

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА
 $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ И АНОМАЛИЯ ШОТТКИ© 2024 г. А. В. Гуськов¹, П. Г. Гагарин¹, В. Н. Гуськов^{1,*}, А. В. Хорошилов¹, К. С. Гавричев¹

Представлено академиком РАН И. Л. Еременко 12.02.2024 г.

Поступило 13.02.2024 г.

После доработки 14.03.2024 г.

Принято к публикации 19.03.2024 г.

Методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии впервые определена молярная теплоемкость твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, рассчитаны температурные зависимости энтропии и приращения энтальпии в области температур 0–1800 К, проведена оценка вклада в теплоемкость аномалии Шоттки в интервале температур 0–300 К.

Ключевые слова: твердый раствор оксидов гафния и тулия, теплоемкость, термодинамические функции, аномалия Шоттки

DOI: 10.31857/S2686953524020064 **EDN:** ZRVGLA

Диаграмма состояния системы Tm_2O_3 - HfO_2 в области высоких температур ($>1700^\circ\text{C}$) впервые описана в работе [1], где установлено существование непрерывного ряда твердых растворов $x\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{HfO}_2$, ($x \approx 0-0.6$), на основе диоксида гафния с кубической структурой типа флюорита $Fm\bar{3}m$. Показано, что параметр кубической решетки непрерывного ряда твердых растворов в пределах их существования ($x = 0.03-0.58$) при температуре 2100°C изменяется в пределах $5.111-5.194 \text{ \AA}$. Образование твердых растворов происходит вследствие замещения четырехвалентных ионов Hf^{4+} трехвалентными ионами Tm^{3+} , а разность в зарядах ионов компенсируется возникновением кислородной вакансии. В целом высокотемпературная часть диаграммы состояния Tm_2O_3 - HfO_2 аналогична двойным оксидным гафниевым и циркониевым системам редкоземельных элементов иттриевой подгруппы [2]. Экспериментальных данных по фазовым равновесиям в системе Tm_2O_3 - HfO_2 при более низких температурах в литературе не найдено, также как и для других “тяжелых” лантаноидов, за исключением системы Yb_2O_3 - HfO_2 [3]. Такие исследования затруднительны из-за чрезвычайно низких скоростей установления равновесий в этих системах при температурах ниже $1200-1500^\circ\text{C}$.

Например, при изучении системы Yb_2O_3 - HfO_2 в области температур $800-1500^\circ\text{C}$ время отжига составляло более 5000 ч (~ 200 сут) [3]. При этом было найдено, что твердые растворы $x\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{HfO}_2$ при температурах ниже $\sim 650^\circ\text{C}$ распадаются на диоксид гафния и так называемую δ -фазу – гафнат иттербия состава $\text{Yb}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$, температура плавления которого равна примерно 1600°C . Аналогичный распад на простые оксиды экспериментально обнаружен для твердых растворов $x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{ZrO}_2$, а также $x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{HfO}_2$ [4], при этом образования $\text{Y}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ не установлено. Это означает, что существует вероятность распада твердых растворов $x\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{HfO}_2$ на простые оксиды либо на диоксид гафния и δ -фазу. Модельные расчеты для цирконатных систем подтверждают возможность распада твердых растворов на основе оксидов от тербия до лютеция при температурах ниже 1000°C [5]. Однако необходимые для моделирования фазовых равновесий в гафнатных системах и, в частности, в Tm_2O_3 - HfO_2 , термодинамические данные отсутствуют.

Серединой непрерывного ряда твердых растворов $x\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{HfO}_2$, ($x \approx 0-0.6$) следует считать состав $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ с соотношением металлов $\text{Tm} : \text{Hf} = 1 : 1$. Стехиометрическое соотношение металлов способствует упорядочению структуры, что подтверждается образованием пироксидов $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в случае легких лантаноидов ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Tb}$) при соблюдении необходимого для кристаллизации пироксидов условия

¹ Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

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

$\text{RE}^{3+}/\text{Hf}^{4+} > 1.45\text{--}1.46$ (где RE – редкоземельные элементы) [6, 7]. Для тяжелых лантаноидов (от Dy до Lu) это отношение не соблюдается из-за уменьшения размера иона RE^{3+} в результате лантаноидного сжатия, и образуются твердые растворы со структурой флюорита.

Целью настоящей работы является измерение изобарной теплоемкости твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и расчеты энтропии и приращения энтальпии в интервале температур 0–1800 К.

Образец твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ для проведения термодинамических исследований получен методом “обратного” осаждения гидроксидов тулия и гафния со ступенчатым прокаливанием и окончательным отжигом при температуре 1600°C на воздухе в течение 4 ч. По данным элементного анализа был получен образец твердого раствора состава 50.24 ± 0.05 мол. % в расчете на 2HfO_2 . Такое отклонение от стехиометрии не может оказать заметного влияния на величину теплоемкости и расчетные значения термодинамических функций [8]. Дифракционные рентгеновские исследования, показали (рис. 1), что образец является однофазным с параметром кубической ячейки дефектного флюорита $a = 5.170(7)$ Å, и это соответствует литературным данным [1, 9]. Оценка размеров кристаллитов по Шереру с использованием полуширины дифракционного рефлекса на полувывсоте, а также электронно-микроскопические исследования (рис. 2) позволяют заключить, что полученный образец не является наноразмерным, и не требуется внесения поправок на размерный фактор в измеряемые и расчетные термодина-

мические величины. Энергодисперсионными исследованиями установлено отсутствие посторонних элементов, а картирование по составляющим элементам показало равномерность их распределения по поверхности образца.

Измерения молярной теплоемкости выполнены тремя методами калориметрии: релаксационной в интервале 2.39–24.97 К (30 точек), адиабатической в области 4.62–350.2 К (138 точек) и дифференциальной сканирующей в интервале 315–1805 К (150 точек) (рис. 3, табл. 1). На врезках рис. 3 приведены области, в которых показана стыковка данных по теплоемкости, полученных разными методами, и видно их взаимное соответствие. Температурная зависимость теплоемкости не содержит признаков структурных превращений во всем интервале измерений.

Экспериментальные данные экстраполировали к 0 К и сглаживали полиномом 6 степени в области 0–35 К. Для аппроксимации теплоемкости в интервале температур 20–1800 К применили программу CrFit [10, 11]. Сглаженные значения теплоемкости C_p и термодинамические функции твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ приведены в табл. 2. Параметры использованных для расчетов моделей приведены в табл. 3.

Наиболее интересные результаты получены в области гелиевых температур (2–37 К) (рис. 4). Теплоемкость $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ представлена по результатам измерений релаксационной (кривая 1) и адиабатической (кривая 2) калориметрии, для сравнения там же приведены теплоемкости твердых растворов парамагнитного $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (кривая 3) [12] и диамагнитного $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (кривая 4) [13].

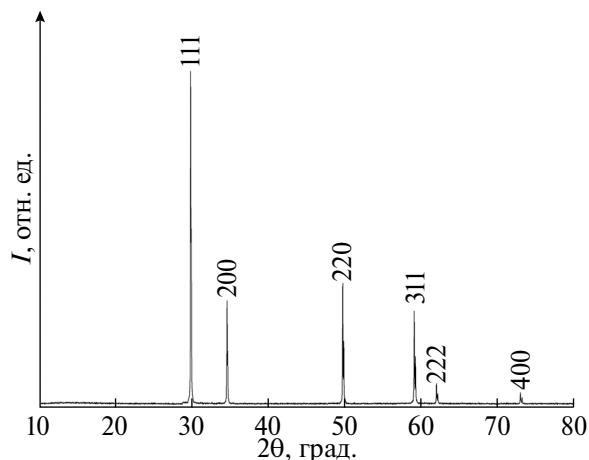


Рис. 1. Дифрактограмма образца твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, структурный тип $Fm\bar{3}m$, $a = 5.170(7)$ Å, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418$ Å.

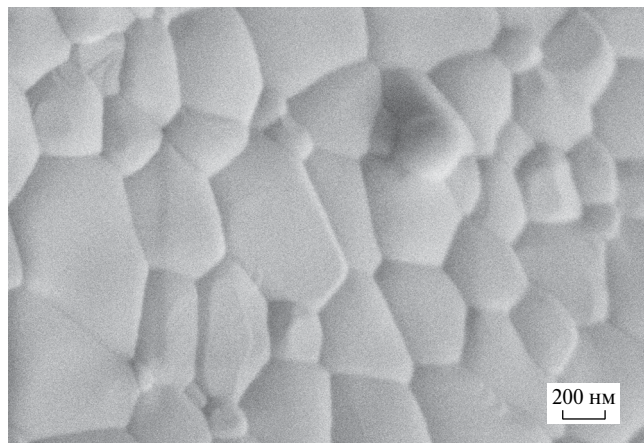


Рис. 2. Морфология поверхности образца твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (флюорит).

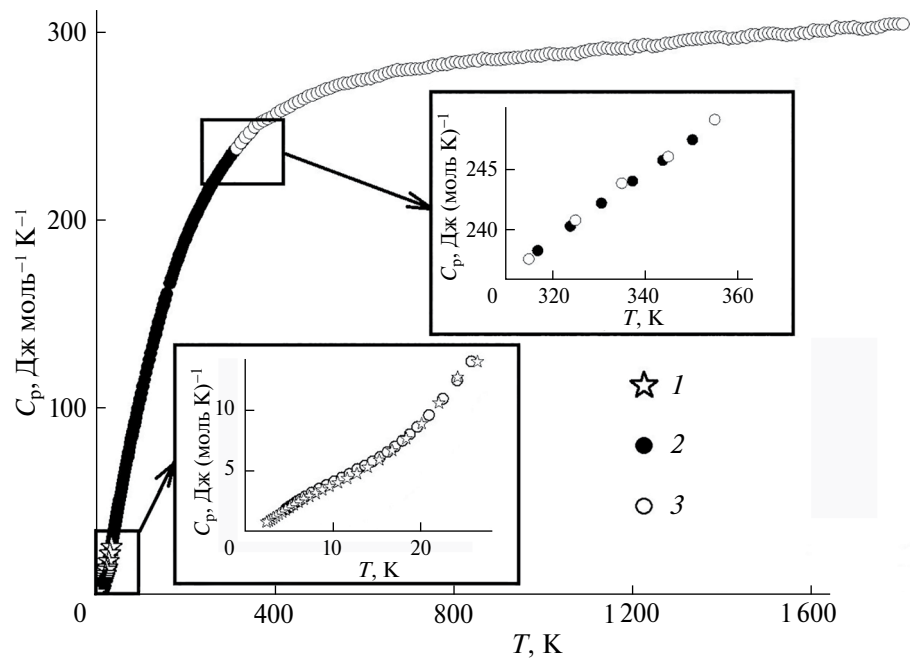


Рис. 3. Экспериментальная теплоемкость твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ по результатам релаксационной (1), адиабатической (2) и дифференциальной сканирующей (3) калориметрии; на врезках – области низких температур (0–27 К) и стыковки данных адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии (320–360 К).

Таблица 1. Экспериментальная теплоемкость твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$; $P = 101.3$ кПа

T, K	$C_p, \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	T, K	$C_p, \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	T, K	$C_p, \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$
Релаксационная калориметрия					
2.393	0.763	6.031	2.414	15.249	5.949
2.624	0.860	6.626	2.659	16.726	6.724
2.881	0.968	7.262	2.909	18.338	7.703
3.157	1.091	7.965	3.162	20.103	8.937
3.464	1.253	8.739	3.442	22.072	10.673
3.799	1.407	9.584	3.726	24.219	12.813
4.168	1.594	10.515	4.057	26.465	14.099
4.572	1.778	11.587	4.389	29.005	17.524
5.033	1.969	12.705	4.802	31.856	21.474
5.499	2.193	13.929	5.314	35.001	24.968
Адиабатическая калориметрия					
4.62	1.84	55.22	52.17	155.2	157.0
4.70	1.90	56.87	54.29	155.6	157.3
4.81	1.94	58.53	56.40	159.1	160.1
4.93	1.98	60.19	58.56	166.1	165.6
5.11	2.11	61.85	60.68	169.7	168.3
5.37	2.24	63.51	62.79	173.2	170.9
5.64	2.38	65.18	64.87	176.7	173.4
5.91	2.50	66.84	66.93	180.2	175.8
6.30	2.66	68.50	68.91	183.7	178.2
6.84	2.92	70.17	70.89	187.2	180.6

Таблица 1. Продолжение

7.54	3.22	72.03	73.07	190.7	182.9
8.38	3.54	74.09	75.55	194.2	185.1
9.24	3.85	76.15	78.11	197.7	187.3
10.11	4.152	78.22	80.70	201.2	189.4
10.98	4.468	80.29	83.17	205.1	191.7
11.84	4.783	80.90	83.60	209.5	194.2
12.76	5.175	81.66	84.46	213.8	196.6
13.63	5.466	82.36	85.39	218.2	198.9
14.49	5.820	83.51	86.54	222.4	201.0
15.35	6.185	83.88	86.95	226.7	203.1
16.21	6.596	84.44	87.41	231.1	205.2
17.06	7.050	85.76	89.04	235.4	207.3
17.91	7.533	86.12	89.44	239.7	209.3
18.75	8.082	86.52	89.84	244.0	211.4
19.60	8.688	88.02	91.53	248.2	213.4
20.93	9.666	88.34	91.88	252.4	215.3
22.54	11.03	90.28	94.00	256.6	217.0
24.16	12.55	92.57	96.49	260.7	218.7
25.77	14.13	94.87	98.97	264.8	220.3
27.38	15.83	97.17	101.4	268.8	221.9
29.00	17.65	99.47	103.9	272.9	223.5
30.61	19.59	102.4	107.0	276.9	225.0
32.23	21.6	105.9	110.7	280.8	226.4
33.86	23.62	109.4	114.3	284.7	227.8
35.49	25.59	112.9	117.9	288.6	229.2
37.11	27.90	116.4	121.4	293.0	230.5
38.74	30.11	119.9	124.9	296.0	231.7
40.38	32.26	123.4	128.3	299.7	232.9
42.02	34.41	127.1	131.9	303.7	234.2
43.66	36.61	130.6	135.2	309.9	236.1
45.30	38.88	134.1	138.5	316.9	238.3
46.95	41.16	137.6	141.7	323.9	240.3
48.60	43.46	141.1	144.9	330.6	242.2
50.26	45.65	144.6	148.0	337.3	244.0
51.91	47.84	148.2	151.1	343.8	245.7
53.56	50.03	151.7	154.1	350.2	247.4
Дифференциальная сканирующая калориметрия					
315	237.6	815	283.4	1315	295.2
325	240.7	825	283.7	1325	295.6
335	243.8	835	284.2	1335	295.8
345	246.0	845	284.6	1345	296.1
355	249.0	855	284.4	1355	296.1
365	250.9	865	285.5	1365	296.5

Таблица 1. Окончание

375	252.3	875	285.3	1375	296.7
385	253.5	885	285.1	1385	296.9
395	254.6	895	284.9	1395	297.1
405	256.5	905	285.1	1405	296.7
415	257.8	915	285.5	1415	296.1
425	258.9	925	285.8	1425	296.4
435	260.0	935	285.8	1435	296.4
445	261.8	945	286.1	1445	297.1
455	262.8	955	286.2	1455	297.0
465	264.1	965	286.8	1465	298.0
475	265.4	975	286.8	1475	298.0
485	266.2	985	287.1	1485	297.8
495	267.1	995	287.0	1495	298.8
505	268.2	1005	287.8	1505	299.0
515	269.2	1015	288.3	1515	299.0
525	269.7	1025	287.9	1525	298.8
535	270.8	1035	287.6	1535	298.3
545	271.6	1045	288.0	1545	298.2
555	272.2	1055	288.1	1555	298.2
565	272.5	1065	288.2	1565	298.4
575	272.9	1075	287.9	1575	299.4
585	274.0	1085	289.0	1585	299.1
595	274.1	1095	289.4	1595	299.2
605	274.6	1105	290.2	1605	300.8
615	275.0	1115	290.4	1615	300.3
625	276.0	1125	290.6	1625	300.5
635	276.3	1135	291.2	1635	300.4
645	277.4	1145	291.1	1645	300.6
655	278.2	1155	290.7	1655	302.2
665	278.9	1165	290.8	1665	301.8
675	279.4	1175	291.1	1675	302.1
685	279.4	1185	290.6	1685	302.1
695	279.6	1195	290.7	1695	302.3
705	279.8	1205	292.4	1705	301.6
715	280.0	1215	292.0	1715	301.2
725	280.1	1225	292.8	1725	301.6
735	280.4	1235	293.0	1735	302.0
745	281.0	1245	292.0	1745	302.0
755	281.9	1255	292.3	1755	302.7
765	282.0	1265	292.6	1765	303.6
775	282.5	1275	293.7	1775	304.0
785	282.3	1285	293.7	1785	304.0
795	283.4	1295	294.1	1795	304.0
805	283.8	1305	295.0	1805	303.9

Таблица 2. Теплоемкость, энтропия и приращение энтальпии твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (флюорит)

T, K	$C_p, \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S(T), \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	$H(T) - H(0 \text{ K}), \text{Дж моль}^{-1}$
1	0.2889 ^a	0.2601 ^a	0.1351 ^a
2	0.6670 ^a	0.5725 ^a	0.6074 ^a
3	1.096	0.9229	1.486
4	1.547	1.300	2.806
5	1.999	1.693	4.579
6	2.439	2.097	6.800
7	2.861	2.505	9.451
8	3.263	2.913	12.51
9	3.646	3.320	15.97
10	4.016	3.723	19.80
12	4.748	4.520	28.56
14	5.533	5.310	38.83
16	6.449	6.106	50.78
18	7.561	6.928	64.75
20	8.913	7.792	81.19
25	13.38	10.23	136.3
30	19.05	13.16	216.8
35	25.49	16.57	328.1
40	32.04	20.40	471.9
45	38.58	24.56	648.5
50	45.08	28.96	857.6
55	51.56	33.56	1099
60	57.98	38.32	1373
65	64.32	43.21	1679
70	70.55	48.21	2016
75	76.64	53.28	2384
80	82.59	58.42	2782
85	88.38	63.60	3210
90	94.02	68.81	3666
95	99.51	74.04	4150
100	104.9	79.28	4661
110	115.2	89.77	5762
120	125.1	100.2	6963
130	134.5	110.6	8262
140	143.6	120.9	9653
150	152.2	131.1	11130
160	160.3	141.2	12690
170	168.0	151.1	14340
180	175.3	161.0	16050

Таблица 2. Окончание

190	182.2	170.6	17840
200	188.6	180.1	19700
210	194.6	189.5	21610
220	200.2	198.7	23590
230	205.4	207.7	25610
240	210.3	216.5	27690
250	214.8	225.2	29820
260	219.0	233.7	32000
270	223.0	242.1	34200
280	226.6	250.2	36450
290	230.1	258.2	38730
298.15	232.7	264.7	40620
300	233.3	266.1	41050
310	236.2	273.8	43390
320	239.0	281.3	45770
330	241.6	288.7	48170
340	244.0	296.0	50600
350	246.3	303.1	53050
400	255.7	336.6	65620
450	262.6	367.2	78580
500	267.8	395.1	91840
550	271.8	420.8	105300
600	274.9	444.6	119000
650	277.5	466.7	132800
700	279.6	487.4	146700
750	281.3	506.7	160800
800	282.9	524.9	174900
850	284.2	542.1	189100
900	285.5	558.4	203300
950	286.6	573.8	217600
1000	287.8	588.6	232000
1100	289.9	616.1	260800
1200	292.0	641.4	289900
1300	294.1	664.9	319200
1400	296.2	686.8	348800
1500	298.2	707.3	378500
1600	300.2	726.6	408400
1700	302.1	744.8	438500
1800	303.9	762.1	468800

^aКурсивом приведены расчетные значения.

Таблица 3. Параметры сглаживающих моделей для теплоемкости $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$

0–35 К, $C_p = \sum A_i T^i$	
i	A_i
1	0.2286
2	0.06907
3	–0.009308
4	0.0005281
5	–0.00001259
6	0.0000001090

20–1800 К, CpFit

$$C_p(T) = 3R \sum \alpha_i [(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T} / (e^{\theta_i/T} - 1)^2]$$

 (R – универсальная газовая постоянная, α_i и θ_i – варьируемые параметры)

i	α_i	$\Delta(\alpha_i)^a$	$s(\alpha_i)^b$	θ_i , К	$\Delta(\theta_i)^a$, К	$s(\theta_i)^b$, К
1	0.2490	0.01767	0.008979	20.31	1.606	0.8163
2	4.000	0.1342	0.06821	338.8	15.55	7.905
3	2.516	0.1787	0.09081	140.7	4.947	2.514
4	4.969	0.2081	0.1058	748.5	12.412	6.308
5	1.713	0.1377	0.07000	7119	264.1	134.2

^a $\Delta(j_i)$ – 95% доверительный интервал. ^b $s(j_i)$ – стандартное отклонение для параметров j_i .

Измеренная теплоемкость $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в интервале температур 5–37 К превышает теплоемкость $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (кривая 3). Вместе с тем, ниже 5 К в поведении теплоемкости $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ отсут-

ствуют признаки существования нисходящей ветви магнитного перехода, наблюдаемого у остальных соединений и твердых растворов двойных оксидов гафния (циркония) и лантаноидов до температур 15–20 К. Исключение составляют диамагнитные соединения лантана и лютеция, а также европия, чей угловой момент электронов, как известно [14], равен нулю. Возможно, что для $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ наблюдается аналогия с соединениями европия. К сожалению, в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные о существовании аномалии у $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области 0–2.5 К, поэтому выполненные экстраполяции теплоемкости к 0 К и расчеты термодинамических функций проведены в предположении отсутствия магнитных превращений в интервале 0–2.5 К. Наличие магнитного превращения в этой температурной области окажет незначительное влияние на приращение энтальпии, которое уже при температуре 298 К будет сравнимо с экспериментальными погрешностями. Между тем, значение энтропии в результате магнитного превращения при образовании спинового льда или антиферромагнитного упорядочения спинов составит довольно заметную величину от

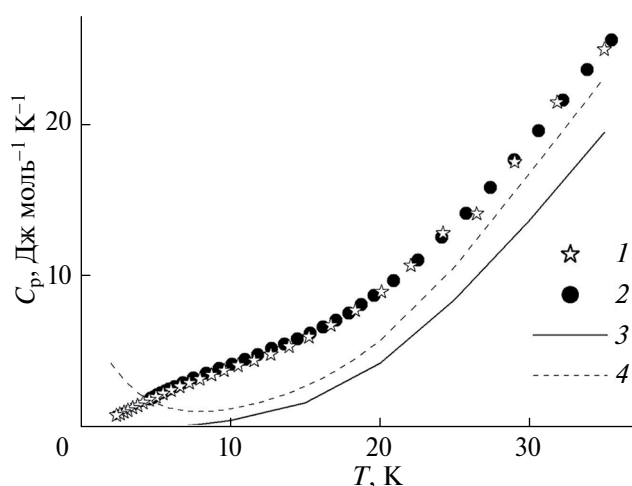


Рис. 4. Молярная теплоемкость твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области температур 0–37 К по результатам релаксационной (1) и адиабатической (2) калориметрии; теплоемкости твердых растворов $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (3) [13] и $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (4) [12].

$S_{\text{mag}} = 2R[\ln 2 - 0.5\ln(3/2)] = 8.2 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ до $S_{\text{mag}}^{\text{mag}} = 2R\ln 2 = 11.52 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ [15], которая окажет значительное влияние на расчеты свободной энергии Гиббса при моделировании равновесий. Другой особенностью поведения теплоемкости твердого раствора является то, что экспериментальная теплоемкость $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ выше температуры 5 К превышает не только теплоемкость $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (рис. 4, кривая 3), но и $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (рис. 4 кривая 4), хотя лантаноидное сжатие, приводящее к уменьшению объема элементарной ячейки, должно приводить к соотношению $C_p(\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2) > C_p(\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2) > C_p(\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2)$ [16]. Наблюдаемая инверсия для первых двух членов неравенства, а именно $C_p(\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2) > C_p(\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2) > C_p(\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2)$, свидетельствует об аномальном вкладе в теплоемкость так называемой “аномалии Шоттки” [17]. Аномальное повышение теплоемкости возникает за счет заселения 4f-электронами энергетических уровней, расщепленных под действием кристаллического поля (эффект Штарка). Заселение более высоких энергетических уровней происходит постепенно, по мере возрастания температуры. В отличие от магнитных превращений, наблюдаемых у соединений лантаноидов в достаточно узком интервале низких температур (0–15 К), аномалия Шоттки проявляется во всей температурной области существования этих соединений.

Величина вклада аномалии Шоттки может быть рассчитана из спектроскопических данных [17]:

$$C_v/R = \sum_i g_i (E_i/kT)^2 e^{(-E_i/kT)} / Q - \{ \sum_i g_i (E_i/kT) e^{(-E_i/kT)} / Q \}^2, \quad (1)$$

где E_i – энергии штарковских уровней с кратностью вырождения g_i ; T – абсолютная температура, k – константа Больцмана, $Q = \sum_i g_i e^{(-E_i/kT)}$ – статистическая сумма.

При отсутствии таких данных для полуколичественной оценки теплоемкости аномалии Шоттки можно принять, что решеточная теплоемкость $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ мало отличается от теплоемкости $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$. Согласно модели Веструма [16] решеточная теплоемкость $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ по величине должна располагаться между кривыми 3 и 4 (рис. 4). Расчетная разность молярных теплоемкостей:

$$\Delta C_p = C_p(\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2) - C_p(\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2) \quad (2)$$

для области температур 0–300 К приведена на рис. 5. Определять вид аномалии при темпера-

турах выше 300 К не имеет смысла из-за высокой погрешности метода ДСК, применяемого для измерений теплоемкости в интервале 300–1800 К.

Из рис. 5 видно, что аномальная теплоемкость Шоттки достигает максимума $\sim 17 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при температуре 200 К. Следует отметить, что такой вид кривой аномальной теплоемкости согласуется со спектральными данными для иона Tm^{+3} в фосфатах лантаноидов, в штарковском уровне $^3\text{H}_6$ которых присутствует целый набор частот от низких (порядка 30 см^{-1} , приводящие к максимуму теплоемкости около 20 К), так и более высоких (до 300 см^{-1} , максимум теплоемкости для которых расположен около 180 К) [18].

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ для удобства расчетов может быть представлена в виде уравнения Майера–Келли:

$$C_p (\text{Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}) = 270.8 + 0.0246521 T - 3642449.2/T^2, \quad (3) \\ R^2 = 0.9978.$$

На рис. 6 представлена экспериментальная теплоемкость твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области температур 300–1800 К в сравнении с расчетной зависимостью, аддитивно полученной из теплоемкостей простых оксидов Tm_2O_3 [19] и HfO_2 [20].

В изученном температурном диапазоне модельные значения теплоемкости находятся практически в доверительном интервале экспе-

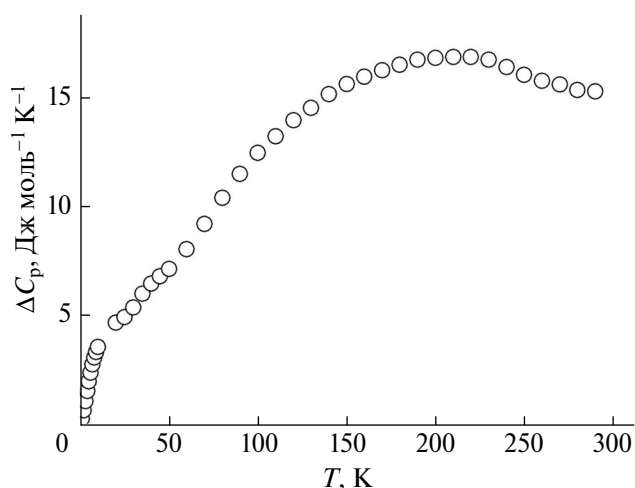


Рис. 5. Разность теплоемкостей твердых растворов $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (данная работа) и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [13].

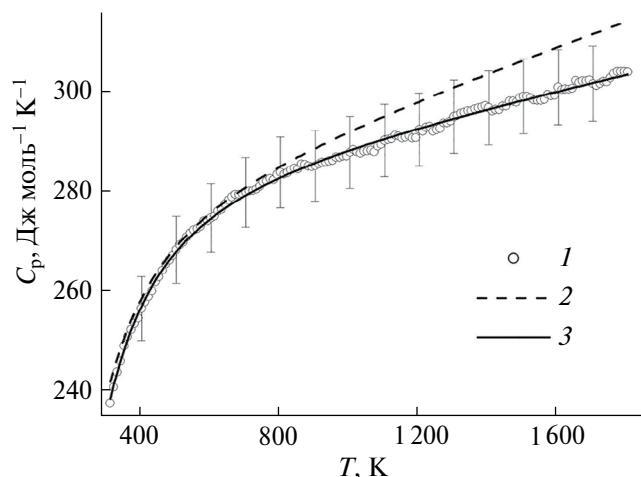


Рис. 6. Високотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (1) и модельный расчет (2) из теплоемкостей простых оксидов Tm_2O_3 [19] и HfO_2 [20], сглаженная теплоемкость (3) (табл. 2).

риментальных данных, но расположены выше, и при экстраполяции в область более высоких температур могут внести существенные искажения в расчетные данные.

Представленные данные по теплоемкости и термодинамическим функциям твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ получены впервые и могут быть использованы при разработке высокотемпературных материалов на его основе, оценке химической стойкости в условиях контакта с агрессивным окружением и термодинамическом моделировании фазовых равновесий в широком температурном диапазоне.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00025, <https://rscf.ru/project/18-13-00025/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Кирьякова И.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1984. Т. 20. С. 1991–1996.
2. Andrievskaya E.R. // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363–2388. <https://doi.org/10.1016/j.eurceramsoc.2008.01.009>

3. Duran P., Pascual C.J. // Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 1178–1184. <https://doi.org/10.1007/bf01120027>
4. Trubelja M.F., Stubican V.S. // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. P. 662–666. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb06385.x>
5. Yokokawa H., Sakai N., Kawada T., Doki M.J. // Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. P. 649–658. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06567.x>
6. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55–143. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
7. Banchard P.E.R., Liu S., Kennedy B.J., Ling C.D., Avdeev M., Aitken J.B., Cowie B.C.C., Tadich A.J. // Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 2266–2273. <https://doi.org/10.1021/jp311329q>
8. Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 2892–2896. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.072>
9. Портной К.И., Тимофеева Н.И., Салибеков С.Е., Романович И.В. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1970. Т. 6. С. 91–95.
10. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
11. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083–2094. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
12. Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С. // ЖФХ. 2022. Т. 96. С. 1230–1239. <https://doi.org/31857.S0044445372209014X>
13. Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 498. С. 83–87. <https://doi.org/31857.S2686953521050083>
14. Tari A. The specific heat of matter at low temperatures. London, Imperial College Press, 2003. 211 p. https://doi.org/10.1142/9781860949395_0006
15. Zhou H.D., Wiebe C.R., Janik J.A., Balicas L., Yo Y.J., Qiu Y., Copley J.R.D., Gardner J.S. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. 227204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.227204>
16. Westrum E.F. Jr. // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. P. 1209–1215. <https://doi.org/10.1007/BF01914288>
17. Chirico R.D., Westrum E.F. Jr. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 71–85. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90118-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90118-4)
18. Ji Y., Beridze G., Bosbach D., Kowalski P.M. // J. Nucl. Mater. 2017. V. 494. P. 172–181. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.07.026>
19. Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A., Manara D., Sedmidubský D., Gorokhov L., Iorish V.S., Yungman V.,

Shenyavskaya E., Osina E.J. // Phys. Chem. Refer. Data. 2014. V. 43. 013101.
<https://doi.org/10.1063/1.4825256>

20. *Pankratz L.B.* Thermodynamic properties of elements and oxides. Washington, D.C., U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1982. V. 672. 509 p.

THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ SOLID SOLUTION AND SHOTTKY ANOMALY

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

^a *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry,
Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: guskov@igic.ras.ru*

The molar heat capacity of the solid solution $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ has been determined for the first time by relaxation, adiabatic and differential scanning calorimetry, the temperature dependences of entropy and enthalpy increment in the temperature region 0–1800 K have been calculated, and the contribution to the heat capacity of the Schottky anomaly at 0–300 K has been evaluated.

Keywords: hafnium-thulium double oxide, heat capacity, thermodynamic functions, Schottky anomaly