Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Is

ГУСЬКОВ АНТОН ВЛАДИМИРОВИЧ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ ЛАНТАНОИДОВ И ГАФНИЯ

1.4.4 – физическая химия (химические науки)

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель:	Гавричев Константин Сергеевич доктор химических наук, главный научный сотрудник, лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН		
Официальные оппоненты:	Алиханян Андрей Сосович доктор химических наук, главный научный сотрудник, лаборатория физических методов исследования строения и термодинамики неорганических соединений ИОНХ РАН		
	Зверева Ирина Алексеевна доктор химических наук, профессор кафедра химической термодинамики и кинетики Института химии Санкт-Петербургского государственного университета		
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова		

Защита состоится 14 декабря 2023 г. в 11 час. на заседании диссертационного совета 01.4.004.93 при ИОНХ РАН по адресу 119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 31

Российской академии наук (ИХС РАН)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и на сайте www.igic.ras.ru

Автореферат разослан 14 ноября 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук

hour

М.А.Рюмин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Проблема поиска химически стойких высокотемпературных теплозащитных веществ и материалов, возникшая в 50-тых годах прошлого века, к настоящему времени активно решается в связи с масштабным использованием и совершенствованием газовых турбин, авиадвигателей и топливных элементов. Дополнительный импульс этим работам был придан перспективами применения новых видов более экологичного топлива, в частности – водорода. Первенство по устойчивости и жаростойкости в окислительных средах принадлежит оксидным материалам, среди которых выделяются двойные оксиды гафния и лантаноидов благодаря их высокой термической стабильности и отсутствию структурных превращений в широком интервале температур (до 2200-2400°С). Эти низкой теплопроводностью, соединения характеризуются подходящими для совместимости с другими материалами коэффициентами термического расширения и перспективны для практического применения в качестве термобарьерных покрытий для защиты ответственных деталей энергетических газотурбинных установок и двигателей. Важным критерием для их применения является долговечность и коррозионная стойкость по отношению к пылевым загрязнениям воздуха - (т.н. проблема CMAS: calcia-magnesiaalumina-silicate), а также к водяным парам, оксидам серы и др. Экспериментальное решение проблемы коррозионной стойкости требует больших усилий, однако термодинамическое моделирование позволяет существенно сократить затраты времени и ресурсов. Кроме того, достоинством термодинамического моделирования, в котором используются надежные исходные данные по энтальпиям образования И термодинамическим функциям изучаемых веществ в широком температурном интервале, является возможность оценить стабильность материалов в области температур, недостижимой для количественного эксперимента. Для большинства двойных оксидов лантаноидов и гафния такие данные отсутствуют. Необходимо отметить, что в ряду таких двойных оксидов образуются как соединения состава $Ln_2Hf_2O_7$ со структурой пирохлора, так и твердые растворы Ln₂O₃·2HfO₂ со структурой дефектного флюорита, в связи с чем возникает необходимость систематического изучения термодинамических величин в ряду лантаноидов (Ln=La-Lu). Для прогнозирования термодинамических свойств соединений лантаноидов необходимо учитывать два разнонаправленных фактора – «лантаноидное сжатие», приводящее к уменьшению термодинамических величин при возрастании атомного номера лантаноида, и увеличение атомной массы лантаноидов, ведущее к их возрастанию. Кроме того, нужно учитывать наличие аномалий теплоемкости, связанных с магнитными превращениями и расщеплением электронных уровней вследствие взаимодействия с электрическим полем кристалла у лантаноидов с не полностью заполненными 4f электронными оболочками (аномалия Шоттки). Соединения церия нами не рассматривались в связи с тем, что этот лантаноид может проявлять переменную валентность в зависимости от условий синтеза и эксплуатации материалов при высоких температурах. Результаты настоящего исследования будут полезны не только для разработки материалов термобарьерных покрытий, но и материалов для твердооксидных топливных элементов, оптики и атомной промышленности.

Степень разработанности темы исследования.

В настоящее время изучение термодинамических свойств двойных оксидов гафния и лантаноидов проводят в Санкт-Петербургском государственном университете и Институте химии силикатов РАН (высокотемпературные исследования испарения и Калифорнийском университете в Дэвисе (определение энтальпий сублимации), образования с использованием метода дроп-калориметрии), Техническом университете Горной академии Фрайберга (изучение и моделирование фазовых равновесий), Факультете наук о материалах университета Пенсильвании (экспериментальное изучение фазовых равновесий), Факультете наук о материалах Императорского колледжа Лондона (расчеты устойчивости гафнатов лантаноидов), Национальной лаборатории Лос-Аламос (исследование разупорядочения пирохлоров), Национальном управлении по аэронавтике и исследованию космического пространства США, Университете Феникса США (энтальпии образования) и др. Тем не менее, в литературе отсутствуют сведения о систематическом изучении термодинамических функций двойных оксидов гафния и лантаноидов в широком температурном интервале. Имеются лишь фрагментарные данные по теплоемкости для небольших температурных интервалов ограниченного числа веществ. Кроме того, данные для высокотемпературной теплоемкости получены, в основном, методом дифференциальной сканирующей калориметрии, которые без соответствующей коррекции характеризоваться значительной систематической ошибкой. могут Ограниченно присутствуют такие сведения и в термодинамических базах данных, что создает препятствие для моделирования фазовых равновесий и определения устойчивости двойных и более сложных оксидов гафния и лантаноидов.

Таким образом, предпринятые впервые систематические исследования изобарной теплоемкости для всего ряда двойных оксидов гафния и лантаноидов, на основании которых выполнен расчет температурных зависимостей термодинамических функций, необходимых для оценки термодинамической стабильности, представляют новый вклад в изучение физико-химических свойств двойных оксидов гафния и лантаноидов.

Данные по термическому расширению двойных оксидов лантаноидов и гафния критически важны для оценки изменений параметров решетки критически важны для создания многослойный высокотемпературных материалов. Между тем, имеющаяся литература по оценке параметров термического расширения ограничена и требует подтверждения.

<u>Цель и задачи.</u>

Цель настоящей работы состоит в получении надежных данных, необходимых для разработки термодинамических основ получения новых высокотемпературных материалов на базе соединений и твердых растворов оксидов лантаноидов и диоксида гафния.

Объектами исследования явились поликристаллические гафнаты лантаноидов структурного типа пирохлора (пр.гр. *Fd3m*) Ln₂Hf₂O₇ (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) и твердые растворы стехиометрического состава со структурой дефектного флюорита (пр.гр. *Fm3m*) Ln₂O₃·2HfO₂ (Ln=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Для достижения цели работы были поставлены и решены следующие заdачи.

1. Синтезированы однофазные образцы соединений и твердых растворов диоксида гафния и оксидов лантаноидов стехиометрического состава Ln₂O₃:2HfO₂.

2. Проведена идентификация полученных образцов методами рентгенофазового и химического анализов, растровой электронной микроскопии.

3. Измерены изобарные теплоемкости C_p образцов методами релаксационной (2–35 K), адиабатической (6–340 K) и дифференциальной сканирующей (310–1800 K) калориметрии.

4. Выполнено согласование температурных зависимостей теплоемкости, полученных разными калориметрическими методами.

5. Проведено сглаживание экспериментальных значений теплоемкости и расчет термодинамических функций: энтропии и изменения энтальпии.

6.Оценена температурная устойчивость гафнатов лантаноидов относительно простых оксидов.

7. Определены температурные зависимости параметров кубических решеток двойных оксидов лантаноидов и гафния.

<u>Научная новизна</u>

состоит в следующем:

1. Впервые систематически измерены величины изобарной теплоемкости 7 соединений структурного типа пирохлора $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) и 6 стехиометрических твердых растворов $Ln_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) методами релаксационной (2 – 35 K), адиабатической (6 – 340 K) и дифференциальной сканирующей калориметрии (320 – 1800 K).

2. По сглаженным значениям изобарной теплоемкости рассчитаны термодинамические функции изученных веществ в интервале температур 2 - 1800 К, в том числе энтропии и изменения энтальпии.

4. Проведена оценка вклада в изобарную теплоемкость аномалии Шоттки для соединений $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu,Tb) и твердых растворов $Ln_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb), необходимая для корректной экстраполяции теплоемкости в область самых высоких температур.

5. Проведена оценка вклада низкотемпературных магнитных превращений в энтропию изученных веществ.

6. Выполнены расчеты энергии Гиббса образования гафнатов лантаноидов из простых оксидов и оценка их высокотемпературной устойчивости.

7. Уточнены температурные зависимости параметров кубических решеток

гафнатов лантаноидов $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) и впервые определены для $Tb_2Hf_2O_7$ и твердых растворов $Ln_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Теоретическая и практическая значимость работы.

В результате выполненных исследований изобарной теплоемкости и расчета термодинамических функций для ряда гафнатов лантаноидов $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) структурного типа пирохлора и твердых растворов стехиометрического состава со структурой дефектного флюорита Ln_2O_3 ·2HfO₂ (Ln = Dy,Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в широком интервале температур получен массив данных, необходимых для оценки термической и химической стабильности новых высокотемпературных материалов,

который может быть использован для моделирования фазовых равновесий с участием изученных веществ. Подтверждено отсутствие структурных превращений у данных веществ в широком температурном диапазоне. Обнаружены аномалии теплоемкости, подтверждающие протекание процессов, связанных с магнитным упорядочением в области самых низких температур у большинства изученных двойных оксидов и показано, что они вносят существенный вклад в энтропию. Выделены вклады в теплоемкость аномалии Шоттки, отражающие взаимодействие не полностью заполненных 4f электронных оболочек с кристаллическим полем. Показано уменьшение устойчивости гафнатов лантаноидов относительно простых оксидов с ростом температуры и в ряду La₂Hf₂O₇ \rightarrow Gd₂Hf₂O₇. Определены температурные зависимости параметров кубических решеток двойных оксидов.

Методология и методы исследования.

Образцы для исследований синтезированы методом обратного осаждения с последующим отжигом для полноценной кристаллизации и охарактеризованы методами РФА, электронной микроскопии и химического анализа. Для получения более достоверных величин теплоемкость изучали тремя методами: релаксационной (2–35 К), адиабатической (6-340 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии (310-1800 К) с последующим согласованием данных, опираясь на значения, полученные методом адиабатической калориметрии. Сглаживание температурных зависимостей теплоемкости проводили как с помощью опубликованного в научной литературе, так и разработанного ранее программного обеспечения. На основании сглаженных значений теплоемкости вычислены значения энтропии и изменения энтальпии в изученном температурном диапазоне. С использованием метода, предложенного Веструмом [1], оценены температурные аномальной теплоемкости Шоттки. Методом рентгеновской зависимости высокотемпературной дифракции (300-1300 К) определены температурные зависимости параметров кубических решеток двойных оксидов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Методика получения однофазных образцов, пригодных для измерения термодинамических свойств по химическому составу, структуре и размеру частиц.

2. Результаты измерения изобарной теплоемкости 7 однофазных соединений структурного типа пирохлора $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) и 6 стехиометрических твердых растворов со структурой дефектного флюорита $Ln_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии.

3. Результаты расчета сглаженных значений термодинамических свойств— теплоемкости, энтропии и приращения энтальпии соединений $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) и стехиометрических твердых растворов $Ln_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

4. Результаты влияния магнитных превращений на энтропию двойных оксидов.

5. Результаты оценки вклада аномалии Шоттки в изобарную теплоемкость соединений $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Tb) и твердых растворов $Ln_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb).

6. Результаты оценки высокотемпературной устойчивости гафнатов лантаноидов (Ln₂Hf₂O₇ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)) относительно простых оксидов.

7. Результаты определения температурных зависимостей параметра кубической решетки соединений $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) и твердых растворов $Ln_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

Степень достоверности и апробация результатов.

полученных результатов Достоверность И выводов обеспечена использованием апробированных методов синтеза однофазных образцов сложных оксидов с заданной структурой; современных методов исследования состава, морфологии и структуры образцов (элементный и рентгенофазовый анализы, электронная микроскопия); трех независимых калориметрических (релаксационная, адиабатическая методов И дифференциальная калибровки сканирующая калориметрия); калориметров с применением рекомендованных стандартов и расчетных процедур с использованием апробированного ранее программного обеспечения.

По теме работы опубликовано 17 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, в том числе 4 статьи в журналах первого квартиля (Q1), индексируемых в Web of Science и Scopus. Результаты работы представлены и обсуждены в 15 докладах на профильных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2021), Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2021-2023), XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2021-2022), Восьмая Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика" (Тверь, 2018), ISAC-2019 3rd International seminar on advanced calorimetry (Kazan, Russia, 2019), 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry & 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Roma, Italy, 2019), XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia RTAC-2020 (Moscow, Russia, 2020), XII международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу (Санкт-Петербург, 2022), XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Kazan, Russia, 2022), X Всероссийская конференция «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» (Санкт-Петербург, 2023).

Работа поддержана грантами Российского научного фонда № 18-13-00025 и 18-13-00025П, а также стипендией Президента Российской Федерации.

<u>Личный вклад автора.</u>

Личный вклад автора состоит в анализе имеющихся в литературе результатов по теме исследования; участии в постановке цели и задач диссертационной работы; участия в проведении синтеза образцов и их идентификации; исследованиях методом электронной микроскопии; выполнения измерений методом релаксационной калориметрии и участия в измерениях методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии; согласовании величин теплоемкости, полученных различными калориметрическими полученных метолами: сглаживании данных по теплоемкости И расчете функций; оценке термодинамических энтропийного вклада низкотемпературных превращений; выделении аномального вклада Шоттки в измеренную теплоемкость, расчете энергии Гиббса образования гафнатов лантаноидов из простых оксидов и участия в расчетах параметров кубических ячеек при высокотемпературных рентгеновских

исследованиях. Автор принимал участие в анализе и обсуждении результатов работы, подготовке статей к публикации, а также подготовке тезисов и представлении полученных результатов на конференциях.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и обсуждения, выводов, списка литературы и 2-х приложений. Диссертация изложена на 134 страницах, включает 55 рисунков, 18 таблиц и список библиографических ссылок из 154 наименований. 2 приложения содержат 34 рисунков и 28 таблиц.

<u>Благодарности.</u>

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н. К.С. Гавричеву, а также сотрудникам ИОНХ РАН д.х.н. В.Н. Гуськову, к.х.н. П.Г. Гагарину, к.х.н. А.В. Хорошилову, к.х.н. А.В. Тюрину, к.х.н. М.А. Рюмину, н.с. Г.Е. Никифоровой, к.х.н. Н.Н. Ефимову и к.х.н. А.Е. Баранчикову за активную помощь в освоении методов синтеза и исследования образцов гафнатов, содействие в выполнении калориметрических исследований, математической обработки полученных данных и подготовке материалов к опубликованию, д.х.н. А.В. Хван и И.А. Баженовой за определение энтальпий образования. При проведении ряда исследований было использовано оборудование Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность изучения термодинамических свойств и термического расширения двойных оксидов гафния и лантаноидов, сформулированы цель и задачи настоящей работы.

В **первом разделе** проведен анализ данных из литературы по фазовым равновесиям в системах $RE_2O_3 - HfO_2$, образованию твердых растворов структурного типа дефектного флюорита (*Fm3m*) и особенностям кристаллизации соединений $Ln_2Hf_2O_7$ в случае «легких лантаноидов» (La...Tb) со структурой пирохлора (*Fd3m*). Показано, что публикации, содержащие сведения по термодинамическим свойствам этих веществ, включая теплоемкость и энтальпии образования, необходимые для определения устойчивости материалов на их основе в условиях высокотемпературных агрессивных сред, малочисленны. Опубликованные данные в ряде случаев противоречивы и нуждаются в проверке или уточнении. Рассмотрены особенности поведения теплоемкости соединений лантаноидов, заключающиеся в существовании аномалий за счет магнитного упорядочения (магнитные фазовые переходы), а также эффекта Штарка вследствие взаимодействия 4f электронов с электрическим полем кристалла (аномалии Шоттки), данные по термическому расширению двойных оксидов.

Второй раздел содержит описание синтеза, идентификации, методов измерения теплоемкости и термического расширения. Синтез двойных оксидов проводили «обратным» осаждением при использовании *моляльных* концентраций для получения стехиометрических соотношений лантаноидов и гафния с последующим *обязательным* высокотемпературным отжигом при 1550-1600°С. Идентификацию образцов проводили

рентгеновскими дифракционными исследованиями (дифрактометр Bruker D8 Advance), элементным анализом (оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 725, ВНИИХТ) и электронной микроскопией (электронный микроскоп TESCAN Amber). Для измерений изобарной теплоемкости применяли методы релаксационной (2-35К, установка PPMS-9, Quantum Design Inc.), адиабатической (6-350 автоматический адиабатический калориметр БКТ-3) И дифференциальной Κ. сканирующей (310-1800 K, DSC 404 F1 Pegasus® фирмы Netzsch) калориметрии. Математическая обработка результатов измерений заключалась в согласовании результатов, полученных разными методами. Сглаживание экспериментальных данных проводили с помощью соответствующего программного обеспечения, использующего как чисто математические методы, так и физически обоснованные описания колебательных характеристик твердого тела, например, теорий Эйнштейна и Дебая, и, в частности опубликованный метод CpFit [2]. Оценку аномальной теплоемкости Шоттки проводили по методу, предложенному Веструмом, в котором учитывается изменение решеточной теплоемкости соединений лантаноидов вследствие «лантаноидного сжатия». Термическое расширение изучали методом высокотемпературной рентгеновской дифракции.

Третий раздел содержит описание экспериментальных результатов по идентификации синтезированных образцов, а также по проведению измерений изобарной теплоемкости и термического расширения и их обсуждению.

Для выполнения поставленных задач были синтезированы однофазные образцы двойных оксидов лантаноидов и гафния, состав по данным химического анализа и параметры кубических решеток которых приведены в таблице 1. По данным рентгенофазового анализа и EDX образцы не содержали посторонних примесей, не являлись наноразмерными, т.к. размеры кристаллитов превышали 100 нм (оценка по Шереру из данных рентгеновской дифрактометрии и РЭМ-морфологии поверхности), и не требовали внесения поправок на размерный фактор.

Образец	Состав (±0.05),	Параметр	Тип структуры
	мол.% 2HfO ₂	решетки <i>a</i> , Å	
$La_2Hf_2O_7$	50.06	10.772(1)	пирохлор
Pr ₂ Hf ₂ O ₇	50.73	10.671(9)	пирохлор
Nd ₂ Hf ₂ O ₇	50.05	10.651(3)	пирохлор
$Sm_2Hf_2O_7$	49.53	10.580(9)	пирохлор
$Eu_2Hf_2O_7$	49.96	10.541(4)	пирохлор
Gd ₂ Hf ₂ O ₇	49.91	10.513(9)	пирохлор
Tb ₂ Hf ₂ O ₇	49.69	10.455(4)	пирохлор
Dy ₂ O ₃ ·2HfO ₂	50.00	5.512(2)	флюорит
Ho ₂ O ₃ ·2HfO ₂	50.20	5.198(7)	флюорит
Er ₂ O ₃ ·2HfO ₂	50.15	5.185(1)	флюорит
Tm ₂ O ₃ ·2HfO ₂	50.24	5.170(7)	флюорит
Yb ₂ O ₃ ·2HfO ₂	49.97	5.157(1)	флюорит
$Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$	50.00	5.146(2)	флюорит

Таблица 1. Составы и параметры кубической решетки синтезированных образцов двойных оксидов лантаноидов и гафния.

Изобарную теплоемкость синтезированных и идентифицированных образцов измеряли методами релаксационной (2-35К), адиабатической (6-350 К) и дифференциальной сканирующей (310-1800 К) калориметрии. Экспериментальные данные по теплоемкости во всем изученном температурном интервале не содержат аномалий, являющихся признаком структурных превращений. Полученные разными методами результаты согласовывали между собой с учетом бо́льшей достоверности данных, полученных адиабатической калориметрией и соответствующих неопределенностей указанных выше калориметрических методов (релаксационная ~5%, адиабатическая от ~ 1.0 до 0.1 % в зависимости от температурного интервала, ДСК ~2.5%) и проводили сглаживание в диапазоне от 2 до 1800 К апробированными ранее программами для обработки результатов измерений теплоемкости и расчета термодинамических функций.

Область самых низких температур. Теплоемкость в интервале температур 2-15 К гафнатов лантаноидов и твердых растворов измерена методами релаксационной и адиабатической калориметрии и показана на рис.1.



Рис.1. Теплоемкость гафнатов лантаноидов (пирохлоры) и твердых растворов оксидов гафния и лантаноидов (флюориты) в области самых низких температур.

Как видно, температурные зависимости молярной теплоемкости в этой области носят индивидуальный характер и определяются строением 4f электронной оболочки ионов Ln³⁺. Магнитные превращения отсутствуют у гафната лантана La₂Hf₂O₇ и твердого раствора Lu_2O_3 ·2HfO₂ из-за отсутствия неспаренных 4f электронов, а также у гафиата европия, суммарный магнитный момент электронов которого в этой области температур равен нулю [3]. Для остальных веществ наблюдается повышение теплоемкости с уменьшением температуры, за исключением твердого раствора Tm₂O₃·2HfO₂, характер поведения которого по результатам настоящей работы остается неясным. Наличие или аномалий теплоемкости В низкотемпературной области отсутствие оказывает незначительное влияние на изменение энтальпии, которое сравнимо с погрешностями величин при 298 К, в то время как аномальный вклад в энтропию при 298 К может достигать 10% и его не следует игнорировать.

 $Pr_2Hf_2O_7$. По результатам измерений установлено, что в области температуры около 20 К теплоемкость гафната празеодима заметно превышает теплоемкость La₂Hf₂O₇ и, хотя

атомная масса празеодима выше, чем лантана, уменьшение объема элементарной ячейки за счет лантаноидного сжатия должно приводить к уменьшению теплоемкости. Это заставляет предполагать существование аномалии Шоттки в этой области. Полученное нами значение энтропии (27.57 Дж/(моль·К) при 20 К) подтверждает мнение авторов [4], обнаруживших аналогичную аномалию в случае Pr(OH)₃ и считающих ее суперпозицией антиферромагнитной аномалии и аномалии Шоттки. В работах [5,6] утверждается об отсутствии магнитного упорядочения, однако не исключается возможность образования спинового льда.

Nd₂Hf₂O₇. Для гафната неодима существование антиферромагнитного превращения при температуре 0.55 К было установлено в работе [7]. Оценка энтропии из экспериментальных данных по теплоемкости приводит к значению

$$S = \int_0^{18} \frac{c_{p,lat}}{T} dT + 2R \ln 2 \approx 12.90 \ \text{Дж/(моль·K)},$$

где решеточная теплоемкость определена по закону кубов Дебая $C_{p,lat} = 0.0007084 T^3$.

 $Sm_2Hf_2O_7$. Существование магнитного превращения у гафната самария не установлено, но найдено у однотипных соединений $Sm_2Zr_2O_7$ и $Sm_2Ti_2O_7$ [8]. Реальная температурная зависимость теплоемкости в этой области (0 - 2 K) нуждается в экспериментальных измерениях, недоступных, к сожалению, для наших исследований. Тем не менее, с помощью соотношения Веструма [1]:

 $C_{\text{lat}} = (1-f) \times C_{\text{p}} (\text{La}_2 \text{Hf}_2 \text{O}_7) + f \times C_{\text{p}} (\text{Gd}_2 \text{Hf}_2 \text{O}_7),$ (1)

где *f*- относительное изменение мольного объема:

 $f = [V_{m}(Sm_{2}Hf_{2}O_{7}) - V_{m}(La_{2}Hf_{2}O_{7})] / [V_{m}(Gd_{2}Hf_{2}O_{7}) - V_{m}(La_{2}Hf_{2}O_{7})]$

найдено, что значения решеточной и экспериментальной теплоемкости совпадают в интервале температур ~10-14 К. Это означает, что заметные вклады магнитного превращения и аномалии Шоттки в этом интервале температуры отсутствуют, и величина теплоемкости соответствует решеточной составляющей. Накопленная ниже 12 К за счет решеточной теплоемкости энтропия равна 0.34 Дж/(моль·К), а полное значение энтропии с учетом магнитного превращения составляет $\Delta S = 11.53 + 0.34 = 11.87$ Дж/(моль·К). Эта величина была учтена при дальнейшем расчете термодинамических функций гафната самария.

Gd₂Hf₂O₇. Максимальный рост теплоемкости с понижением температуры наблюдается у гафната гадолиния, и по данным [9] достигает значения ~17 Дж/(моль·К) при температуре 0.769 К. По результатам наших измерений при повышении температуры наблюдается минимум теплоемкости ~2.53 Дж/(моль·К) при 10.3 К. Природа такого поведения теплоемкости гафната гадолиния в области очень низких температур описана ранее [10] и заключается в суперпозиции магнитного превращения и аномалии Шоттки, общая величина избыточной энтропии при этом составляет по данным [9]

 $S_{\text{exc}} = C_{\text{mag}} + C_{\text{Sh}} = 2R \ln 8 = 34.56 \ \text{Дж/(моль·K)}.$

Для оценки вклада решеточной теплоемкости выделили решеточную составляющую C_{lat} теплоемкости экстраполяцией данных адиабатической калориметрии при температурах 20 -35 К (заведомо выше существования аномалий) к 0 К с помощью уравнения Дебая $C_{\text{lat}} = AT^3 = 0.000632 \times T^3$

Полагая, что при температуре 20 К величина энтропии составит:

$$S = \int_0^{20} Cp dT + 2R \ln 8$$

получили значение S(20 K) = 36.25 Дж/(моль·K).

Tb₂**Hf**₂**O**₇. В области самых низких температур наблюдается существование минимума теплоемкости при температуре ~8 К. Дальнейшее понижение температуры приводит к росту теплоемкости, что свидетельствует о существовании магнитного превращения, однако его характер до конца не ясен и требует дополнительных исследований. Тем не менее, теплоемкость гафната тербия значительно выше решеточной теплоемкости гафната гадолиния. Это означает, что теплоемкость гафната тербия помимо решеточной содержит аномальный вклад электронной теплоемкости $C_p = C_{lat} + C_{el}$, что подтверждается публикациями [11,12]. По этой причине дальнейшие расчеты термодинамических функций Tb₂Hf₂O₇ выполнены без учета накопленной ниже 3 К энтропии. Использовать модель Веструма (ур.1) для расчетов решеточной теплоемкости для твердых растворов не представляется возможным.

Dy₂**O**₃·2**HfO**₂. Температурная зависимость теплоемкости твердого раствора Dy₂O₃·2HfO₂ имеет минимум при ~8 К. Можно предположить, что ее ход аналогичен поведению теплоемкости Dy₂O₃·2ZrO₂, которая по данным [13] имеет максимум при ~1.5 К, обусловленный антиферромагнитным превращением, вносящим дополнительный вклад в энтропию $2R\ln 2 \approx 11.52$ Дж/(моль·К). Анализ температурной зависимости показал отсутствие аномалий в интервале температур 16-25 К и позволил оценить решеточную теплоемкость низкотемпературной области по закону кубов Дебая по уравнению C_p =0.000719*T*³. С учетом вклада магнитного превращения $S_{mag} = 2R\ln 2$ общее значение энтропии при 20 К составит $S(20 \text{ K}) = S_{lat} + S_{mag} = 13.44 \text{ Дж/(моль·K)}$

Именно эта величина взята за основу для расчетов энтропии твердого раствора Dy₂O₃·2HfO₂.

 $Ho_2O_3 \cdot 2HfO_2$ и $Er_2O_3 \cdot 2HfO_2$. Теплоемкости этих твердых растворов в области низких температур характеризуются наличием минимума в области температур 5-8 K, однако величины их теплоемкостей превышают теплоемкость $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$, что означает наличие низкотемпературного вклада аномалии Шоттки. Выделить каждую из трех составляющих теплоемкость – решеточную, магнитную и аномалию Шоттки не представляется возможным, поэтому расчеты функций выполнены для этих твердых растворов от 2 K, а область 0-2 K нуждается в дополнительных исследованиях.

 $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$. Поведение теплоемкости $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ в области низких температур резко отличается от других твердых растворов тем, что видимый минимум теплоемкости отсутствует также, как и признаки существования нисходящей ветви магнитных превращений. Теплоемкость $Tm_2O_3 \cdot 2HfO_2$ ниже 5 К стремится к 0, тогда как при увеличении температуры превышает теплоемкость $Dy_2O_3 \cdot 2HfO_2$, что означает существование заметного вклада аномалии Шоттки. Дальнейшая экстраполяция теплоемкости к 0 К и расчеты термодинамических функций выполнены без учета аномальных вкладов в термодинамические величины в интервале 0 – 2.5 К, для определения которых также необходимо дополнительные исследование.

Yb₂O₃·2HfO₂. В области самых низких температур теплоемкость $Yb_2O_3·2HfO_2$ имеет минимум при ~10 K, а в интервале 15-30 K совпадает с теплоемкостью Lu₂O₃·2HfO₂, которая фактически представляет собой решеточную составляющую теплоемкости. Предполагая антиферромагнитный характер упорядочения спинов при температурах ниже 2.5 K, а решеточную теплоемкость равной теплоемкости Lu₂O₃·2HfO₂, энтропию Yb₂O₃·2HfO₂ при 20 K оценили как:

S(20 K) ≈ *S*(Lu₂O₃·2HfO₂, 20 K) + 2*R*ln2 = 1.38 +11.53 = 12.91 Дж/(моль·К)

Эта оценка явилась основой для расчета термодинамических функций Yb₂O₃·2HfO₂.

Область низких температур. В качестве основного метода для измерения изобарной теплоемкости в интервале температур 6-340 К применяли адиабатическую калориметрию. Экспериментальные температурные зависимости теплоемкостей изученных соединений лантаноидов имеют обычный S-образный вид, однако они (за исключением гафната лантана, твердого раствора Lu₂O₃·2HfO₂, а также Gd₂Hf₂O₇ выше 20-25 K) содержат незаметный при первом рассмотрении вклад аномалии Шоттки. В отличие от магнитных превращений, которые являются кооперативным процессом и происходят у соединений лантаноидов в относительно узком температурном интервале в области самых низких температур, аномалия Шоттки проявляется практически во всей температуры происходит существования соединений лантаноидов. С повышением температуры происходит последовательное заселение электронных уровней 4f оболочки, расщепленных под действием электрического поля кристалла, что приводит к аномальному увеличению теплоемкости, т.н. аномалии Шоттки. Определить общий вид вклада аномалии Шоттки $C_{\rm Sch}$ можно либо из спектрального анализа энергий электронных уровней, либо из экспериментальных измерений теплоемкости $C_{\rm p}$:

 $C_{\rm Sch} = \Delta C_{\rm p} = C_{\rm p} - C_{\rm lat},$

оценив решеточную составляющую теплоемкости C_{lat} , например, по методике Веструма. В случае гафнатов празеодима и неодима в качестве решеточной теплоемкости была принята теплоемкость гафната лантана. Для расчета вкладов аномалии Шоттки для гафнатов самария и европия использовали соотношение Веструма (ур.1). Оценку вклада в теплоемкость аномалии Шоттки в случае гафната тербия выполнили расчетом разности $\Delta C_p = C_p(Tb_2Hf_2O_7) - C_p(Gd_2Hf_2O_7)$. Для твердых растворов от Dy₂O₃·2HfO₂ до Yb₂O₃·2HfO₂ в связи с отсутствием фазы твердого раствора оксидов гадолиния и гафния со структурой дефектного флюорита в качестве решеточной использовали температурную зависимость теплоемкости твердого раствора Lu₂O₃·2HfO₂.





Рис. 2. Оценка общего вида температурных зависимостей аномалий Шоттки двойных оксидов Ln₂Hf₂O₇и Ln₂O₃·2HfO₂ в интервале 20-310 К.

Из рис. 2 можно видеть, что, несмотря на однотипность структуры в рядах пирохлоров и флюоритов, температурные кривые аномальной теплоемкости заметно различаются, поскольку вид аномалии Шоттки зависит как от типа кристаллической структуры, так и от природы конкретного иона Ln³⁺.

Область высоких температур. Для измерения высокотемпературной теплоемкости в интервале 310-1800 К использовали дифференциальную сканирующую калориметрию. Экспериментальные результаты корректировали в пределах доверительного интервала ДСК (±2.5 %) путем согласования с более точными значениями теплоемкости, измеренными методом адиабатической калориметрии в области 290-340 К. Полученный массив экспериментальных значений изобарной теплоемкости во всем температурном интервале (2-1800)K) подвергали сглаживанию И последующему расчету термодинамических функций. Выбор применяемых способов сглаживания определялся температурных особенностями индивидуальными зависимостей теплоемкостей

изученных веществ. Сглаженные значения теплоемкостей и соответствующие значения термодинамических функций приведены в тексте диссертации в аналитическом и в виде таблиц. В таблице 3 приведены стандартные термодинамические функции двойных оксидов Ln₂Hf₂O₇ и Ln₂O₃·2HfO₂ при 298.15 К.

Вещество	C°_{p} ,	$S^{\circ}(T),$	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(0),$
	Дж/(моль·К)	Дж/(моль·К)	Дж/моль
$La_2Hf_2O_7$	225.2 ± 0.2	250.3 ± 1.1	39860 ± 80
$Pr_2Hf_2O_7$	235.9 ± 0.7	289.6 ± 2.8	41320 ± 60
Nd ₂ Hf ₂ O ₇	232.8 ± 0.2	284.3 ± 0.7	42490 ± 60
$Sm_2Hf_2O_7$	236.6 ± 0.3	277.9 ± 0.9	41470 ± 80
$Eu_2Hf_2O_7$	241.3 ± 0.3	266.5 ± 0.8	42360 ± 90
$Gd_2Hf_2O_7$	223.1 ± 0.5	276.2 ± 1.2	38370 ± 100
$Tb_2Hf_2O_7$	230.2 ± 0.3	$268.1^{*)} \pm 0.9$	40700 ± 90
Dy ₂ O ₃ ·2HfO ₂	232.4 ± 0.3	269.2 ± 0.7	40720 ± 80
Ho ₂ O ₃ ·2HfO ₂	231.2 ± 0.3	$265.8^{**)} \pm 2.2$	40710 ± 80
$Er_2O_3 \cdot 2HfO_2$	224.0 ± 0.3	$262.5^{**)} \pm 1.5$	39290 ± 70
Tm ₂ O ₃ ·2HfO ₂	232.7 ± 0.2	264.7 ± 0.4	40620 ± 60
Yb ₂ O ₃ ·2HfO ₂	230.4 ± 0.3	250.1 ± 1.1	38690 ± 90
Lu ₂ O ₃ ·2HfO ₂	216.9 ± 0.4	230.9 ± 0.6	36960 ± 60

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции двойных оксидов $Ln_2Hf_2O_7$ и $Ln_2O_3 \cdot 2HfO_2$ при 298.15 К.

*) без учета накопленной ниже 3К энтропии

**)без учета накопленной ниже 2К энтропии

Помимо табличной формы, высокотемпературная теплоемкость сложных оксидов также представлена в виде уравнений Майера-Келли [14], коэффициенты которых приведены в таблице 4.

Таблица 4. Коэффициенты уравнения Майера-Келли для описания высокотемпературной теплоемкости двойных оксидов Ln₂Hf₂O₇ и Ln₂O₃·2HfO₂:

Вещество	А,	B,	С,	R^2
	Дж/(моль·К)	Дж/(моль·К ²)	Дж·К /моль	
La ₂ Hf ₂ O ₇	261.4	0.0255829	3912580.7	0.9984
Pr ₂ Hf ₂ O ₇	262.5	0.0342277	3406703.9	0.9979
Nd ₂ Hf ₂ O ₇	261.3	0.0399579	3711461.3	0.9989
$Sm_2Hf_2O_7$	279.8	0.0303033	4768840.4	0.9972
$Eu_2Hf_2O_7$	273.6	0.0317692	3673101.0	0.9951
Gd ₂ Hf ₂ O ₇	262.9	0.0246751	4157392.9	0.9953
$Tb_2Hf_2O_7$	256.3	0.0335682	3077386.8	0.9982
Dy ₂ O ₃ ·2HfO ₂	264.0	0.0264508	3341968.8	0.9956
Ho ₂ O ₃ ·2HfO ₂	264.0	0.0295362	3349819.2	0.9961
Er ₂ O ₃ ·2HfO ₂	248.7	0.0212659	3735412.9	0.9949

Tm ₂ O ₃ ·2HfO ₂	270.8	0.0246521	3642449.2	0.9978
Yb ₂ O ₃ ·2HfO ₂	273.0	0.0172641	3815631.9	0.9949
Lu ₂ O ₃ ·2HfO ₂	256.9	0.0238362	4136548.8	0.9982

Проведенные сравнения высокотемпературных теплоемкостей двойных оксидов с модельными значениями, полученными по правилу Неймана-Коппа из теплоемкостей простых оксидов Ln_2O_3 и HfO₂ [15,16], показали, что во всех случаях, за исключением гафната самария, расчетные значения приводят к завышенному результату, особенно в области самых высоких температур, т.е. модельные расчеты могут быть завышенными и должны рассматриваться только как оценочные.

Синтезированные и охарактеризованные в настоящей работе образцы двойных оксидов лантаноидов и гафния использованы для определения энтальпий образования. Энтальпии образования определены методом калориметрии растворения в расплаве молибдата натрия ($3Na_2O\cdot4MoO_3$) [17]. Основываясь на энтальпиях образования простых и двойных оксидов лантаноидов и гафния и полученных изобарных теплоемкостях выполнены расчеты температурных зависимостей энергии Гиббса образования гафнатов лантаноидов структурного типа пирохлоров из простых оксидов. Показано, что устойчивость гафнатов лантаноидов в ряду $La_2Hf_2O_7$, $Pr_2Hf_2O_7$, $Nd_2Hf_2O_7$, $Sm_2Hf_2O_7$, $Eu_2Hf_2O_7$, $Gd_2Hf_2O_7$ относительно простых оксидов уменьшается, рис.3. При высоких температурах следует ожидать распада гафнатов самария, европия и гадолиния, что проявляется в виде образования твердых растворов простых оксидов структурного типа дефектного флюорита.



Рис. 3. Температурные зависимости энергии Гиббса образования гафнатов лантаноидов структурного типа пирохлора из простых оксидов.

Следует отметить, что полученные результаты качественно согласуются с имеющимися в литературе данными по фазовым диаграммам двойных оксидов лантаноидов и гафния [18], хотя температуры перемены знаков энергии Гиббса образования гафнатов лантаноидов (Ln=La-Gd) из оксидов несколько меньше температур структурных переходов пирохлор↔флюорит, схематично показанных на фазовых диаграммах.

Методом рентгеновской высокотемпературной дифракции определены температурные зависимости параметров кубических решеток двойных оксидов, рис. 4. Термическое расширение носит положительный характер, при этом температурные зависимости для соединений $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) практически линейны, что означает постоянство относительного линейного KTP в изученном интервале температуры, тогда как для твердых растворов Ln_2O_3 ·2HfO₂ (Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) наблюдается слабая квадратичная зависимость.



Рис. 4. Температурные зависимости параметров *a* кубических решеток: *a*) соединения *l*-La₂Hf₂O₇, *2* - Pr₂Hf₂O₇, *3* - Nd₂Hf₂O₇, *4* - Sm₂Hf₂O₇, *5* - Eu₂Hf₂O₇, *6* - Gd₂Hf₂O₇, *7* - Tb₂Hf₂O₇; *б*) твердые растворы *l* - Dy₂O₃·2HfO₂, *2* - Ho₂O₃·2HfO₂, *3* - Er₂O₃·2HfO₂, *4* - Tm₂O₃·2HfO₂, *5* - Yb₂O₃·2HfO₂, *6* - Lu₂O₃·2HfO₂.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования двойных оксидов лантаноидов и гафния при создании новых высокотемпературных материалов. Они могут быть рекомендованы для включения в базы термодинамических данных и использованы для моделирования фазовых равновесий.

выводы

1. Впервые выполнены систематические экспериментальные исследования термодинамических функций и термического расширения двойных оксидов лантаноидов и гафния, необходимые для создания основ получения новых высокотемпературных материалов.

2. Впервые проведено комплексное калориметрическое исследование тремя независимыми методами (релаксационная, адиабатическая и дифференциальная

сканирующая калориметрия), которое позволило определить согласованные температурные зависимости теплоемкости в температурном диапазоне 2-1800 К.

3. На основании полученных данных по теплоемкости сделан вывод об отсутствии структурных фазовых переходов в изученной температурной области.

4. Выявлены аномалии теплоемкости у двойных оксидов, связанные с магнитными превращениями ниже 15-20 К, за исключением двойных оксидов лантана, европия, тулия и лютеция; определен вид вклада температурной зависимости аномалии Шоттки в теплоемкость двойных оксидов в области температур до 350 К с максимальной величиной до 18 Дж/(моль·К). Подтверждено, что для Gd₂Hf₂O₇ аномальные вклады проявляются при температурах ниже 20 К.

5. Выполнено сглаживание экспериментальных значений молярной теплоемкости, рассчитаны термодинамические функции двойных оксидов лантаноидов и гафния, которые приведены в табличной и аналитической формах в интервале температур 2-1800 К.

6. Показано, что устойчивость гафнатов лантаноидов со структурой пирохлора относительно простых оксидов уменьшается как в ряду $La_2Hf_2O_7 \rightarrow Gd_2Hf_2O_7$, так и с повышением температуры.

7. Методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии выполнено определение температурных зависимостей параметров кубических решеток двойных оксидов лантаноидов и гафния в интервале температур 298 – 1300 К, показан положительный характер расширения, подтверждено отсутствие структурных превращений. Оценены коэффициенты термического расширения в области температур 298 - 1300 K.

8. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования двойных оксидов лантаноидов и гафния при создании новых высокотемпературных материалов. Они могут быть рекомендованы для включения в базы термодинамических данных и использованы для моделирования фазовых равновесий.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Гуськов, В.Н. Низкотемпературная теплоемкость гафната лантана / Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Тюрин А.В., Гавричев К.С. // Ж. неорган. химии. -2019.- Т.64.-С. 1210-1214. https://doi.org/10.1134/S0044457X19110060

2. Guskov, V.N. Heat capacity and thermal expansion of neodymium hafnate ceramics / Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S. // Ceram. Int.- 2019.- V. 45.- P. 20733-20737. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.057

3. Guskov, V.N. Thermal expansion and thermodynamic properties of gadolinium hafnate ceramics / Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V., Gagarin P.G., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S. // Ceram. Int. 46 (2020) 12822-12827.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.202002.052

4. Гуськов, А.В. Термодинамические функции гафната тербия / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Гавричев К.С. // Ж. неорган. химии.-2021.-Т. 66.- С. 760 – 766. https://doi.org/10.31857/S0044457X21060106 5. Гуськов, А.В. Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора Lu₂O₃·2HfO₂ / 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/10.31857/S2686953521050083

6. Гуськов, А.В. Теплоемкость и термическое расширение гафната тербия / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С. // Неорган. Материалы.-2021.-Т. 57. - С.745-748. https://doi.org/10.1134/S0020168521070074

7. Guskov, A.V. Thermal properties of solid solutions $Ln_2O_3 \cdot 2HfO_2$ (Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) at 300 – 1300 K / Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S. // Ceram. Int.- 2021.- V. 47.- P. 28004 – 28007.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.125

8. Гуськов, А.В. Теплоемкость и термическое расширение гафната лантана / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Хорошилов А.В., Гавричев К.С. // Ж. неорган. химии. - 2021.-Т. 66.- С. 907-910. https://doi.org/10.1134/S0036023621070056

9. Гуськов, А.В. Термодинамические свойства Sm₂Hf₂O₇ / Гуськов А.В., Гагарин П. Г., Гуськов В. Н., Тюрин А. В., Гавричев К. С. // Ж. неорган. химии.- 2021.- Т.60.- С. 1512-1518. https://doi.org/10.31857/S0044457X2110007X

10. Гуськов, А. В. Теплоемкость и термическое расширение гафната самария / Гуськов А. В., Гагарин П. Г., Гуськов В. Н., Хорошилов А. В., Гавричев К. С. // Неорган. материалы.-2021.- Т. 57.- С. 1073-1077. https://doi.org/10.31857/S0002337X21100043

11. Гуськов, А.В. Термическое расширение и термодинамические функции гафната европия при 298 – 1300 К / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С. // Ж. неорган. химии.-2021.- Т.66.- С. 1593 – 1596.

https://doi.org/10.31857/S0044457X21110088.

12. Гуськов, А.В. Термодинамические функции твердого Dy₂O₃·2HfO₂ и аномалия Шоттки / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С. // Ж.физ. химии. - 2022.- Т.- 96.-С. 1230-11239. https://doi.org/10.1134/S003602442209014X

13. Гуськов, А.В. Термодинамические свойства $Pr_2Hf_2O_7$ в области низких температур / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С. // Ж. неорган. химии.- 2022.- Т.67.- С. 208-215. https://doi.org/1031857/S0044457X22020052

14. Гуськов, А.В. Теплоемкость и термическое расширение гафната празеодима / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С. // Неорг. материалы.-2022.- Т. 58.- С. 181.- https://doi.org/10.31857/S0002337X22010055

15. Гуськов А.В., Термодинамические функции гафната европия при 0 – 1300 К и аномалия Шоттки / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах.-2022.- Т.502.- С. 60-65.

https://doi.org/1031857/S2686953522010058

16. Bajenova, I.A. Experimental determination of the enthalpy of formation of the pyrochlore rare-earth hafnates. / Bajenova I.A., Guskov A.V., Gagarin P.G., Khvan A.V., Gavrichev K.S.// J. Am. Ceram. Soc. 2023.- V. 106.- P. 3777–3791. https://doi.org/ 10.1111/jace.19027

17. Гуськов, А.В. Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора Ho₂O₃·2HfO₂ / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С. //Ж. неорган. химии.- 2023.- Т. 68. -С.1599-1606.

https://doi.org/10.31857/S0044457X23601128

Тезисы докладов конференций

1. Хорошилов А.В. Теплоемкость цирконатов и гафнатов лантаноидов при 340-1400 К / Хорошилов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н., Гавричев К.С. // Восьмая Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика": Тезисы докладов, 28 мая – 1 июня 2018 г.Тверь, Россия.- 2018. –С. 417.

2. Gavrichev K.S. Calorimetric and X-ray studies of RE tantalates and hafnates / Gavrichev K.S, Guskov V.N., Tyurin A.V, Ryumin M.A., Khoroshilov A.V., Nikiforova G.E., Gagarin P.G., Guskov A.V., Ashmarin A.A.// 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry & 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis: Abstracts, 27-30 August 2019. Rome, Italy. -2019. -P. 109.

3. Gavrichev K.S. Calorimetric studies of RE tantalates and hafnates / Gavrichev K.S., Guskov V.N., Nikiforova G.E., Khorochilov A.V., Tyurin A.V., Ryumin M.A., Gagarin P.G., Guskov A.V. // ISAC-2019 3rd International seminar on advanced calorimetry: Abstracts, 15-18 October 2019. Kazan, Russia.- 2019.- P. 11.

4. K.S. Gavrichev. Heat capacity and thermal expansion of high-temperature RE mixed oxides: LnTaO₄, Ln₂Zr₂O₇, Ln₂Hf₂O₇, Ln₂O₃ • 2ZrO₂, Ln₂O₃ • 2HfO₂ / K.S. Gavrichev, V.N. Guskov, P.G. Gagarin, A.V. Tyurin, A.V. Guskov, G.E. Nikiforova, A.A. Ashmarin // XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia RTAC-2020: Abstracts, July 6th, 2020. Moscow, Russia. -2020.- P.68.

5. V.N. Guskov. Thermodynamic properties and thermal expansion of $Gd_2Hf_2O_7$ / V.N. Guskov, A.V. Tyurin, A.V. Guskov, P.G. Gagarin, A.V. Khoroshilov, K.S. Gavrichev // XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia RTAC-2020: Abstracts, July 6th, 2020. Moscow, Russia. -2020.- P. 82.

6. Гуськов А.В. Теплоемкость и термическое расширение гафната самария / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Хорошилов А.В. // XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: тезисы докладов, 2021 г. Москва, Россия.-2021.- С. 155

7. Гуськов А.В. Термическое расширение и термодинамические свойства гафната европия / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Хорошилов А.В. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»: тезисы докладов, 12-23 апреля 2021 г. Москва, Россия.-2021.- С. 92.

8. Гуськов А.В. Термическое расширение и теплоемкость твердых растворов Ln₂O₃×2HfO₂ (Ln=Dy...Lu) при 300-1300 К / Гуськов А.В // XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) ИМЕТ РАН: тезисы докладов, 30 ноября - 03 декабря 2021 г. Москва, Россия.-2021.- С. 252-253.

9. Gavrichev K.S. Thermodynamic properties of mixed oxides for thermal barrier coatings : RE zirconates, hafnates, tantalates / K.S. Gavrichev, V.N. Guskov, A.V. Khoroshilov, A.V. Tyurin, P.G. Gagarin, A.V. Guskov, M.A. Ryumin, G.E. Nikiforova // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: Abstracts, August 22-27, 2022. Kazan, Russia.- 2022.- P.30.

10. Гавричев К.С. Термические и термодинамические свойства сложных оксидов РЗЭ для термобарьерных покрытий / Гавричев К.С., Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Тюрин А.В. // XII международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: 27-29 сентября 2022 года, Санкт-Петербург.-2022.- С.89-90.

11. Гуськов А.В. Термофизические свойства гафната лантана / Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Тюрин А.В., Хорошилов А.В. // XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: тезисы докладов, апрель, 2022 г. Москва, Россия.-2022.- С. 123.

12. Гуськов А.В. Термическое расширение и термодинамические функции гафната гадолиния / Гуськов А.В. // XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) ИМЕТ РАН: тезисы докладов, 18 - 21 октября 2022 г. Москва, Россия.-2022.- С. 247-248.

13. Гуськов А.В. Термофизические свойства гафната неодима / Гуськов А.В., Гагарин П.Г. // XIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: тезисы докладов, апрель, 2023 г. Москва, Россия.-2023.- С. 21.

14. Гавричев К.С. Термические и термодинамические свойства сложных оксидов РЗЭ для высокотемпературных материалов /Гавричев К.С., Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Хорошилов А.В., Гуськов В.Н., Хван А.В.// Х Всероссийская конференция «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» сентябрь 25-28, 2023, г.Санкт-Петербург, Россия, - 2023, -С.7.

15. Баженова И.А. Экспериментальное определение энтальпии образования гафнатов РЗЭ со структурой пирохлора / Баженова И.А., Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Хван А.В., Гавричев К.С. // Х Всероссийская конференция «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» сентябрь 25-28, 2023, г.Санкт-Петербург, Россия, -2023, -С.65.

Цитируемая литература

1. Westrum E.F. Jr, Lecture R. Lattice and Schottky contributions to morphology of lanthanium heat capacities // J. Chem. Thermodyn. 1983. V. 15. P. 305-325.

2. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. CpFit program for approximation of heat capacities and enthalpies by Einshein-Planck function sum //Calphad. 2018. V. 61. P. 50. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001

3. Tari A. The specific heat of matter at low temperatures // Imperial College Press. 2003. 211 P. https://doi.org/10.1142/9781860949395_0006

4. Chirico R.D., Westrum E.F., Gruber J.B., Warmkessel J. Low-temperature heat capacities,

thermophysical properties, optical spectra, and analysis of Schottky contributions to Pr(OH)₃ // J.

Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. P. 835. https://doi.org/10.1016/0021-9614(79)90064-8.

5. Anand V.K., Islam A.T.M.N., Samartzis A., J. Xua, N. Casatic, B. Lake. Optimization of single crystal growth of candidate quantum spin-ice Pr₂Hf₂O₇ by optical floating-zone method // J. Crys. Growth. 2018. V. 498. P. 124-129. https://doi.org/10.1016/J.jcrysgro.2018.06.011

6. Sibile R., Lhotel E., Hatnean M. C., Balakrishnan G., Fåk B., Gauthier N., Fennel T.I, Kenzelmann M. Candidate quantum spin ice in the pyrochlore $Pr_2Hf_2O_7$ // Phys. Rev. B. 2016. V.94. 024436. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.024436

7. Anand V.K., Bera A.K., Xu J., Herrmannsdörfer T., Ritter C., Lake B. Observation of longrange magnetic ordering in pyrohafnate Nd₂Hf₂O₇: a neutron diffraction study // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 184418-1 – 184418-10. https://doi.org/10.1103/PsysRevB.92.184418

8. Singh S., Saha S., Dhar S.R. et al. Manifestation of geometric frustration on magnetic and thermodynamic properties of the pyrochlores $Sm_2X_2O_7$ (X=Ti,Zr) // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2008. V. 77. 054408. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.054408

9. Durand A.M., Klavins P., Corruccini L.R. Heat capacity of the frustrated magnetic pyrochlores $Gd_2Zr_2O_7$ and $Gd_2Hf_2O_7$ // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. 235208. https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/23/235208

10. Westrum E. F. Schottky contributions in chemical thermodynamics // Journal of Thermal Analysis, 30(6), 1209–1215 (1985); https://doi.org/10.1007/bf01914288

11. Anand V. K., Opherden L., Xu J., Adroja D.T., Hillier A.D., Biswas P.K., Herrmannsdörfer T., Uhlarz M., Hornung J., Wosnitza J., Canévet E., Lake B. Evidence for a Dynamical Ground State in the Frustrated Pyrohafnate Tb₂Hf₂O₇ // Phys. Rev. B 2008. V. 97. P. 094402. https://doi.org/10.1103/physrevb.97.094402

12. Sibille R., Lhotel E., Hatnean M.C., Nilsen G.J., Ehlers G., Cervellino A., Ressouche E., Frontzek M., Zaharko O., Pomjakushin V., Stuhr U., Walker H.C., Adroja D.T., Luetkens H., Baines C., Amato A., Balakrishnan G., Fennell T., Kenzelmann M.. Coulomb spin liquid in anion-disordered pyrochlore $Tb_2Hf_2O_7$ // Nature Comm. 8:892. https://doi.org/ 10.1038/s41467-017-00905-w

 Ramon J.G.A., Wang C.W., Ishida L., Bernando P.L., Leite M.M., Vichi F.M., Gardner J.S., Freitas R.S. Absence of spin-ice state in the disordered fluorite Dy₂Zr₂O₇ // Phys. Rev. B. 2019.
V. 99. 214442. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.214442

14. Maier C.G., Kelley K.K. An equation for the representation of high-temperature heat content data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243. https://doi.org/10.1021/ja01347a029

Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A., Manara D., Sedmidubský D., Gorokhov L., Iorish V.S., Shenyavskaya E., Osina E. The thermodynamic properties of the f-elements and their compounds. Part 2. The lanthanide and actinide oxides // J. Phys. Chem. Refer. Data. 2014. V.
P. 013101. https://doi.org/10.1063/1.4825256

16. Pankratz L.B. Thermodynamic properties of elements and oxides // U.S. Bureau of Mines Bulletin. 1982. V. 672. 509 P.

17.Bajenova I.A., Guskov A.V., Gagarin P.G., Khvan A.V., Gavrichev K.S. Experimental determination of the enthalpy of formation of the pyrochlore rare-earth hafnates // J. Am. Ceram. Soc. 2023.- V. 106.- P. 3777–3791. https://doi.org/ 10.1111/jace.19027

18. Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363-2388. https://doi.org/10.1016/jeurceramsoc.2008.01.009