

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 546.661

ТЕРМИЧЕСКИЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
СТАННАТА ЕВРОПИЯ $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

© 2022 г. П. Г. Гагарин^а, А. В. Гуськов^а, В. Н. Гуськов^а, О. Н. Кондратьева^а,
Г. Е. Никифорова^а, К. И. Печковская^а, М. А. Рюмин^{а, *}, А. В. Тюрин^а,
А. В. Хорошилов^а, Н. Н. Ефимов^а, К. С. Гавричев^а

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

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

Поступила в редакцию 13.04.2022 г.

После доработки 20.05.2022 г.

Принята к публикации 23.05.2022 г.

Теплоемкость станната европия со структурой пирохлора измерена методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне температур 3–1350 К. Энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ рассчитаны на основании сглаженных значений теплоемкости. С помощью модели Веструма описана температурная зависимость избыточной теплоемкости, связанной с аномалией Шоттки. На основании литературных и полученных в настоящей работе данных рассчитана энергия Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$ из элементов и из составляющих оксидов. Изучение магнитных свойств показало отсутствие магнитных фазовых переходов в температурном диапазоне 2–300 К. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определены параметры термического расширения в интервале 300–1273 К, по которым рассчитаны величины коэффициентов термического расширения.

Ключевые слова: пирохлор, термодинамика, теплоемкость, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0044457X22100543

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к станнатам редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой пирохлора [1, 2] объясняется возможностью создания на их основе материалов различного назначения: сенсоров, теплозащитных покрытий, люминофоров, катализаторов и др., которые могут быть использованы при воздействии химически активной среды и высоких температур [3–6]. В литературе имеются сведения об исследовании термодинамических свойств $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Энтальпию растворения измеряли путем сброса образцов в расплав $2\text{RbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ при 1078 К [7]. Используя полученные значения энтальпии растворения простых оксидов и станната европия, а также справочные величины, авторы рассчитали энтальпию образования $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ из простых веществ, $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -2889.1$ кДж/моль. Теплоемкость $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ была измерена в области температур 370–1000 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [8] и описана уравнением Майера–Келли [9]. Данные по низкотемпературной теплоемкости станната европия в литературе не найдены.

Определение термодинамических функций в широком температурном диапазоне необходимо для проведения оценки вероятности фазовых превращений в веществе и протекания реакций взаимодействия функциональных материалов с химически активными соединениями в газообразном или конденсированном состоянии.

Цель настоящего исследования – экспериментальное определение температурной зависимости теплоемкости станната европия в широком температурном диапазоне (3–1350 К); согласование экспериментальных данных, полученных разными методами; расчет температурных зависимостей термодинамических функций ($S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $\Phi^\circ(T)$) и стандартных энтропии образования и энергии Гиббса образования $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ из элементов ($\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})$ и $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$); а также оценка вклада аномалии Шоттки в полученную температурную зависимость теплоемкости станната европия. Помимо этого предполагалось экспериментально определить изменение параметров кристаллической решетки станната европия со структурой пирохлора в области высоких температур и оценить коэффициенты термического расширения в диапазоне 300–1273 К. Для

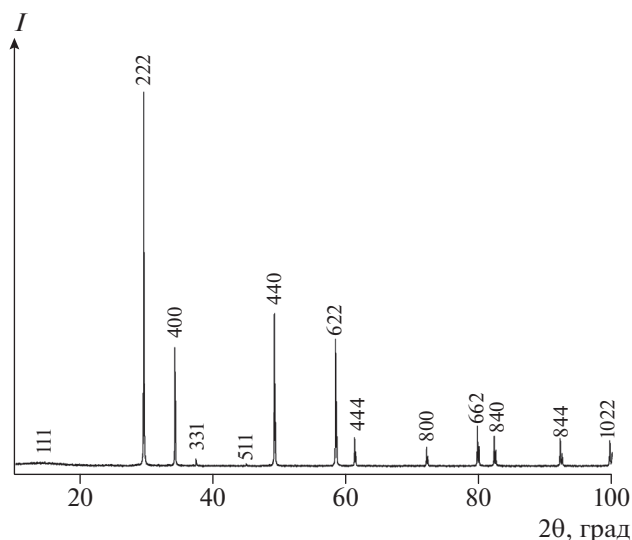


Рис. 1. Дифрактограмма образца станната европия, пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (пироклор).

оценки магнитного поведения планировалось выполнить измерения магнитной восприимчивости и рассчитать эффективный магнитный момент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, идентификация. Образец станната европия $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ синтезировали по методике, описанной в [10]. В качестве исходных реагентов использовали оксид олова SnO_2 (чистота 99.0%, Русхим) и предварительно прокаленный при 1273 К оксид европия (чистота 99.9%, Химмед). Для получения станната структурного типа пироклора образец постадийно отжигали, причем на последней стадии отжиг продолжался 4 ч при 1773 К.

Фазовый состав образца в процессе синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Исследования проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}100^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Расчет кристаллографических параметров синтезированного станната европия осуществляли с помощью программного обеспечения Bruker TOPAS 4.

Химическую чистоту и соотношение катионов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью Bruker M4 TORNADO $\mu\text{-X}$ -ray спектрометра.

После проведения синтетического эксперимента был получен образец белого цвета. Незначительное отклонение в синтезе станната европия от применяемой ранее методики заключалось в дополнительном прокаливании в течение 4 ч при 1773 К для окончательного взаимодей-

ствия исходных компонентов. При синтезе ранее исследованных станнатов лантана и празеодима [10, 11] для получения однофазного образца хватало 4 ч прокаливания при 1673 К. Исследование полученного поликристаллического образца методом рентгеновской дифракции (рис. 1) показало, что синтезированный образец станната европия $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ после прокаливания при температуре 1773 К и охлаждения до 298 К имеет структуру пироклора с параметром решетки $a = 10.4815(1)$ Å. Опубликованные ранее результаты расчета кристаллографических параметров станната европия отличаются большим разбросом значений: $a = 10.474\text{--}10.489$ Å [1, 7–9, 12–16]. Наиболее близкими по величине кристаллографическими параметрами являются: $a = 10.4832(1)$ [8], $10.4822(1)$ [14] и 10.483 Å [15].

Рентгенофлуоресцентный анализ (рис. S1) показал, что соотношение металлов в образце составляет Eu/Sn (ат. %) = $(51.6 \pm 1.5)/(48.4 \pm 1.5)$, а посторонние примеси отсутствуют. Дальнейшие вычисления выполнены в расчете на стехиометрическое соотношение металлов.

Изучение полученного станната европия методом РЭМ (рис. S2) показало, что частицы вещества не являются наноразмерными и образец может быть использован для получения термодинамических данных без введения поправок на размерный фактор.

Калориметрия. Для определения термодинамических функций в широком температурном диапазоне измерения теплоемкости выполнены тремя калориметрическими методами: релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии. Для расчета молярной теплоемкости использовали величину молярной массы 653.215 г/моль [17]. Измерения теплоемкости в области ниже 35 К методом релаксационной калориметрии выполнены на установке по измерению физических свойств PPMS-9 (Quantum Design Inc.) [18] на образце массой 21.79 ± 0.05 мг в режиме охлаждения. При проведении измерений теплоемкости использовали методику, приведенную в [19, 20]. Автоматический адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3 (АОЗТ “Термис”) применяли для измерения низкотемпературной теплоемкости в интервале 13–348 К. Масса измеренного образца составила 1.3714 г. Измерения изобарной теплоемкости в области высоких температур (320–1345 К) выполнены методом отношений на образце массой 61.78 мг с помощью установки синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter (Netzsch GmbH). Развернутое описание методик измерений методами адиабатической калориметрии и ДСК приведено нами ранее в работе [10]. Погрешность определения теплоемкости методом адиабатической калориметрии составляет не более 2% (ниже 15 К),

0.8% (15–50 К) и не более 0.2% (выше 50 К), для метода ДСК не превышает 2.2% во всем изучаемом температурном интервале.

Сглаживание данных по теплоемкости в области низких температур, полученных методами релаксационной и адиабатической калориметрии, выполнено методом, описанным в работах [21, 22].

Высокотемпературная порошковая дифрактометрия. Для структурных исследований использовали порошковый рентгеновский дифрактометр Bruker D8 Discover A25 (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, LynxEye детектор), оснащенный высокотемпературной камерой НТК 1200N. Съемку проводили в интервале углов 10° – 65° с шагом 0.02° (длительность шага 0.35–0.4 с). Измерения выполняли в интервале температур 299–1273 К с шагом 150 К. Образец нагревали со скоростью 10 град/мин с выдержкой образца при каждой температуре перед съемкой 15 мин.

Магнитные свойства. Магнитные свойства станната европия измеряли в интервале температур 2–300 К в магнитном поле 5000 Э с использованием установки PPMS-9 фирмы Quantum Design с опцией определения намагниченности [23<https://www.qdusa.com/products/ppms.html>]. Измерения проводили в процессе охлаждения образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Низкотемпературная теплоемкость

Измерение теплоемкости станната европия в области низких температур выполнено методом адиабатической калориметрии при 136 значениях температуры в интервале 13.84–348.34 К и методом релаксационной калориметрии в режиме охлаждения (27 точек в интервале 3.01–35.00 К). Значения, полученные обоими методами (рис. 2, вставка), удовлетворительно согласуются между собой. Разница полученных значений теплоемкости находится в пределах ошибки определения теплоемкости методом релаксационной калориметрии [19] и не превышает 5%. Температурная зависимость теплоемкости не имеет выраженных аномалий, свидетельствующих о структурных превращениях (рис. 2). Уравнения, использованные для расчета сглаженных значений теплоемкости [21, 22], и их параметры приведены в табл. S1.

Высокотемпературная теплоемкость

Температурная зависимость $C_p(T)$ станната европия, определенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии при нагревании с шагом 5 К в интервале температур 320–1345 К, не имеет видимых аномалий (рис. 3). Для согласования данных ДСК и значений низкотемпературной теплоемкости, полученных абсолютным

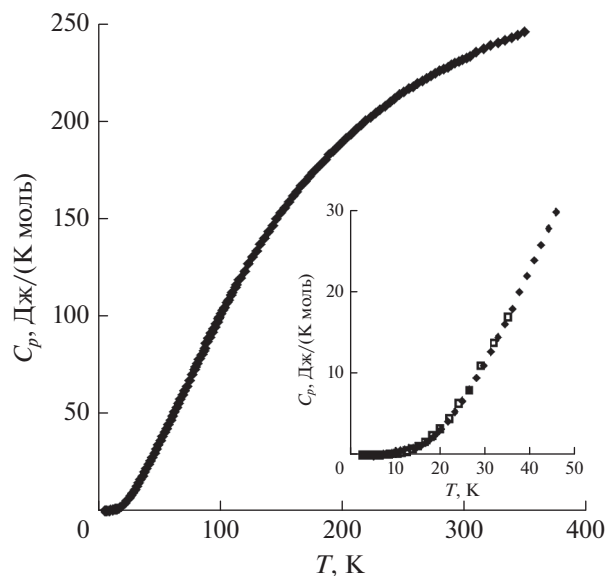


Рис. 2. Теплоемкость станната европия в области низких температур. Символы на вставке: квадраты – релаксационная калориметрия, ромбы – адиабатическая калориметрия.

методом адиабатической калориметрии, выполнена корректировка высокотемпературных данных во всем температурном интервале измерений на величину 0.9 Дж/(К моль), что допустимо в пределах неопределенности метода ДСК. Теплоемкость в области высоких температур можно описать уравнением Майера–Келли [24]:

$$C_p(320 - 1345\text{K}) = 266.35 + 0.043314856T - 4219003.72T^{-2} (R^2 = 0.999987). \quad (1)$$

На рис. 3 приведены результаты настоящей работы и для сравнения литературные данные [9], а также величины, рассчитанные по методу Неймана–Коппа [25] из теплоемкостей SnO_2 [26] и Eu_2O_3 [27]:

$$C_p(\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7, T) = 2C_p(\text{SnO}_2, T) + C_p(\text{Eu}_2\text{O}_3, T). \quad (2)$$

Видно, что все три зависимости хорошо укладываются в приведенный в [10] коридор ошибок метода ДСК (2.2%), хотя кривые имеют разную форму, это может привести к ошибкам при экстраполяции в область более высоких температур.

Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции в изученном интервале температур (3–1350 К) приведены в табл. 1.

Магнитные свойства

Для оценки магнитного поведения станната европия выполнены измерения магнитной вос-

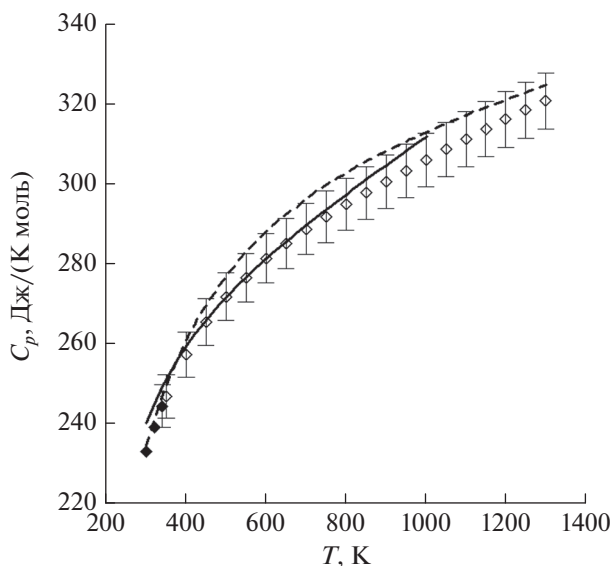


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: незакрашенные ромбы – результаты ДСК (неопределенность величин теплоемкости составляет 2.2%), залитые ромбы – результаты адиабатической калориметрии, сплошная линия – данные работы [9], штриховая линия – оценка по Нейману–Коппу [25].

приемчивости образца массой 0.0843 г и рассчитан эффективный магнитный момент. Вид зависимости χT от температуры образца $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ характерен для соединений Eu^{3+} (рис. 4) [28, 29].

Ион Eu^{3+} имеет диамагнитное основное состояние 7F_0 , а заметное значение величины $\chi T = 3.58 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ ($\mu = 5.35 \mu_B$) при 300 К для соединения $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ обусловлено заселением низколежащего мультиплета 7F_1 . Возбужденное состояние 7F_1 отстоит от основного незначительно – на величину спин-орбитального взаимодействия (λ), которая, в отличие от других ионов трехвалентных лантанидов, составляет всего лишь несколько сотен обратных сантиметров. При понижении температуры уменьшается вероятность заселения состояний 7F_1 , что приводит к значительному уменьшению величины χT с уменьшением температуры до 2 К ($\chi T = 0.04 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ ($\mu = 0.53 \mu_B$)). Зависимость χT от температуры в приближении слабого поля может быть аппроксимирована уравнением Ван Флека [30, 31]:

$$\chi = (N\beta^2/3kTx) \left[24 + (27x/2 - 3/2)e^x + (135x/2 - 5/2)e^{-3x} + (189x - 7/2)e^{-6x} + (405x - 9/2)e^{-10x} + (1485x/2 - 11/2)e^{-15x} + (2457x/2 - 13/2)e^{-21x} \right] / [1 + 3e^{-x} + 5e^{-3x} + 7e^{-6x} + 9e^{-10x} + 11e^{-15x} + 13e^{-21x}], \quad (3)$$

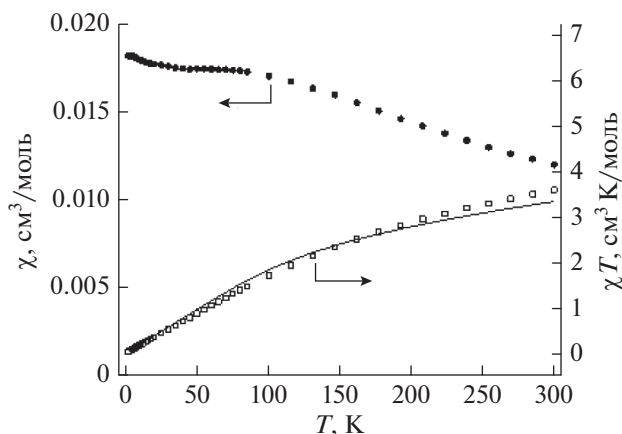


Рис. 4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости (точки) и χT (квадраты) образца $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($H = 5 \text{ кЭ}$). Линия – теоретическая кривая для $\lambda = 216 \text{ см}^{-1}$.

где N – число Авогадро, β – магнетон Бора, k – постоянная Больцмана, $x = \lambda/kT$.

Таким образом, лишь одного параметра спин-орбитального взаимодействия λ достаточно для описания экспериментальных данных. В случае соединения $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ наилучшая аппроксимация получена для параметра $\lambda = 216 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ (сплошная линия на рис. 4).

Линейный ход зависимостей намагниченности от величины приложенного внешнего магнитного поля при гелиевых температурах (рис. 5) указывает на отсутствие ферромагнитных примесей и, возможно, связан с заселением низколежащих возбужденных состояний или микроколичеств парамагнитной примеси ($<1\%$ при $S = 7/2$ для Eu^{2+}).

Аномальная теплоемкость Шоттки

Теплоемкость соединений лантаноидов, за исключением лантана и лутеция, характеризуется наличием аномального вклада, обусловленного взаимодействием электронов на $4f$ -орбитали с кристаллическим полем. Известно, что степень вырождения сложных магнитных структур может быть понижена одним из двух возможных механизмов. В некоторых веществах магнитные моменты перестраиваются кооперативно (например, в антиферро- или ферромагнетиках) при достаточно низких температурах. В этом случае на теплоемкости появляется аномалия в виде λ -пика. С другой стороны, симметрия электрического поля, образованного статическими зарядами анионов вокруг парамагнитных металлических ионов, влияет на степень снятия вырождения созданием ряда состояний с различной энергией. Статистическое распределение электронов на

Таблица 1. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамические функции станната европия (М.м. = 653.3438 г/моль, $p = 101.3$ кПа)

T, K	$C_p^\circ(T), \text{Дж}/(\text{моль K})$	$S^\circ(T), \text{Дж}/(\text{моль K})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{Дж}/\text{моль}$	$\Phi^\circ(T)^*, \text{Дж}/(\text{моль K})$
3	0.03721	0.04130	0.05967	0.02141
4	0.04824	0.05349	0.1023	0.02792
5	0.06179	0.06564	0.1570	0.03424
6	0.08076	0.07847	0.2277	0.04053
7	0.1086	0.09288	0.3215	0.04695
8	0.1492	0.1099	0.4491	0.05372
9	0.2068	0.1306	0.6256	0.06107
10	0.2859	0.1563	0.8699	0.06926
12	0.5272	0.2278	1.662	0.08930
14	0.9108	0.3359	3.074	0.1163
16	1.473	0.4920	5.425	0.1529
18	2.244	0.7078	9.104	0.2020
20	3.248	0.9940	14.55	0.2663
22	4.498	1.360	22.26	0.3484
24	5.993	1.814	32.71	0.4510
26	7.750	2.360	46.38	0.5763
30	11.64	3.736	85.01	0.9019
35	16.85	5.917	156.1	1.457
40	22.70	8.549	255.0	2.174
45	28.82	11.57	383.7	3.047
50	35.18	14.94	543.6	4.065
60	48.28	22.50	960.5	6.494
70	61.63	30.95	1510	9.375
80	75.00	40.05	2193	12.63
90	88.16	49.65	3009	16.21
100	100.9	59.60	3955	20.05
110	113.0	69.79	5025	24.11
120	124.4	80.11	6213	28.34
130	135.0	90.49	7510	32.72
140	144.8	100.9	8910	37.22
150	153.9	111.2	10404	41.81
160	162.2	121.4	11985	46.46
170	170.0	131.4	13646	51.16
180	177.1	141.4	15382	55.90
190	183.8	151.1	17187	60.66
200	189.9	160.7	19056	65.42
210	195.7	170.1	20985	70.18
220	201.0	179.3	22968	74.93
230	206.0	188.4	25003	79.67
240	210.7	197.2	27087	84.39
250	215.0	205.9	29216	89.07
260	219.2	214.5	31387	93.73
270	223.0	222.8	33598	98.36
280	226.6	231.0	35846	102.9
290	230.1	239.0	38130	107.5
298.15	232.7	245.4	40016	111.2
300	233.3	246.8	40447	112.0

Таблица 1. Окончание

T, K	$C_p^\circ(T), \text{Дж}/(\text{моль К})$	$S^\circ(T), \text{Дж}/(\text{моль К})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{Дж}/\text{моль}$	$\Phi^\circ(T)^*, \text{Дж}/(\text{моль К})$
310	236.3	254.5	42795	116.5
320	239.2	262.1	45173	120.9
330	241.9	269.5	47578	125.3
340	244.4	276.8	50010	129.7
350	246.9	283.9	52467	134.0
400	257.2	317.5	65079	154.8
500	271.5	376.6	91566	193.5
600	281.0	427.0	119210	228.3
700	288.2	470.8	147690	259.9
800	294.5	509.7	176830	288.7
900	300.2	544.8	206560	315.2
1000	305.7	576.7	236860	339.8
1100	310.8	606.1	267690	362.7
1200	315.7	633.3	299020	384.1
1300	320.2	658.8	330820	404.3
1350	322.4	670.9	346880	413.9

* $\Phi = -\{[H^\circ(T) - H^\circ(0)]/T - S^\circ(T)\}$.

уровнях с различной энергией, созданных потенциалом поля, ведет к появлению постоянно проявляющегося вклада в теплоемкость, названного аномалией Шоттки [32]. Наличие этой характерной аномалии теплоемкости колоколообразной

формы было показано в свое время в работе [33] для теплоемкости этилсульфатов ряда лантаноидов. Аномальная электронная теплоемкость может быть оценена из спектральных данных [34] (при их наличии) с помощью уравнения:

$$\Delta C_{el} = Q^{-2} R^{-1} T^{-2} \left\{ Q \sum_{i=1}^n g_i E_i^2 \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) - \left[\sum_{i=1}^n g_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \right]^2 \right\}, \quad (4)$$

где $Q = \sum_{i=1}^n g_i \exp\left(\frac{E_i}{RT}\right)$ – статистическая сумма, R – универсальная газовая постоянная, T – абсо-

лютная температура, g – степень вырождения, E_i – энергия i -го уровня, или из данных по теплоемкости магнитного вещества и его диамагнитно-

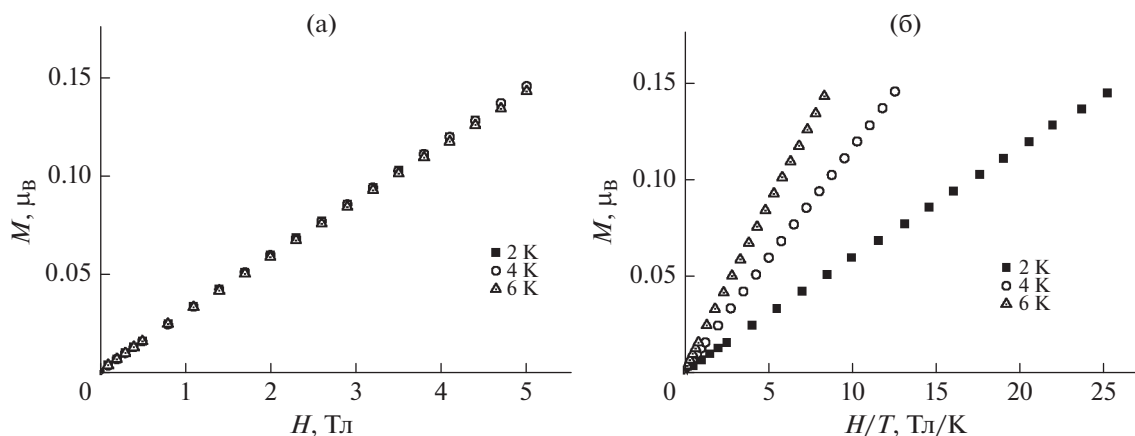


Рис. 5. Зависимость удельного магнитного момента M [μ_B] образца $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ от напряженности магнитного поля (а) и H/T (б) при температурах 2, 4 и 6 К.

го структурного аналога. Модель такого расчета была предложена Веструмом [35].

Для станнатов РЗЭ величина аномальной теплоемкости рассчитывается по уравнению:

$$C_{\text{Sch}} = C_p(\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) - C_{\text{lat}}(\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7), \quad (5)$$

где C_{Sch} – аномальная (или избыточная) теплоемкость Шоттки, $C_p(\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$ – измеренная теплоемкость станната РЗЭ, $C_{\text{lat}}(\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$ – решеточная теплоемкость, вычисленная по данным для соединений лантана, лютеция или гадолиния. По модели Веструма решеточная теплоемкость может быть определена по формуле:

$$f = [V(\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) - V(\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)] / [V(\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) - V(\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)]. \quad (7)$$

Необходимые для расчета объемов элементарных ячеек параметры кубических решеток для станнатов “легких” лантаноидов заимствованы из работ [10, 36] и настоящей работы и составляют 1226.8, 1151.5 и 1144.2 Å для $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ соответственно. Рассчитанная величина f для станната европия равна 0.9116. Эта величина близка к единице, в связи с чем мы полагаем, что в качестве решеточной теплоемкости для $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ можно обоснованно использовать теплоемкость $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, тем более что у соединений европия электронные уровни лежат достаточно высоко (например, по данным работ [37] и [38], у фосфата европия уровень 7F_1 имеет самую низкую частоту около 300 см^{-1}) и значимые величины аномальной теплоемкости Шоттки появляются в той области, где вклад магнитной аномалии и аномалии Шоттки в теплоемкость $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ можно не учитывать.

Для оценки аномальной теплоемкости мы использовали данные измерений теплоемкости станната гадолиния [36, 39] и теплоемкость $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, измеренную в настоящей работе.

Определенная из экспериментальных данных по теплоемкости кривая аномальной теплоемкости имеет в области ниже комнатных температур вид плавной ступени (рис. 6). Выше комнатных температур после некоторого снижения аномальной теплоемкости происходит ее возрастание, что может свидетельствовать о наличии уровней с энергиями выше 1000 см^{-1} .

Выполненная нами оценка частот электронных уровней, ответственных за появление избыточной теплоемкости на начальной стадии (рис. 6), показала, что полученные в эксперименте значения можно в первом приближении описать вкладом с частотой 360 см^{-1} , которая удовлетворительно согласуется с величинами для уровня 7F_1 у свободного иона Eu^{3+} – 379 см^{-1} [40] и некоторых

$$C_{p,\text{lat}} = (1 - f)C_p(\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) + fC_p(\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7). \quad (6)$$

У соединений гадолиния аномалия теплоемкости Шоттки находится в области самых низких температур, в связи с этим она имеет уже незначимые значения при температуре выше 20 К, поэтому ее также можно использовать для оценки решеточной теплоемкости магнитных соединений.

В ходе расчета по формуле (6) принимаются во внимание величины объемов элементарных ячеек (V) исследуемых соединений и соединений диамагнитных лантаноидов и гадолиния:

соединений европия: EuCl_3 – 355 [41] и 363 [37], $\text{Eu}(\text{OH})_3$ – 335 [42] и EuPO_4 – 292 см^{-1} [38]. Однако, судя по ширине максимума и форме кривой избыточной теплоемкости, в спектре станната европия присутствуют другие уровни с более высокими частотами. На рис. 6 показано, что избыточная теплоемкость может быть удовлетворительно оценена с использованием произвольно выбранного набора частот (312, 407, 507, 2500 см^{-1}) с учетом соответствующих степеней вырождения. Можно сравнить эти величины с похожими значениями для фосфата европия из работы [39], полученными расчетом с использованием спектроскопических данных (см^{-1}): 7F_0 : 0; 7F_1 : 292, 409, 456; 7F_2 : 1006, 1012, 1016, 1078, 1185; 7F_3 : 1863, 1889, 1934, 1941, 1945, 1946, 1958. Температурная зависимость избыточной теплоемкости для $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ отличается от зависимости для станната празеодима, представленной в [11], как по виду, так и по амплитуде максимума за счет наличия в спектре $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ уровня с частотой ~ 50 см^{-1} . Следует отметить, что при 298.15 К избыточная энтропия, рассчитанная по значениям аномальной теплоемкости Шоттки $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\Delta S_{\text{изб}} = 20.94$ Дж/(К моль)), составляет почти 10% от общей величины ($S^\circ(298.15 \text{ K}) = 245.4$ Дж/(К моль)). На рис. 7, изображающем изменение избыточной энтропии, видно, что величина, приведенная на 1 г-атом европия, увеличивается во всем изученном диапазоне температур, и при высоких температурах этот фактор обязательно должен учитываться при расчетах термодинамических величин.

Энергия Гиббса образования $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

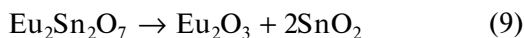
Энергия Гиббса образования позволяет оценить термодинамическую стабильность вещества в широком температурном диапазоне. Она может быть рассчитана из полученных нами данных по энтропии $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, стандартных энтропий простых

веществ: европия (77.822 ± 0.836 Дж/(К моль)), белого олова (51.546 ± 0.209 Дж/(К моль)), кислорода (205.036 ± 0.033 Дж/(К моль)) [43] и литературных значений по энтальпии образования $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ из

простых веществ при стандартных условиях ($\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -2889.1$ кДж/моль) [7]. Энергия Гиббса при температуре 298.15 К может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta_f G^\circ(\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) = \Delta_f H^\circ(\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) - T \{S^\circ(\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7) - [2S^\circ(\text{Eu}) + 2S^\circ(\text{Sn}) + 3.5S^\circ(\text{O}_2)]\}. \quad (8)$$

Рассчитанная по этому уравнению величина $\Delta_f G^\circ(\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$ составляет -2673.8 кДж/моль. Термодинамическая оценка вероятности распада станната европия на оксиды по реакции:



была выполнена с использованием данных по теплоемкости и энтальпиям образования из данной работы, а также работ [26, 27]. Величина энергии Гиббса реакции (9) составляет $\Delta G_r(298.15 \text{ K}) = +63.14$ кДж/моль при комнатной температуре и не изменяет знак при увеличении температуры до 1800 К, что свидетельствует о стабильности станната европия в данном температурном интервале.

Полученные в работе термодинамические величины обобщены в табл. 2.

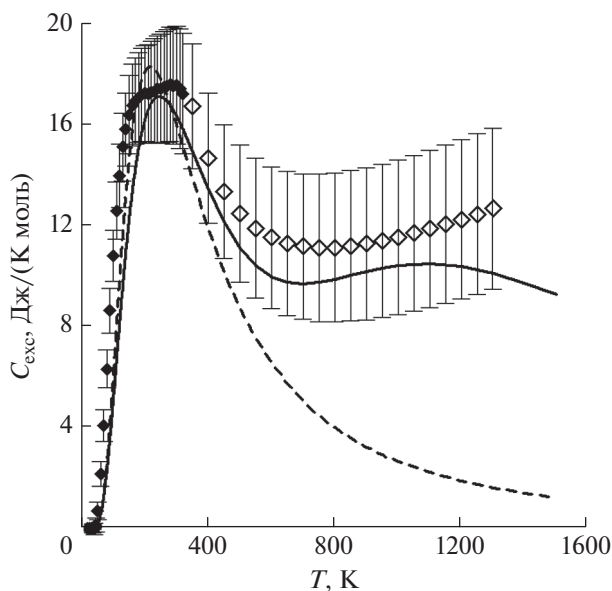


Рис. 6. Избыточная теплоемкость $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в интервале температур 0–1300 К, определенная по уравнению (5) (незакрашенные и залитые ромбы). Сплошной линией показана аномальная теплоемкость Шоттки, рассчитанная по уравнению (4), для набора частот 312, 407, 507, 2500 cm^{-1} . Для сравнения штриховой линией показан вид кривой теплоемкости Шоттки для частоты 360 cm^{-1} , вертикальными линиями – коридор ошибок, равный 1% от измеренной величины теплоемкости станната европия.

Термическое расширение

Термическое расширение станната европия изучено методом высокотемпературной дифракции в интервале 298–273 К. Температурная зависимость параметра a кубической ячейки удовлетворительно описывается линейной зависимостью (рис. 8):

$$a(\text{Å}) = 10.4523 + 9.01532 \times 10^{-5} T (R^2 = 0.9983), \quad (10)$$

что свидетельствует о постоянстве линейного относительного коэффициента термического расширения:

$$\alpha_{298}(\text{K}^{-1}) = 1/a(298\text{K}) da(T)/dT = 8.38 \times 10^{-6}. \quad (11)$$

Температурные зависимости параметра кубической решетки a и линейного относительного термического расширения (TE) приведены в табл. 3.

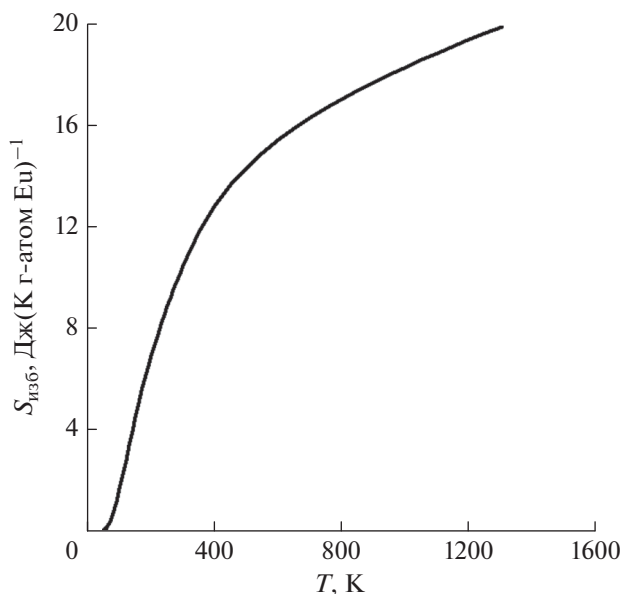


Рис. 7. Температурная зависимость избыточной энтропии $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ для 1 г-атома Eu в интервале 0–1300 К.

Таблица 2. Термодинамические функции станната европия

Функция	Величина	Источник
$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	$-2\ 889.1 \pm 7.6$	[7]
$C_p^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К моль)	232.7 ± 1.2	Наст. работа
$S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К моль)	245.4 ± 2.8	Наст. работа
$H^\circ(298.15 \text{ K}) - H^\circ(0)$, кДж/моль	40.02 ± 0.30	Наст. работа
$\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})$, Дж/(К моль)	730.962^*	Наст. работа, [43]
$\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	$-2\ 671.1$	Наст. работа, [7, 43]
$\Delta_f G_{ox}^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	-63.14	Наст. работа, [26, 27]

* Число значащих цифр соответствует приведенному в [43].

Таблица 3. Температурные зависимости параметра кубической решетки a и линейного относительного термического расширения (TE) станната европия $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора, $p = 101.3$ кПа

T , К	a , Å	TE , %
298	10.4815	0.00
423	10.4898	0.08
573	10.5025	0.20
723	10.5159	0.33
873	10.5307	0.47
1023	10.5450	0.61
1173	10.5590	0.74
1273	10.5671	0.82

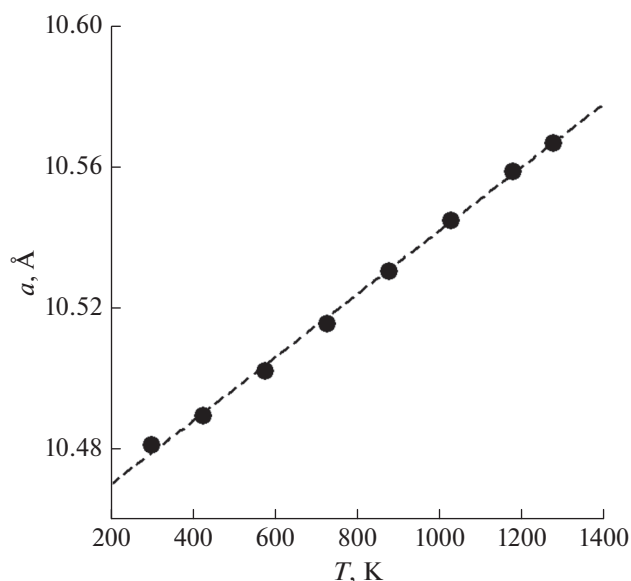


Рис. 8. Температурная зависимость параметра a кристаллической решетки $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерение теплоемкости станната европия со структурой пирохлора методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне температур 3–1350 К позволило рассчитать энтропию, изменение энтальпии и приведенную энергию Гиббса. Выделена теплоемкость аномалии Шоттки и оценены частоты электронных уровней для ее описания. Исходя из литературных и полученных в настоящей работе данных рассчитана энергия Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$ из элементов. С помощью магнитных исследований в интервале температур 2–300 К показано определяющее влияние ионов Eu^{3+} с диамагнитным основным состоянием на магнитное поведение станната европия, а также отсутствие аномалий, связанных с переходом в иное магнитное состояние. На основании измерений, проведенных методом высокотемпературной рентгеновской дифракции, определен линейный характер увеличения параметра a кубической элементарной ячейки в интервале температур 300–1273 К и рассчитаны параметры термического расширения $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках госзадания ИОНХ РАН на проведение фундаментальных исследований с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kennedy B.J., Hunter B.A., Howard C.J. // J. Solid State Chem. 1997. V. 130. № 1. P. 58. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7277>

2. *Subramanian M.A., Aravamudan G., SubbaRao 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)
3. *Subramanian M.A., Sleight A.W.* // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. Gschneidner K.A., Eyring L. Amsterdam: Elsevier, 1993. V. 16. Ch. 107. P. 225.
[https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)80018-2](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)80018-2)
4. *Cheng H., Wang L., Lu Z.* // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 025706.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/02/025706>
5. *Coles G.S.V., Bond S.E., Williams G.* // J. Mater. Chem. 1994. V. 4. № 1. P. 23.
<https://doi.org/10.1039/jm9940400023>
6. *Babu M.S., Kiruba M., Dharuman N. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 14. P. 17620.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.327>
7. *Lian J., Helean K.B., Kennedy B.J. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 2343.
<https://doi.org/10.1021/jp055266c>
8. *Denisova L.T., Irtuygo L.A., Kargin Yu.F. et al.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 8. P. 811. [Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. // Неорганические материалы. 2016. № 8. С. 874.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168516080057>
9. *Denisova L.T., Kargin Yu.F., Denisov V.M.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 9. P. 956. [Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. // Неорганические материалы. 2017. № 9. С. 975.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168517090059>
10. *Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 1. P. 97. [Рюмин М.А., Никуфорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 1. С. 102.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168520010148>
11. *Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Ryumin M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1891. [Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Рюмин М.А. и др. // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1668.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620120207>
12. *Brisse F., Knop O.* // Can. J. Chem. 1968. V. 46. № 6. P. 859.
<https://doi.org/10.1139/v68-148>
13. *Whinfrey C.G., Eckart D.W., Tauber A.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 11. P. 2695.
<https://doi.org/10.1021/ja01496a010>
14. *Douma M., Chtoun El H., Trujillano R., Rives V.* // Mater. Res. Bull. 2010. V. 45 P. 29.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.09.011>
15. *Lobenstein H.M., Zilber R., Zmora H.* // Phys. Lett. 1970. V. 33A. P. 453.
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(70\)90604-3](https://doi.org/10.1016/0375-9601(70)90604-3)
16. *Powell M., Sanjeeva L.D., McMillen C.D. et al.* // Cryst. Growth Des. 2019. V. 19. P. 4920.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01889>
17. *Meija J., Coplen T.B., Berglund M. et al.* // Pure Appl. Chem. 2016. V. 88. № 3. P. 265.
<https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>
18. *Shi Q., Boerio-Goates J., Woodfield B.F.* // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 43. № 8. P. 1263.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.03.018>
19. *Dickson M.S., Calvin J.J., Rosen P.F., Woodfield B.F.* // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 136. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.05.009>
20. *Rosen P.F., Calvin J.J., Dickson M.S. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 136. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.05.008>
21. *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>
22. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083.
<https://doi.org/10.1021/je400316m>
23. <https://www.qdusa.com/products/ppms.html>
24. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
25. *Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
26. *Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В.Е. и др.* // Геохимия. 2004. № 10. С. 1096.
27. *Konings R.J.M., Benes O., Kovacs A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. P. 013101.
<https://doi.org/10.1063/1.4825256>
28. *Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B., Gavrikov A.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2019. V. 486. P. 499.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.11.006>
29. *Gavrikov A.V., Efimov N.N., Dobrokhotova Zh.V. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 11806.
<https://doi.org/10.1039/c7dt02175e>
30. *Kahn O.* Molecular Magnetism. VCH Publishers Inc., 1993. 380 p.
31. *Andruh M., Bakalbassis E., Kahn O. et al.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. P. 1616.
<https://doi.org/10.1021/ic00061a017>
32. *Schottky W.* // Physik. Zeitschr. 1922. Bd. 23. S. 448.
33. *Meyer H., Smith P.L.* // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 9. P. 285.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(59\)90105-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90105-2)
34. *Justice B.H., Westrum E.F., Jr.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 339.
<https://doi.org/10.1021/j100796a031>
35. *Westrum E.F., Jr.* // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. № 6. P. 1209.
<https://doi.org/10.1007/bf01914288>
36. *Pechkovskaya K.I., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 472. [Печковская К.И., Никуфорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 476.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040155>

37. *Kowalski P.M., Beridze G., Vinograd V.L., Bosbach D.* // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 464. P. 147.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.04.032>
38. *Thiriet C., Konings R.J.M., Javorsky P. et al.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2005. V. 37. P. 131.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.07.031>
39. *Khoroshlov A.V., Guskov V.N., Guskov A.V. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. P. 918. [*Хорошилов А.В., Гуськов В.Н., Гуськов А.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96. № 5. С. 621.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722050144>]
40. *Binnemans K.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 295. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>
41. *Westrum E.F., Jr., Chirico R.D.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1980. V. 12. P. 717.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90169-X](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90169-X)
42. *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)
43. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М., 1965–1982.