

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$

© 2024 г. А.В. Гуськов^{а,*}, П.Г. Гагарин^а, В.Н. Гуськов^а,
А.В. Хорошилов^а, К.С. Гавричев^а

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

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

Поступила в редакцию 14.06.2023

После доработки 14.06.2023

Принята к публикации 28.06.2023

Изобарная теплоемкость образца твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, охарактеризованного методами РФА, электронной микроскопии и химического анализа, измерена методами релаксационной, адiabатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 2.4–1807 К; рассчитаны термодинамические функции. Определен вклад аномалии Шоттки в области 2.4–300 К.

Ключевые слова: теплоемкость, термодинамические функции, двойной оксид эрбия-гафния.

DOI: 10.31857/S0044453724010102, **EDN:** SFUIJB

Согласно литературным данным, непрерывные ряды твердых растворов оксидов тяжелых лантаноидов ($\text{Dy} \dots \text{Lu}$) и гафния характеризуются высокими температурами плавления и, как считается, отсутствием структурных превращений в широкой температурной области [1, 2]. Твердые растворы $x\text{Ln}_2\text{O}_3(1-x)\text{HfO}_2$, $x=0-0.6$, кристаллизуются в структурном типе дефектного флюорита ($Fm\bar{3}m$). Центром этих твердых растворов следует считать состав $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ со стехиометрическим отношением металлов 1:1. Особенности формирования кристаллической структуры описаны в работе [3]. Из-за высоких температур плавления (2400–2800°C) и исключительно низких скоростей установления равновесий при температурах ниже 1800°C фазовые диаграммы в системах Ln_2O_3 – HfO_2 изучены достаточно схематично. Существует, однако, предположение о том, что в области низких температур (<300–400°C) твердые растворы способны претерпевать распад на диоксид гафния и $\text{Ln}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ – так называемую 5-фазу по аналогии с тем, как это наблюдали в результате длительных отжигов в течение 4500–5000 ч при 400°C в системах Y_2O_3 – HfO_2 [4] и Yb_2O_3 – HfO_2 [5]. Отметим, что такие эксперименты затруднительны и не гарантируют достижения равновесного результата. Так как двойные оксиды лантаноидов и гафния рассматриваются в перспективе как основа термобарьерных материалов [6–9], проблемы распада твердых растворов, а также высокотемпературной коррозионной стойкости в агрессивных средах [10, 11] носят принципиальный характер. Экспериментальное решение этих вопросов до-

статочно затратно и трудоемко, но ограничить объем исследований возможно применением математического моделирования [12, 13] при условии, что имеются надежные данные по термодинамическим свойствам участвующих в фазовых процессах веществ.

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в интервале температур 320–1300 К представлена в работе [14] наряду с температурной зависимостью параметра кубической решетки, где также показано отсутствие структурных превращений при этих температурах, однако полного представления о термодинамических функциях двойного оксида эрбия-гафния на настоящий момент в литературе не найдено.

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение изобарной теплоемкости твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в широком интервале температур 2–1800 К и расчет его термодинамических функций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, идентификацию твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и калориметрические исследования в области температур 2–350 К проводили так, как это описано в работе [3] при исследовании $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$. Для измерений теплоемкости в интервале температур 317–1807 К использовали установку термического анализа DSC 404 F1 Pegasus® фирмы Netzsch [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для измерений синтезирован однофазный образец $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ структурного типа дефектного флюорита с параметром ячейки $a = 5.185 \text{ \AA}$ (рис. 1). Образец, по результатам EDX, не содержал посторонних примесей и не являлся наноразмерным в соответствии с оценками ширины рефлексов дифрактограммы по Шереру. Микрофотография поверхности приведена на рис. 2. В соответствии с результатами химического анализа образец содержал $50.15 \pm 0.05 \text{ мол. \% } 2\text{HfO}_2$.

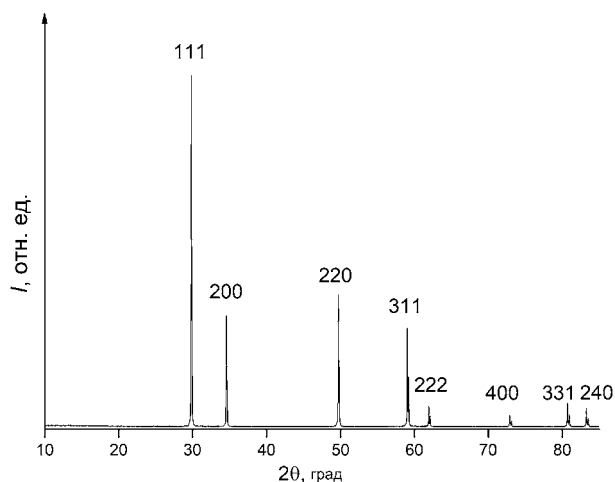


Рис. 1. Дифрактограмма образца твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, структурный тип $Fm\bar{3}m$, $a = 5.185(2) \text{ \AA}$, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $X = 1.5418 \text{ \AA}$.

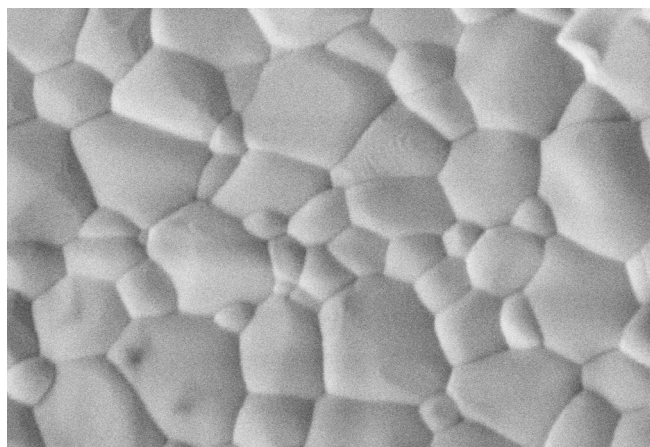


Рис. 2. Морфология образца твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, $\times 100000$.

Измерения теплоемкости выполнены методами релаксационной в 30 точках и интервале $2.39\text{--}35.0 \text{ K}$, адиабатической в области температур $4.72\text{--}349.7 \text{ K}$ в 150 точках и дифференциальной

сканирующей калориметрии в 150 точках в интервале $317\text{--}1807 \text{ K}$, рис. 3. Как видно из врезок на рис. 3, результаты, полученные разными калориметрическими методами, удовлетворительно согласуются между собой. Зависимость теплоемкости от температуры не содержит признаков структурных превращений. В области самых низких температур (рис. 4) обнаружено существование минимума теплоемкости при $\sim 5 \text{ K}$, который возникает вследствие магнитных превращений при температурах ниже 2 K . Точное расположение максимума теплоемкости при магнитном упорядочении неизвестно, однако следует предположить, по аналогии с другими соединениями лантаноидов, что его температура находится около 1 K , а вклад в энтропию твердого раствора составляет $2R\ln 2$. Сравнение температурного хода теплоемкости с теплоемкостями твердых растворов $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (3) [16] и $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (4) [3] показывает, что помимо магнитного превращения в области самых низких температур присутствует заметный вклад аномалии Шоттки, так как при ее отсутствии решеточная теплоемкость $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ должна занимать положение между кривыми теплоемкости $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ вследствие уменьшения объема кристаллической решетки из-за лантаноидного сжатия.

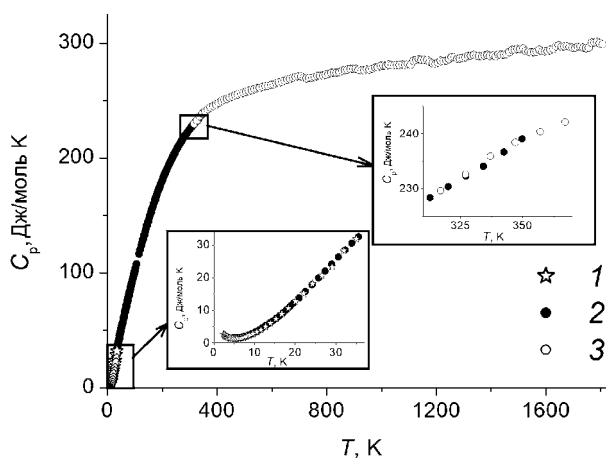


Рис. 3. Экспериментальная теплоемкость твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (флюорит) по результатам: 1 — релаксационной, 2 — адиабатической и 3 — дифференциальной сканирующей калориметрии; на врезках — области низких температур ($0\text{--}37 \text{ K}$) и стыковки данных адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии ($320\text{--}360 \text{ K}$).

К сожалению, выделить индивидуальные вклады решеточной, магнитной и аномальной Шоттки теплоемкости в области самых низких температур в настоящем исследовании не представляется возможным. По этой причине термодинамические функции рассчитаны без учета

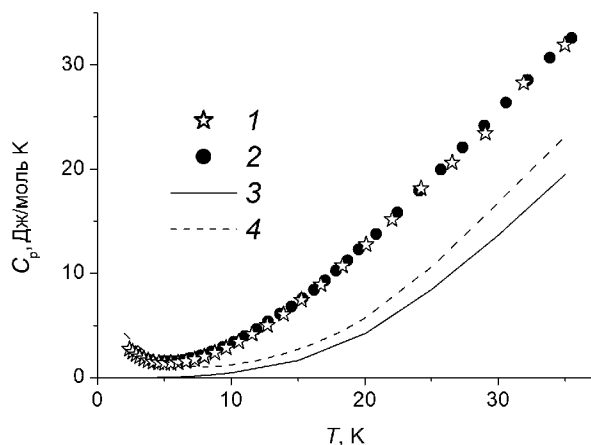


Рис. 4. Теплоемкость твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области самых низких температур по данным: 1 – релаксационной, 2 – адиабатической калориметрии; 3 – теплоемкость твердого раствора $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [16], 4 – теплоемкость твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [3].

накопления энтропии в интервале 0–2 К. Сглаживание теплоемкости выполнено в области 2–35 К с использованием полинома 6-й степени $C_p = \sum A_i T^i$ ($i=0..6$), а в температурном интервале 20–1800 К – с помощью программы CpFit [17, 18]. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные значения термодинамических функций приведены в таблице 1.

В отличие от магнитных явлений, приводящих к увеличению теплоемкости в узком температурном интервале, взаимодействие 4f электронной оболочки происходит в широком температурном интервале, что и вносит аномальный вклад в теплоемкость (аномалия Шоттки) [19]. Для того

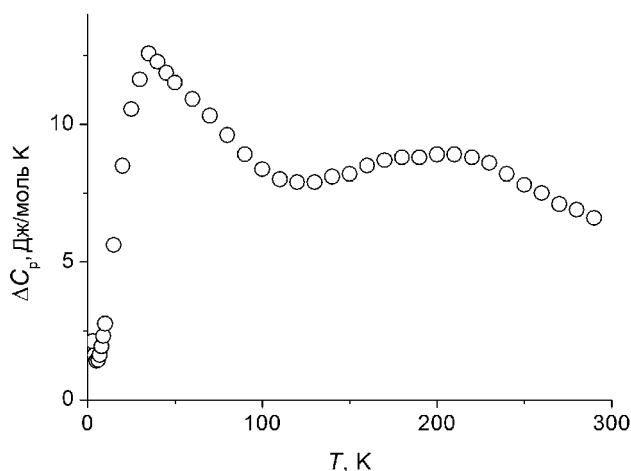


Рис. 5. Разность теплоемкостей твердых растворов $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [16].

чтобы определить его величину, необходимо выделить решеточную теплоемкость. В первом приближении, считая, что теплоемкость твердого раствора $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ незначительно отличается от решеточной теплоемкости $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, определили общий вид аномалии Шоттки (рис. 5). Как видно, наблюдается ярко выраженный максимум величиной ~15 Дж/(моль К) при температуре около 50 К и более пологий (~7 Дж/(моль К)) – при температуре ~210 К. Следует отметить, что общий вид кривой аномальной теплоемкости $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ согласуется с кривой теплоемкости Шоттки для полупрозрачного оксида Er_2O_3 [20].

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ может быть также описана уравнением Майера – Келли (320–1310 К) [21]:

$$C_p, \text{ Дж / (моль К)} = 261.9 +$$

$$+ 0.0212659 \cdot T - 3735412.9 / T^2, R^2 = 0.9949$$

В работе [14] для измерений высокотемпературной теплоемкости в интервале 320–1300 К использовали установку синхронного термического анализа DSC 404 F1 Jupiter® фирмы Netzsch и был получен результат:

$$C_p, \text{ Дж / (моль К)} = 269.5 + 0.0207984 \cdot T - 4662594.6 / T^2, R^2 = 0.9999$$

Сравнение полученных зависимостей показывает, что разность в результатах расчетов по этим уравнениям не превышает 2%, что ниже погрешностей каждой из калориметрических установок.

На рис. 6 приведены сравнение высокотемпературной теплоемкости твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (1) и модельный расчет (2) из теплоемкостей простых оксидов Er_2O_3 [22] и HfO_2 [23]. Как и для большинства гафнатов лантаноидов

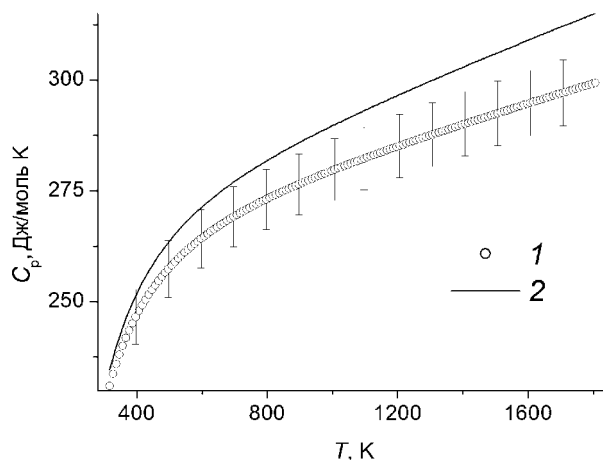


Рис. 6. Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (1) и модельный расчет (2) из теплоемкостей простых оксидов Er_2O_3 [22] и HfO_2 [23].

и твердых растворов, модельный расчет теплоемкости значительно отличается от экспериментальных значений, и ее использование в расчетах

может привести к ошибочному результату, особенно при экстраполяции в область высоких температур.

Таблица 1. Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (флюорит)

T , К	$C_p(T)$, Дж/(моль К)	$S(T)-S(2\text{ К})$, Дж/(моль К)	$H(T)-H(2\text{ К})$, Дж/моль	$\Phi(T)$, Дж/(моль К)
2	3.046	0	0	0
3	2.122	1.044	2.545	0.1962
4	1.615	1.577	4.383	0.4811
5	1.429	1.912	5.882	0.7357
6	1.486	2.174	7.322	0.9541
7	1.729	2.420	8.916	1.146
8	2.115	2.674	10.83	1.321
9	2.613	2.951	13.18	1.486
10	3.203	3.256	16.08	1.648
11	3.872	3.592	19.62	1.809
12	4.611	3.961	23.85	1.973
13	5.416	4.361	28.86	2.141
14	6.286	4.794	34.71	2.315
15	7.219	5.259	41.45	2.495
16	8.212	5.756	49.16	2.684
17	9.265	6.285	57.90	2.880
18	10.37	6.846	67.71	3.084
19	11.53	7.438	78.66	3.298
20	12.72	8.059	90.78	3.520
22	15.20	9.387	118.7	3.992
24	17.72	10.82	151.6	4.501
26	20.22	12.34	189.6	5.045
28	22.71	13.92	232.5	5.622
30	25.30	15.58	280.5	6.230
32	28.42	17.30	334.0	6.868
34	30.88	19.10	393.4	7.534
35	32.05	20.02	424.8	7.878
40	37.84	24.67	599.5	9.685
45	43.63	29.46	803.2	11.62
50	49.44	34.36	1036	13.64
60	60.84	44.39	1588	17.93
70	71.64	54.59	2251	22.44
80	81.78	64.83	3018	27.10
90	91.43	75.02	3885	31.86
100	100.8	85.14	4846	36.68
110	110.0	95.18	5900	41.54
120	119.0	105.1	7045	46.43
130	127.9	115.0	8280	51.32
140	136.5	124.8	9602	56.22
150	144.8	134.5	11010	61.12

Таблица 1. Окончание

T , К	$C_p(T)$, Дж/(моль К)	$S(T)-S(2\text{ К})$, Дж/(моль К)	$H(T)-H(2\text{ К})$, Дж/моль	$\Phi(T)$, Дж/(моль К)
160	152.8	144.1	12500	66.01
170	160.4	153.6	14060	70.88
180	167.6	163.0	15700	75.74
190	174.3	172.2	17410	80.57
200	180.7	181.3	19190	85.38
220	192.1	199.1	22920	94.92
240	202.1	216.2	26860	104.3
260	210.7	232.8	30990	113.6
280	218.1	248.7	35280	122.7
298.15	224.0	262.5	39290	130.7
300	224.5	263.9	39710	131.6
320	230.1	278.6	44260	140.3
340	234.9	292.7	48910	148.8
350	237.1	299.5	51270	153.1
400	246.1	331.8	63360	173.4
500	257.7	388.1	88607	210.9
600	264.6	435.8	114700	244.5
700	269.3	476.9	141500	274.8
800	273.0	513.1	168600	302.4
900	276.1	545.5	196000	327.6
1000	279.1	574.7	223800	350.9
1100	281.9	601.4	251800	372.5
1200	284.7	626.1	280200	392.6
1300	287.3	649.0	308800	411.5
1400	289.9	670.4	337600	429.2
1500	292.3	690.4	366800	445.9
1600	294.5	709.4	396100	461.8
1700	296.6	727.3	425700	476.9
1800	298.6	744.3	455400	491.3

ВЫВОДЫ

На синтезированном и идентифицированном методами РФА, химического анализа и электронной микроскопии образце твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ измерена изобарная теплоемкость в интервале температур 2.4–1807 К, выполнено сглаживание и рассчитаны термодинамические функции в указанной области температур. Проведена оценка вклада аномалии Шоттки в области 2–300 К, и показано наличие двух максимумов. Установлено, что использование модельного расчета теплоемкости $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ из простых оксидов по Нейману – Коппу дает завышенные значения. Аномалий, свидетельствующих о протекании

структурных превращений, во всем изученном интервале температур не найдено.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-13-00025, <https://rscf.ru/project/18-13-00025/>, с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andrievskaya E.R.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.eurceram-soc.2008.01.009>
2. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. Москва: «Наука», 1985. 261 с.
3. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1230. <https://doi.org/10.31857/S004445372209014X> [*Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1831. <https://doi.org/10.1134/S0036022442209014X>]
4. *Trubelja M.F., Stubican V.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. P. 662. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb06385.x>
5. *Duran P., Pascual C.* // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 1178. <https://doi.org/10.1007/bf01120027>
6. *Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 1. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(03)00129-8)
7. *Mehboob G., Liu M.-J., Xu T., Hussain S. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 46. P. 8497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.20>
8. *Padtare N.P.* // Science. 2002. V. 296. P. 280. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
9. *Wu Z., Hong D., Zhong X., Niu Y., Zheng X.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 21133. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.280>
10. *Poerschke D.L., Barth T.L., Levi C.G.* // Acta Mater. 2016. V. 120. P. 302. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.077>
11. *Poerschke D.L., Jackson R.W., Levi C.G.* // Ann. Rev. Mater. Res. 2017. V. 47. P. 297. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-010917-105000>
12. *Summers W.D., Poerschke D.L., Begley M.R., et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. P. 5196. <https://doi.org/10.1111/jace.17187>
13. *Fabrichnaya O., Seifert H.J.* // J. Phase Eq. Diffus. 2010. V. 32. P. 2. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9815-4>
14. *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>
15. <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/pribo-ry-resheniya/differencialnaya-skaniruyushhaya-kalorimetriya-dsk-differencialnyj-termicheskij-analiz-dta/dsc-404-f1-pegasus>
16. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н.* // Докл. РАН. Химия. Науки о материалах. 2021. Т. 498. С. 83. <https://doi.org/10.31857/S2686953521050083>
17. *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>
18. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
19. *E.F. Westrum, Jr.* // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. P. 1209
20. *Gruber G.B., Chirico R.D., Westrum E.F., Jr.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 4600.
21. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.
22. *Konings R.J.M., Benes O., Kovacs A. et al.* // J. Phys. Chem. Refer. Data. 2014. V. 43. P. 013101. <https://doi.org/10.1063/1.4825256>
23. *Pankratz L.B.* // U.S. Bureau of Mines Bulletin. 1982. V. 672. P. 509.