	194.0	189.4	21810	84.11
220	199.4	198.5	23780	89.04
230	204.4	207.5	25800	93.93
240	209.0	216.3	27860	98.78
250	213.3	224.9	29980	103.6
260	217.3	233.4	32130	108.4
270	221.0	241.6	34320	113.1
280	224.4	249.7	36550	117.8
290	227.6	257.7	38810	122.4
298.15	230.0 ± 1.2	264.0 ± 3.0	40670 ± 220	126.1 ± 1.5
300	230.5	265.4	41100	127.0
310	233.3	273.0	43420	131.5
320	235.8	280.5	45760	136.0
330	238.2	287.8	48134	140.5
340	240.4	294.9	50527	144.9

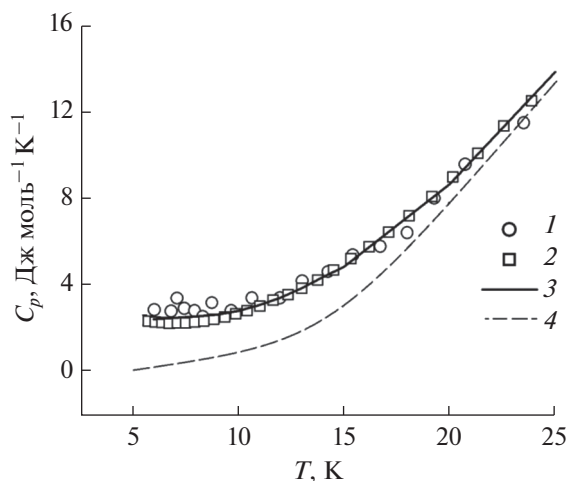


Рис. 3. Экспериментальная зависимость теплоемкости гафната тербия (пирохлор) в области 6–25 К: 1 – адиабатическая калориметрия; 2 – релаксационная калориметрия; 3 – сглаживающая кривая (уравнения (1) и (2)); 4 – теплоемкость гафната лантана (пирохлор) [19].

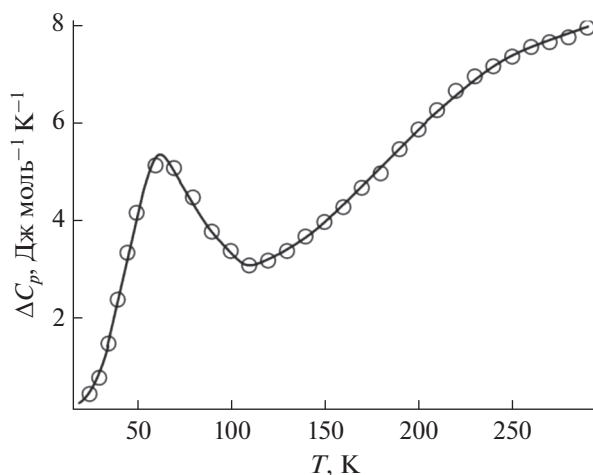


Рис. 4. Разность значений теплоемкости гафнатов тербия и лантана.

ми в графическом виде в [12] экспериментальными и расчетными значениями аномалии Шоттки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе приведены результаты измерений молярной теплоемкости гафната тербия структурного типа пирохлора и результаты расчета термодинамических функций в области 6–330 К по сглаженным значениям теплоемкости. Стандартные термодинамические параметры при 298.15 К составляют: C_p° (Дж моль^{–1} К^{–1}) = 230.0 ± 1.2, $S^\circ(T) - S^\circ(6 \text{ К})$ (Дж моль^{–1} К^{–1}) = 264.0 ± 3.0, $H^\circ(T) - H^\circ(6 \text{ К})$ (Дж моль^{–1}) = 40670 ± 220,

$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(6 \text{ К})$ (Дж моль^{–1} К^{–1}) = 126.1 ± 1.5. Определен общий вид аномалии Шоттки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00025).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.А. Ашмарину за помощь в проведении высокотемпературных дифракционных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andrievskaya E.R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
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. Rushton M.J.D., Grimes R.W., Stanek C.R. et al. // J. Mater. Res. 2004. V. 19. P. 1603.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0231>
4. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
5. Kabanova V.A., Popov V.V., Zubavichus Ya.V. et al. // J. Phys.: Conf. Series. 2016. V. 712. Art. 012113.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012113>
6. Shlyaktina A.V., Boguslavsky M.V., Stefanovich S.Yu. et al. // Inorg. Mater. 2006. V. 42. P. 519. [Шляхтина А.В., Богуславский М.В., Стефанович С.Ю. и др. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. С. 579.]
<https://doi.org/10.1134/S002016850605013X>
7. Aung Y.L., Ikesue A., Yasuhara R., Iwamoto Y. // J. Alloys Compd. 2020. V. 822. Art. 153564.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153564>
8. Yasuhara R., Ikesue A. // Optics Express. 2019. V. 27. Art. 7485.
<https://doi.org/10.1364/OE.27.007485>
9. Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavl'tsev A.A. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. P. 669.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.019>
10. Popov V.V., Zubavichus Ya.V., Menushenkov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 16. [Попов В.В., Зубавичус Я.В., Менушенков А.П. и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. С. 18.]
<https://doi.org/10.1134/S003602361501009X>
11. Menushenkov A.P., Popov V.V., Zubavichus Ya.V., Yaroslavl'tsev A.A. // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. P. 1450.
<https://doi.org/10.1134/s0022476616070210>

12. *Anand V.K., Opherden L., Xu J. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 97. P. 094402.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.97.094402>
13. *Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al.* // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. P. 97. [*Рюмин М.А., Никуфорова Г.Е., Тюрин А.В. и др.* // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. С. 102.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168520010148>
14. *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>
15. *Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 2892.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09072>
16. *Blanchard P.E.R., Lio S., Kennedy B.J. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 2266.
<https://doi.org/10.1021/jp311329q>
17. *Wieser M.E.* // *Pure Appl. Chem.* 2006. V. 78. P. 2051.
<https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
18. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // *Calphad*. 2018. V. 61. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
19. *Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1436. [*Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Гуськов А.В. и др.* // *Журн. неорган. химии*. Т. 64. С. 1210.]
<https://doi.org/10.1134/S0044457x19110060>
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110068>
20. *Blöte H.W.J., Wielinga R.F., Huiskamp W.J.* // *Physica*. 1969. V. 43. P. 549.
[https://doi.org/10.1016/0031-8914\(69\)90187-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(69)90187-6)
21. *Xu J., Anand V.K., Bera A.K. et al.* // *Phys. Rev.* 2015. V. 92. Art. 224430.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.224430>
22. *Chirico R.D., Westrum E.F. Jr.* // *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)
23. *Chirico R.D., Westrum E.F. Jr.* // *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)