

ТЕПЛОЕМКОСТЬ:
ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

УДК 544.31.031

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО
РАСТВОРА $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$ И АНОМАЛИЯ ШОТТКИ

© 2022 г. А. В. Гуськов^а, П. Г. Гагарин^а, В. Н. Гуськов^{а,*}, А. В. Тюрин^а, К. С. Гавричев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 11.02.2022 г.

После доработки 11.02.2022 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

Представлены результаты измерения молярной теплоемкости твердого раствора $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$ в интервале 2.5–346 К и с учетом литературных данных рассчитаны энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса при $T = 2.5–1350$ К. Определен общий вид аномалии Шоттки.

Ключевые слова: твердый раствор $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$, теплоемкость, термодинамические функции, аномалия Шоттки

DOI: 10.31857/S004445372209014X

Взаимодействие оксидов диспрозия и гафния приводит к возникновению непрерывного ряда кубических твердых растворов широкой концентрационной протяженности (0–60 мол. % Du_2O_3 при 2700 К). Образование твердых растворов структурного типа дефектного флюорита на основе кубического диоксида гафния происходит замещением ионов Hf^{4+} ионами Du^{3+} с сохранением координационного окружения, а уменьшение заряда компенсируется появлением кислородной вакансии [1, 2]. Твердые растворы двойных оксидов диспрозия и гафния имеют структурный тип дефектного флюорита ($Fm3m$), характеризуются высокими температурами плавления (2700–3100 К) и отсутствием структурных превращений во всем температурном интервале существования. Серединой твердого раствора следует считать стехиометрическое соотношение металлов 1 : 1, соответствующее химической формуле $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$. При таком соотношении оксидов легких лантаноидов ($Ln = La - Tb$) и диоксида гафния в результате упорядочения образуются соединения $Ln_2Hf_2O_7$ структурного типа пироклора ($Fd3m$) с относительно узкими областями гомогенности. Существование пироклоров ограничено кристаллохимическим соотношением $r_{Ln^{3+}}/r_{Hf^{4+}} > 1.45–1.46$ [3], в то время как для $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$ за счет лантаноидного сжатия это соотношение меньше 1.45, хотя очень часто в литературе твердый раствор $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$ записывают как $Du_2Hf_2O_7$. Вопросы синтеза и формирования кристаллической структуры твердого раствора $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$, а также возможного существования

перехода флюорит \leftrightarrow пироклор рассматривали в работах [4–8], где подтвердили отсутствие существования двойного оксида $Du_2Hf_2O_7$ структурного типа пироклора даже в нанодоменной форме.

Твердые растворы оксидов лантаноидов и гафния считаются перспективными веществами для применения в атомной, аэрокосмической промышленности и энергетике [5, 8]. Особое внимание следует обратить на возможность использования твердых растворов в качестве термобарьерных (ТВС) и защитных (ЕВС) покрытий ответственных деталей энергетических установок, что позволит не только повысить рабочие температуры и ресурс, но и улучшить экологические параметры газотурбинного оборудования [9, 10]. Однако, в этом случае необходимо подтвердить высокую химическую стойкость твердых растворов, особенно в перспективе перехода на новые, более экологичные, в том числе водородсодержащие, виды энергоносителей. В практическом плане требуемые для решения этой проблемы исследования достаточно трудоемки и затратны, но термодинамическое моделирование высокотемпературных процессов способно существенно сократить их объем. Важный фактор моделирования равновесных состояний – элиминирование кинетических особенностей деградации материала в экстремальных условиях. Для проведения модельных расчетов необходимы достоверные данные по температурным зависимостям термодинамических функций, которые могут быть рассчитаны из экспериментальных измерений теплоемкости, а также энтальпии образования.

Молярную теплоемкость твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в температурном интервале 373–1073 К измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [11]. В работе [12] также были выполнены измерения теплоемкости $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в интервале температур 320–1300 К и показано, что результаты [11] сильно завышены по причине использования гелия в качестве инертной атмосферы. Авторы [13] также сообщали об измерениях теплоемкости $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ методом ДСК при 298–800 К, однако параметр кристаллической решетки использованного для измерений образца $a = 5.194 \text{ \AA}$ не соответствует приведенному в базе данных [14] значению ($a = 5.218 \text{ \AA}$) и, скорее всего, не отвечает твердому раствору $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$. Сообщений об измерениях молярной теплоемкости $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области низких (<320 К) температур в литературе не найдено.

Цель настоящей работы – измерение молярной теплоемкости твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ при температурах 0–346 К, анализ особенностей поведения теплоемкости в области низких температур и расчет термодинамических функций в интервале 0–1300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердый раствор $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ синтезировали методом соосаждения гидроксидов в растворе аммиака с последующим обезвоживанием и ступенчатым отжигом полученного осадка. Финальное прокаливание проводили при температуре 1773 К в течение 4 ч для формирования кристаллической структуры. Для синтеза использовали Dy_2O_3 , 99.99%, и диоксид гафния HfO_2 , 99.9%, (ООО “ЛАНХИТ”), предварительно растворенные в соляной кислоте (35–38 мас. %, “ос.ч.” 20–4, ООО “Химмед”). Молярную концентрацию растворов определяли весовым методом. Растворы смешивали в стехиометрическом соотношении и по каплям при интенсивном перемешивании добавляли в раствор аммиака (25–28 мас. % NH_4OH , “ос.ч.”, ООО “Химмед”). Осадок отмывали от ионов хлора и подвергали температурной обработке. Соотношение Dy и Hf определяли химическим анализом (оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 725). Дифракционные исследования проводили на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance Diffractometer ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Морфологию образца и его чистоту исследовали с помощью электронного микроскопа Gross Beam Zeiss NVision 40. Измерения теплоемкости проводили методом релаксационной калориметрии в области температур 2.4–35 К на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств PPMS-9 Quantum Design Inc. [15]. Не-

определенность метода при измерении теплоемкости составляет $\pm 5\%$. Для измерений теплоемкости методом релаксационной калориметрии порошкообразный $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ прессовали в виде таблеток диаметром 3.0 мм, толщиной ~ 1 мм, которые отжигали при 1673 К в течение 4 ч. Измерения теплоемкости при температурах 6.39–346.1 К проводили методом адиабатической калориметрии на автоматической установке БКТ-3, ЗАО ТЕРМИС [16]. Молярную массу $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ принимали равной 793.9758 г/моль в соответствии с рекомендациями [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для синтеза был приготовлен однофазный образец структурного типа флюорита $Fm\bar{3}m$ (рис. 1) с параметром кубической ячейки $a = 5.215(2) \text{ \AA}$, который удовлетворительно соответствует литературным данным: 5.215 \AA [2], 5.220 \AA [5] и 5.218 \AA [14].

Размеры областей когерентного рассеяния превышают 100 \AA (оценка по Дебаю–Шереру), что подтверждается микросъемкой РЭМ поверхности образца (рис. 2). Таким образом, полученный $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ не является наноразмерным, и внесения поправок на размерный фактор в измеренные температурные зависимости термодинамических функций не требуется. По данным химического анализа, образец имеет состав 50.0 мол. % $\text{DyO}_{1.5}$ и 50.0 мол. % HfO_2 при неопределенности 0.2% по каждому компоненту.

Измерения молярной теплоемкости выполнены методами релаксационной калориметрии в 30 точках в интервале 2.4–35.0 К и адиабатической калориметрии в 124 точках в области 6.39–346.1 К (табл. 1).

Высокотемпературная теплоемкость $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ измерена ранее в работе [12] методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 320–1300 К и представлена в виде уравнения Майера–Келли [18]:

$$C_p, \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1} = 269.03 + 0.02565688T - 3871954.4T^{-2}, \quad R^2 = 0.9999. \quad (1)$$

На рис. 3 приведена температурная зависимость молярной теплоемкости твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ по результатам измерений тремя методами: релаксационной и адиабатической калориметрии, а также ДСК из ранее опубликованной работы [12]. Как видно из врезок рис. 3а и 3б, результаты, полученные разными методами, удовлетворительно согласуются между собой в пересекающихся интервалах температуры. На температурной зависимости теплоемкости отсутствуют

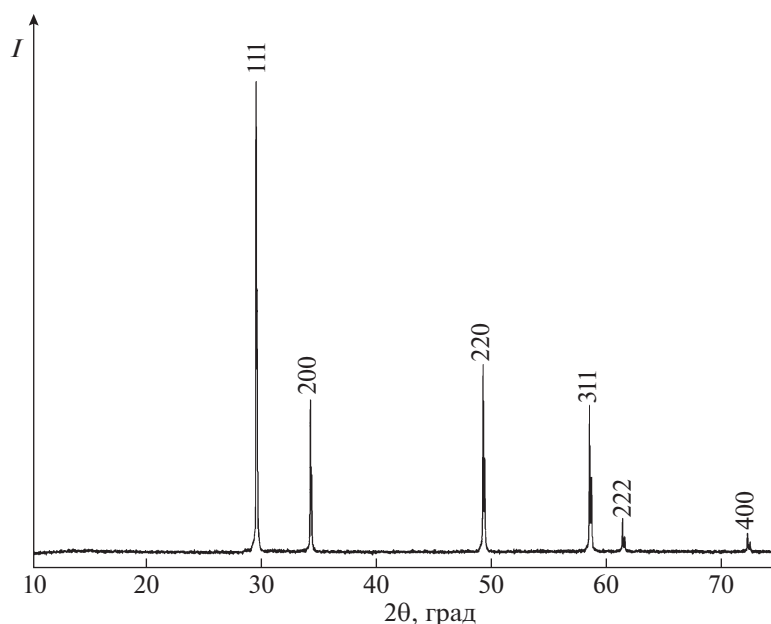


Рис. 1. Дифрактограмма образца твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, структурный тип $Fm\bar{3}m$, $a = 5.215(2) \text{ \AA}$, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

аномалии, соответствующие структурным превращениям, что подтверждает сохранение структурного типа флюорита во всем изученном диапазоне температур.

Особенность температурной зависимости теплоемкости твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ — наличие минимума при $T \approx 8 \text{ K}$ и ее существенное возрастание при дальнейшем понижении температуры (рис. 4). Такое поведение $C_p(T)$ свидетельствует о существовании фазового превращения с максимумом при температуре $T < 2.5 \text{ K}$, которое может иметь магнитную природу. Магнитные переходы различного типа в области низких температур характерны для соединений лантаноидов с частично заполненной $4f$ -электронной оболочкой [19].

Данные по теплоемкости и магнитным измерениям твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ вблизи 0 K в литературе отсутствуют, но в работе [20] представлены результаты изучения теплоемкости $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ в интервале температур 0.06 – 25 K (отметим, что в работе [20] твердый раствор $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, имеющий структуру флюорита, представлен как соединение $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, что не соответствует фазовой диаграмме [1] и кристаллохимическим принципам [3] образования соединений структурного типа пироклора). Авторами [20] обнаружен максимум теплоемкости при $T \approx 1.5 \text{ K}$ и показано, что в отличие от $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, имеющего структурный тип пироклора, магнитное упорядочение в котором представляется спиновым льдом [21], превращение $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$

является антиферромагнитным. Этот факт имеет важное значение для учета энтропии магнитного превращения, которая для спинового льда равна $2R(\ln 2 - \ln 3/2) \approx 8.14 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$, тогда как для антиферромагнитного перехода составит несколько большую величину $2R \ln 2 \approx 11.52 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Мы полагаем, что магнитное поведение $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ аналогично $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, и энтропия его антиферромагнитного превращения составляет $2R \ln 2$, а величины приращения энтальпии $H^\circ(2.5 \text{ K}) - H^\circ(0)$ для этих двух твердых растворов примерно одинаковы и равны $11.7 \text{ Дж моль}^{-1}$ (рассчитано из графических

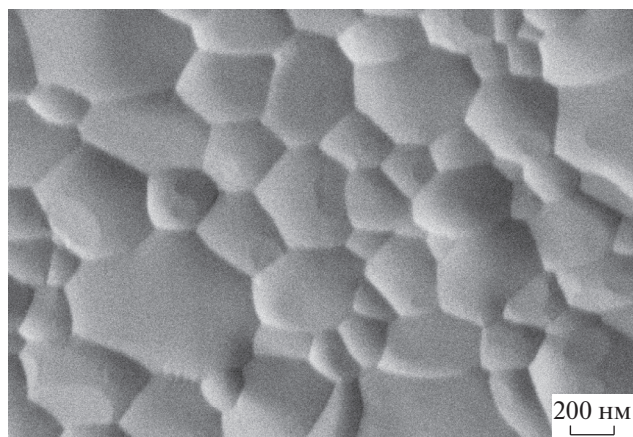


Рис. 2. Микрофотография поверхности образца $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (C_p , Дж моль⁻¹ К⁻¹), $M = 793.6758$ г моль⁻¹, $P = 101.3$ кПа

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Релаксационная калориметрия, $m = 0.02119$ г											
2.441	3.935	3.859	2.252	6.101	1.241	9.730	1.099	15.347	2.816	24.201	9.449
2.675	3.575	4.230	1.987	6.701	1.132	10.664	1.234	16.819	3.647	26.501	12.01
2.932	3.202	4.635	1.744	7.342	1.064	11.674	1.438	18.422	4.705	29.023	15.59
3.214	2.859	5.100	1.530	8.074	1.021	12.789	1.757	20.177	6.089	31.937	18.98
3.522	2.563	5.564	1.377	8.857	1.040	14.017	2.206	22.125	7.799	35.012	23.40
Адиабатическая калориметрия, $m = 3.42799$ г											
6.39	1.320	27.52	13.76	61.85	59.84	103.66	109.9	172.68	171.1	252.51	216.5
6.88	1.270	29.11	15.72	63.50	62.07	106.98	113.5	176.27	173.7	256.71	218.3
7.67	1.200	30.71	17.77	65.16	64.20	110.31	117.0	179.78	176.2	260.90	220.0
8.61	1.170	32.32	19.88	66.82	66.24	113.64	120.5	183.30	178.7	265.04	221.6
9.54	1.220	33.93	21.95	68.47	68.34	116.90	123.9	186.83	181.1	269.19	223.2
10.44	1.343	35.55	24.01	70.13	70.36	116.98	124.5	190.37	183.4	273.29	224.7
11.33	1.524	37.17	26.36	71.99	72.68	119.34	125.8	193.89	185.7	277.39	226.2
12.20	1.759	38.80	28.61	74.05	75.21	122.96	129.3	197.41	187.9	281.42	227.6
13.06	2.056	40.43	30.80	76.11	77.89	126.51	132.6	200.95	190.1	285.45	229.0
13.93	2.337	42.07	33.01	78.17	80.61	130.06	135.9	204.91	192.5	289.43	230.3
14.80	2.665	43.70	35.29	80.23	83.18	133.60	139.2	209.30	195.1	293.33	231.6
15.66	3.040	45.35	37.55	82.30	85.46	137.15	142.3	213.67	197.5	297.19	232.8
16.51	3.466	47.00	39.85	84.37	87.53	140.69	145.5	218.06	200.0	300.78	233.9
17.35	3.935	48.64	42.13	86.44	90.10	144.26	148.5	222.35	202.2	304.96	235.1
18.19	4.490	50.29	44.40	88.50	93.07	147.79	151.5	226.68	204.3	311.22	236.9
19.02	5.097	51.94	46.67	90.57	95.33	151.31	154.5	230.97	206.1	318.38	238.9
19.90	5.804	53.59	48.91	92.65	97.61	154.83	157.4	235.41	208.2	325.44	240.7
21.21	6.898	55.24	51.07	94.72	99.91	158.39	160.2	239.74	210.3	332.42	242.4
22.79	8.443	56.89	53.28	96.80	102.2	161.91	163.0	244.02	212.4	339.34	244.1
24.35	10.13	58.54	55.45	98.88	104.5	165.45	165.7	248.28	214.6	346.06	245.6
25.93	11.91	60.19	57.63	100.96	106.8	168.99	168.4				

данных работы [20]). Такая оценка находится в пределах доверительных интервалов для приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса при 298.15 К.

Как и другие лантаноиды, имеющие электроны на незаполненной 4*f*-электронной оболочке, теплоемкость твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ характеризуется наличием двух типов аномалий –

магнитной в области самых низких температур и аномалии Шоттки, представляющей результат взаимодействия 4*f*-электронов с кристаллическим полем твердого раствора. В отличие от магнитного превращения, аномалия Шоттки проявляется во всем температурном интервале существования твердого раствора и имеет сложную форму. В общем виде, при отсутствии структур-

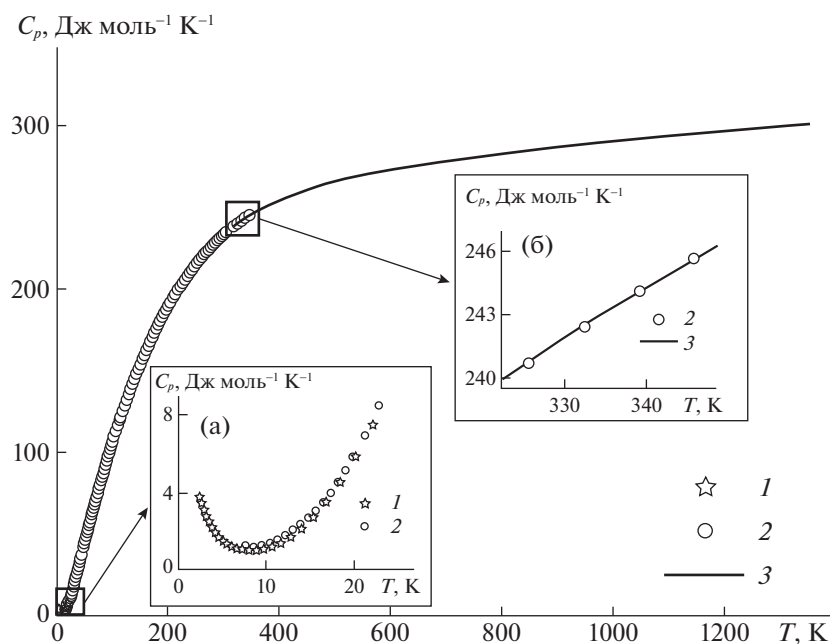


Рис. 3. Экспериментальная теплоемкость твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области температур 2.4–1350 К по результатам измерений методами: 1 – релаксационной, 2 – адиабатической и 3 – дифференциальной сканирующей калориметрии [12]; а – область температуры 0–27 К; б – интервал 325–350 К.

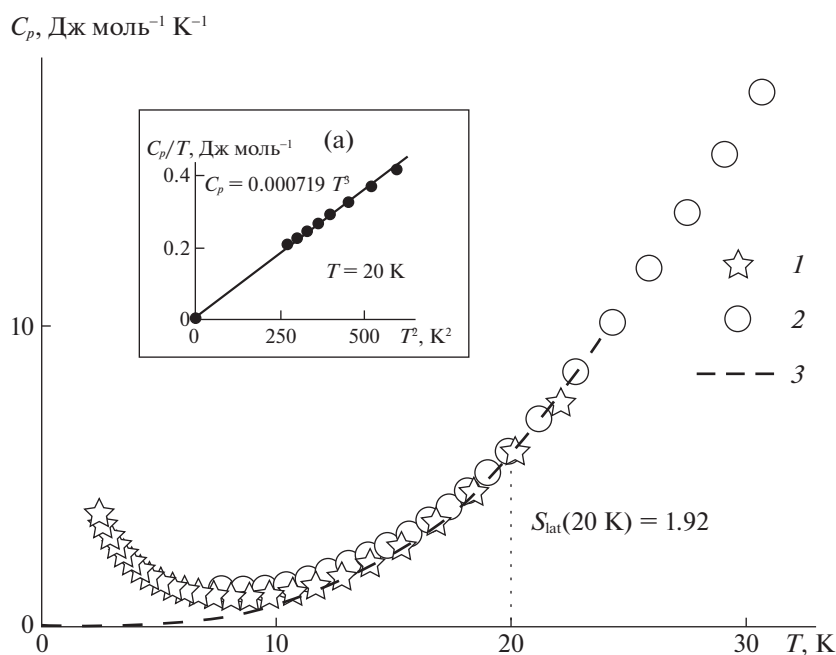


Рис. 4. Молярная теплоемкость твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ при температурах 0–35 К по данным: 1 – релаксационной и 2 – адиабатической калориметрии, 3 – расчет решеточной теплоемкости C_{lat} по уравнению (3). На врезке записана зависимость $C_p/T = f(T^2)$ по уравнению (4).

ных превращений теплоемкость кристаллического вещества можно представить в виде суммы решеточной C_{lat} и электронной C_{el} теплоемкостей,

причем последняя также является суммой двух разных составляющих – магнитной C_{mag} и аномалии Шоттки C_{Sch} [22, 23]:

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

В области низких температур решеточная теплоемкость C_{lat} описывается уравнением Дебая:

$$C_{lat} = AT^3, \quad (3)$$

в том случае, если зависимость

$$C_p/T = f(T^2) \quad (4)$$

носит линейный характер.

Линейный участок уравнения (4) для теплоемкости твердого раствора $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$ найден в области 16–25 К при значении коэффициента $A = 0.000719$ Дж моль⁻¹ К⁻⁴ (рис. 4, врезка). Это означает, что заметный вклад магнитного превращения C_{mag} в теплоемкость наблюдается при температурах ниже 16 К, тогда как значимый вклад аномалии Шоттки C_{Sch} начинается выше 25 К. Расчет энтропийного вклада решеточной теплоемкости при 20 К может быть выполнен по уравнению:

$$S_{lat} = \int_0^{20} AT^2 dT = 1.92 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}. \quad (5)$$

С учетом вклада магнитного превращения $S_{mag} = 2R \ln 2$ общее значение энтропии при 20 К составит

$$S^\circ(20 \text{ К}) = S_{lat} + S_{mag} = 13.44 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}. \quad (6)$$

Именно эту величину учитывали при расчете энтропии и приведенной энергии Гиббса твердого раствора $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$.

Выполнить сглаживание экспериментальных значений теплоемкости $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$ единым способом не удалось из-за аномального роста теплоемкости при низких температурах, поэтому температурный диапазон 2.5–1350 К был разбит на два интервала. Экспериментальные данные в интервале 2.5–35 К сглажены суммой полиномов:

$$C_p = \sum_{i=1}^6 A_i T^i, \quad (7)$$

а в диапазоне и 30–1350 К – с помощью программы SpFit [24, 25]:

$$C_p = \sum_{i=1}^k \alpha_i C_{En} \left(\frac{\theta_i}{T} \right), \quad (8)$$

где $C_{En}(T) = 3Rk^2 \frac{\exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2}$ и $x = \frac{\theta}{T}$, k – число членов разложения.

Найденные коэффициенты уравнений (7) и (8) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты аппроксимирующих уравнений (7) и (8)

$C_p = \sum A_i T^i, 0-35 \text{ К}$						
i	A_i					
0	8.254 ± 0.411					
1	-2.677 ± 0.048					
2	0.3793 ± 0.0045					
3	-0.02727 ± 0.00021					
4	0.001111 ± 0.0000049					
5	$-0.00002231 \pm 0.00000049$					
6	$0.0000001728 \pm 0.00000044$					

$C_p = \sum_{i=1}^k \alpha_i C_{En} \left(\frac{\theta_i}{T} \right), 30-1350 \text{ К}$						
i	α	$\Delta\alpha$	$S(\alpha)^*$	θ	$\Delta(\theta)$	$S(\theta)^*$
1	1.872799	0.16	0.08	110.3495	4.267	2.164
2	4.427454	0.12	0.06	285.7164	11.30	5.73
3	1.79843	0.43	0.225	5212.719	580.8	294.6
4	5.338894	0.17	0.085	713.3665	13.92	7.06

* S – стандартное отклонение

По сглаженным значениям молярной теплоемкости рассчитаны термодинамические функции твердого раствора $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$: энтропия, приращение энтальпии и приведенная энергия Гиббса (табл. 3).

Сглаженные значения температурной зависимости молярной теплоемкости твердого раствора $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$ позволяют оценить общий вид вклада аномалии Шоттки. К сожалению, выполнить оценку решеточного вклада в теплоемкость по модели, предложенной Веструмом [22, 23] невозможно, так как твердый раствор $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$ имеет структуру разупорядоченного флюорита, а гафнаты лантана и гадолиния – пироклора. Поэтому оценка аномального вклада выполнена по разности:

$$\Delta C_p(T) = C_p(Du_2O_3 \cdot 2HfO_2) - C_p(Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2), \quad (9)$$

так как оба твердых раствора имеют одинаковую структуру, а теплоемкость диамагнитного твердого раствора $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$ не содержит вклада аномалии Шоттки и определяется, в основном, решеточной теплоемкостью C_{lat} во всем температурном интервале 0–1350 К.

Для расчета разности (9) использовали опубликованные в работе [26] данные по молярной

Таблица 3. Сглаженные значения молярной теплоемкости $C(T)$ твердого раствора $Du_2O_3 \cdot 2HfO_2$, энтропия $S(T)$, приращение энтальпии $H(T) - H(0)$ и приведенная энергия Гиббса $\Phi(T)$ в интервале температур 2.5–1350 К, $P = 101.3$ кПа

T , К	$C(T)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$S(T)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$H(T) - H(0)$, Дж моль ⁻¹	$\Phi(T)$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
2.5	3.548	9.030	11.70	4.35
3	2.986	9.625	13.33	5.18
4	2.133	10.36	15.86	6.40
5	1.571	10.77	17.69	7.23
6	1.232	11.02	19.07	7.84
7	1.061	11.20	20.21	8.31
8	1.017	11.34	21.24	8.69
9	1.070	11.46	22.27	8.99
10	1.197	11.58	23.40	9.24
12	1.630	11.83	26.19	9.65
14	2.274	12.13	30.06	9.98
16	3.143	12.49	35.44	10.28
18	4.276	12.92	42.81	10.54
20	5.707	13.44	52.74	10.80
22	7.453	14.06	65.85	11.07
24	9.497	14.80	82.75	11.35
26	11.79	15.65	104.0	11.65
28	14.27	16.61	130.1	11.96
30	17.18	17.68	161.2	12.31
35	23.49	23.93	364.5	13.52
40	30.14	27.51	499.2	15.03
45	36.77	31.44	666.4	16.63
50	43.60	35.67	867.2	18.33
60	57.42	44.84	1373	21.96
70	70.78	54.71	2014	25.94
80	83.31	64.98	2785	30.17
90	94.98	75.48	3678	34.61
100	105.9	86.06	4683	39.23
110	116.3	96.65	5794	43.98
120	126.2	107.2	7008	48.80
130	135.7	117.7	8318	53.72
140	144.7	128.1	9720	58.67
150	153.4	138.4	11210	63.67
160	161.5	148.5	12790	68.56
170	169.2	158.5	14440	73.56

Таблица 3. Окончание

T, K	$C(T),$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$S(T),$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	$H(T) - H(0),$ Дж моль ⁻¹	$\Phi(T),$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
180	176.5	168.4	16 170	78.57
190	183.3	178.1	17 970	83.52
200	189.6	187.7	19 830	88.55
210	195.6	197.1	21 760	93.48
220	201.1	206.3	23 740	98.39
230	206.3	215.4	25 780	103.3
240	211.1	224.3	27 870	108.2
250	215.5	233.0	30 000	113.0
260	219.6	241.5	32 180	117.7
270	223.5	249.9	34 390	122.5
280	227.1	258.1	36 650	127.2
290	230.4	266.1	38 930	131.9
298.15	232.9 ± 1.2	272.5 ± 2.9	40 820 ± 240	135.6 ± 1.3
300	233.5	274.0	41 250	136.5
310	236.4	281.7	43 600	141.1
320	239.1	289.2	45 980	145.5
330	241.6	296.6	48 380	150.0
340	243.9	303.9	50 810	154.5
350	246.1	311.0	53 260	158.8
400	255.1	344.4	65 800	179.9
500	266.9	402.7	91 960	218.8
600	274.1	452.1	119 000	253.8
700	279.2	494.7	146 700	285.1
800	283.4	532.3	174 800	313.8
900	287.2	565.9	203 400	339.9
1000	290.7	596.3	232 300	364.0
1100	294.1	624.2	261 500	386.5
1200	297.2	649.9	291 100	407.3
1300	300.1	673.8	320 900	427.0
1350	301.5	685.2	336 000	436.3

Курсивом выделены расчетные значения.

теплоемкости $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$. Как видно из рис. 5, где приведена температурная зависимость разности $\Delta C_p(T)$, она имеет сложный вид и характеризуется наличием максимума в области 150–220 К. Представляет интерес описать полученную зависимость с помощью известных формул для расчета аномальной теплоемкости Шоттки [23]:

$$\Delta C_{\text{el}} = Q^{-2} R^{-1} T^{-2} \left\{ Q \sum_{i=1}^n g_i E_i^2 \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) - \left[\sum_{i=1}^n g_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \right]^2 \right\}, \quad (10)$$

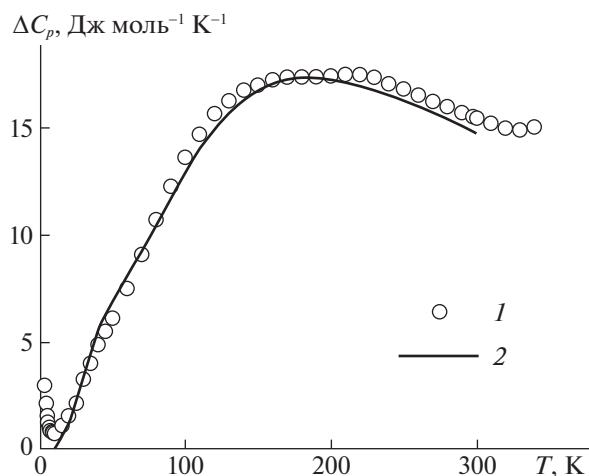


Рис. 5. Оценка аномального вклада в теплоемкость $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$: 1 – разность молярных теплоемкостей $\Delta C_p(T) = C_p(\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2) - C_p(\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2)$ в интервале температур 2.5–350 К; 2 – расчет по уравнению (10) величины $\Delta C_p(T)$, набор частот 74, 125, 261, 355 и 700 см^{-1} .

где $Q = \sum_{i=1}^n g_i \exp\left(\frac{E_i}{RT}\right)$ – статистическая сумма, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, g – степень вырождения, E_i – энергия i -го уровня.

В литературе имеются значения частот штарковских уровней для оксида Dy_2O_3 (74, 261, 355, 505, 602, 746, 1080 см^{-1}) [27], которые были использованы в качестве первого приближения для набора частот, удовлетворительно описывающего аномальную теплоемкость в области 20–300 К. Удовлетворительное описание температурной зависимости $\Delta C_p(T)$ (рис. 5) достигается при использовании набора частот 74, 125, 261, 355 и 700 см^{-1} . Резкое увеличение значений $\Delta C_p(T)$ ниже 20 К обусловлено переходом твердого раствора из парамагнитного в антиферромагнитное состояние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молярная теплоемкость твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ измерена методами релаксационной (2.5–35 К) и адиабатической (6.4–346.1 К) калориметрии на синтезированном и охарактеризованном методами РФА, РЭМ и химического анализа образце. По сглаженным значениям теплоемкости с учетом ранее полученной температурной зависимости теплоемкости (320–1350 К) в интервале 2.5–1350 К рассчитаны термодинамические функции твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$: энтропия, приращение энтальпии и приведенная

энергия Гиббса с учетом энтропийного вклада антиферромагнитного превращения при температуре < 2.5 К. Проведен анализ вклада в теплоемкость аномалии Шоттки. Полученные результаты могут быть использованы для термодинамического моделирования фазовых равновесий с участием твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и разработки технологий синтеза керамических материалов на его основе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-13-00025, <https://rscf.ru/project/18-13-00025/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andrievskaya E.R.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
2. *Arseniev P.A., Glushkova V.B., Evdokimov A.A. et al.* Moskva: Nauka. 1985. 261 p. (in Russian).
3. *Subramanian M.A., Aravamudan G., Rao Subba 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)
4. *Popov V.V., Petrunin V.F., Korovin S.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 1538. <https://doi.org/10.1134/S003602361100184>
5. *Blanchard P.E.R., Liu S., Kennedy B.J. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 2266. <https://doi.org/10.1021/jp311329q>
6. *Popov V.V., Zubavichus Ya.V., Menushenkov A.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 16. <https://doi.org/10.1134/S003602361501009X>
7. *Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavtsev A.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. P. 669. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.019>
8. *Menushenkov A.P., Popov V.V., Zubavichus Ya.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. P. 1450. <https://doi.org/10.1134/s0022476616070210>
9. *Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
10. *Padture N.P., Hell M., Jordan E.H.* // Sci. 2002. V. 296. P. 280. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
11. *López-Cota F.A., Cepeda-Sánchez N.M., Díaz-Guillén J.A. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 1994. <https://doi.org/10.1111/jace.14712>
12. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28004. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.125>
13. *Panneerselvam G., Venkarta Krishnan R., Nagarajan K., Antony M.P.* // J. Therm. Anal. Calor. 2010. V. 101.

- P. 169.
<https://doi.org/10.1007/s10973-009-0430-8>
14. Powder diffraction files (Inorganic Phases) Joint Committee on Powder diffraction Data (JCPDS). ICDD card numbers: 00-024-0360.
15. <https://www.qdusa.com/products/ppms.html>
16. *Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al.* // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. P. 97.
<https://doi.org/0.1134/S0020168520010148>
17. *Wieser M.E.* // *Pure Appl. Chem.* 2006. V. 78. 2051.
<https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
18. *Maier C.G., Kelley K.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
19. *Casion J.D., Cooke A.H., Leask M.J.M. et al.* // *J. Mater. Sci.* 1968. V. 3. P. 402.
<https://doi.org/10.1007/bf00550984>
20. *Ramon J.G.A., Wang C.W., Ishida L. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 99. 214442.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.214442>
21. *Ramirez A.P., Hayashi A., Cava R.J. et al.* // *Nature.* 1999. V. 399. P. 333.
<https://doi.org/10.1038/20619>
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. *Westrum E.F., Jr.* // *J. Thermal Anal.* 1985. V. 30. P. 1209.
<https://doi.org/10.1007/bf01914288>
24. *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>
25. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2013. V. 58. P. 2083.
<https://doi.org/10.1021/je400316m>
26. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // *Dokl. Phys. Chem.* 2021. V. 500. P. 105.
<https://doi.org/10.1134/S001250162110002X>
27. *Gruber J.B., Chirico R.D., Westrum E.F., Jr.* // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76. P. 4600.
<https://doi.org/10.1063/1.443538>