ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2025, том 99, № 2, с. 184–194

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31.031

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА ИТТЕРБИЯ

© 2025 г. А. В. Гуськов[a], П. Г. Гагарин[a], В. Н. Гуськов[a, *], К. С. Гавричев[a]

[a]*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия*

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

Поступила в редакцию 14.06.2024 г.
После доработки 14.06.2024 г.
Принята к публикации 01.07.2024 г.

Впервые измерена изобарная теплоемкость синтезированного и охарактеризованного методами РФА, РЭМ и ЭДА однофазного образца титаната иттербия структурного типа пирохлора в области температур 2–1869 K. Подтверждено существование магнитного превращения при <20 K и отсутствие структурных превращений во всей области существования $Yb_2Ti_2O_7$. Рассчитаны термодинамические функции – энтропия и приращение энтальпии, а также свободная энергия Гиббса образования $Yb_2Ti_2O_7$ из элементов и простых оксидов при 298.15 K. Проведена оценка вклада в теплоемкость аномалии Шоттки.

Ключевые слова: иттербия титанат, синтез, термодинамические свойства, аномалия Шоттки

DOI: 10.31857/S0044453725020029, **EDN:** DEOPTM

Титанат иттербия $Yb_2Ti_2O_7$ – один из самых известных фрустрированных магнетиков [1]. Интерес исследователей был вызван предположением, что при очень низких температурах это вещество может образовывать спиновый лед [2, 3] так же, как это наблюдали для титанатов диспрозия и гольмия [4, 5]. Однако магнитное поведение титаната иттербия оказалось гораздо сложнее, в частности, максимальная температура магнитного перехода ~0.25 K [6] значительно ниже, чем у титанатов диспрозия или гольмия (~1.4 K и ~1.3 K соответственно), кроме того, обнаружена зависимость кривой теплоемкости от дисперсности в области температур 0.07–4 K [7]. К сожалению, полной ясности в магнитных свойствах титаната иттербия к настоящему времени не достигнуто, в том числе из-за отсутствия кристаллических образцов стехиометрического состава [7]. Теплоемкость $Yb_2Ti_2O_7$ структурного типа пирохлора в интервале температур 0.05–5 K впервые представлена в работе [8]. Экспериментально установлено существование перехода 1-го рода с максимальной температурой 0.214 K, минимума при ~0.4 K, пологого максимума при ~3 K с уменьшением теплоемкости при повышении температуры. Расчет энтропии магнитной аномалии показал значение, близкое к $2R\ln 2$ на моль $Yb_2Ti_2O_7$. Эти результаты и антиферромагнитный характер перехода в дальнейшем были подтверждены в работах [7, 9–11]. Помимо интереса к магнитным свойствам фундаментального характера в настоящее время титанат иттербия рассматривают в качестве возможной матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов как в индивидуальном виде [12], так и в составе “высокоэнтропийных” оксидов [13, 14]. Сравнение радиационных и механических воздействий на структуру титанатов [15] показало, что радиационное облучение тяжелыми ионами оказывает более глубокую деструкцию, несмотря на схожесть повреждений. Устойчивость вещества к радиационным повреждениям авторы [16] связывают с явлениями, характеризующимися “критической температурой аморфизации (T_c)” – температурой, выше которой процесс отжига (релаксации) преобладает над процессом повреждения и вещество больше не может быть аморфизовано. Чем ниже T_c материала, тем выше его устойчивость к радиационным повреждениям, так как отжиг удаляет домены повреждений при относительно низких температурах. Следует отметить, что критическая температура аморфизации для титанатов со структурой пирохлора понижается от $Sm_2Ti_2O_7$ (1045 K) к $Lu_2Ti_2O_7$ (480 K), и для $Yb_2Ti_2O_7$ составляет 611 K [16]. В работе [17] обнаружена прямая корреляция между энтальпиями образования титанатов и критической температурой аморфизации, что подтверждает необходимость детального изучения термодинамических свойств веществ как критерия их устойчивости. Энтальпия образования $Yb_2Ti_2O_7$ структурного типа пирохлора при 298.15 K рассчитана на основе экспериментальных данных для цирконатов и составила –3802 кДж/моль из элементов и –100 кДж/моль из оксидов [18]. Эти значения были уточнены в [17] растворением титаната иттербия в молибдате натрия при 976 K и составили

$\Delta_f H^0$(298.15 K) = −3770.8±4.2 и −70±3.9 кДж/моль соответственно.

Целью настоящего исследования является измерение изобарной теплоемкости и расчет термодинамических функций в интервале температур 2–1870 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза титаната иттербия $Yb_2Ti_2O_7$ использовали сульфат титанила $TiOSO_4 \cdot xH_2O$ (99.99 мас. %) Sigma-Aldrich, полуторный оксид иттербия Yb_2O_3 (99.998 мас. %) LANHIT, соляную кислоту (35–38 мас. % HCl, “ос. ч.”) и раствор аммиака (25–28 мас. % NH_4OH) производства ООО “Химмед”. Синтез выполняли методом обратного осаждения. Метод успешно использовали для синтеза цирконатов и гафнатов редкоземельных элементов [19, 20]. Для проведения синтеза сульфат титанила растворяли в воде, а оксид иттербия – в соляной кислоте. Моляльную концентрацию металлов в растворах в пересчете на оксиды определяли весовым методом, осаждая гидроксиды титана и иттербия водным раствором аммиака с последующим высушиванием и прокаливанием до температуры 1000°C. Для получения стехиометрического соотношения металлов в рабочем растворе смешивание рассчитанных количеств исходных растворов проводили весовым методом. Приготовленный таким образом раствор по каплям и интенсивном перемешивании приливали к концентрированному раствору аммиака, взятому в избытке. Осадок отмывали, центрифугировали и высушивали при 90°C в течение 72 ч. После чего проводили ступенчатый отжиг с выдержкой образца на финальной стадии при температуре 1500°C в течение 4 ч для формирования структуры пирохлора. Температуры ступеней отжига определяли по результатам ДСК/ТГ, полученным на установке синхронного термического анализа STA 449F1 Jupiter, рис. 1.

Рентгенофазовый анализ осуществляли с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α, λ=1.5418 Å, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов 2θ = 10° – 80°. Морфологию образцов и содержание примесей исследовали электронным микроскопом TescanAmber с неиммерсионной колонной BrightBeam. Ускоряющее напряжение составляло от 2 до 10 кВ. Измерения теплоемкости титаната иттербия в области 2.0–42.5 K проводили методом релаксационной калориметрии на установке PPMS-9 (QuantumDesign, Inc. [21]) при охлаждении образца. По данным изготовителя точность измерения теплоемкости методом релаксационной калориметрии составляет ±5%. Образцы для измерений теплоемкости этим методом готовили в виде таблеток (диаметр 3 мм, толщина около 1 мм)

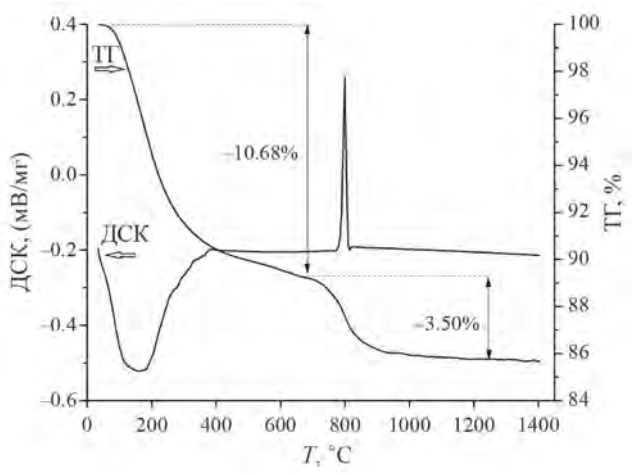

Рис. 1. ДСК/ТГ прекурсора титаната иттербия.

прессованием из порошкообразного титаната иттербия с последующим отжигом при 1673 K в течение 4 ч. Теплоемкость $Yb_2Ti_2O_7$ измеряли методом адиабатической калориметрии в интервале температур 10–338 K с использованием автоматической установки БКТ-3 с блоком Аксамит-9 (ИП Малышев). Измерение температуры образца проводили с помощью Fe-Rh-термометра сопротивления (шкала ITS-90). Проверка качества получаемых значений, выполненная по результатам измерения теплоемкости бензойной кислоты марки К-2, показала, что отклонение от литературных данных [22] в области 10–50 K не превышает 2% и уменьшается при более высоких температурах (50–340 K) до 0.25%. В области температур 329–1869 K измерения теплоемкости проводили в дифференциальном сканирующем калориметре DSC404 F1 Pegasus (NETZSCH-Gerätebau GmbH). Для определения теплоемкости использовали метод отношений с изотермическими сегментами (DIN ISO 11357-4) в платинородиевых тиглях с крышкой в инертной атмосфере со скоростью нагревания 10 K/мин. Калибровка прибора выполнена по металлическим стандартам. Пределы допускаемых абсолютных погрешностей измерения температуры, удельной теплоты и удельной теплоемкости составляют до 3 K, до 3% и от 1 до 3.5% соответственно. Для проверки качества работы установки выполняли измерения теплоемкости корунда. При расчете мольной теплоемкости использовали значение мольной массы М.м. ($Yb_2Ti_2O_7$) = 553.8098 г/моль, вычисленное по данным [23].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате синтеза получен хорошо закристаллизованный (рис. 2) однофазный образец титаната иттербия структурного типа пирохлора с параметром кубической ячейки a = 10.032(2) Å,

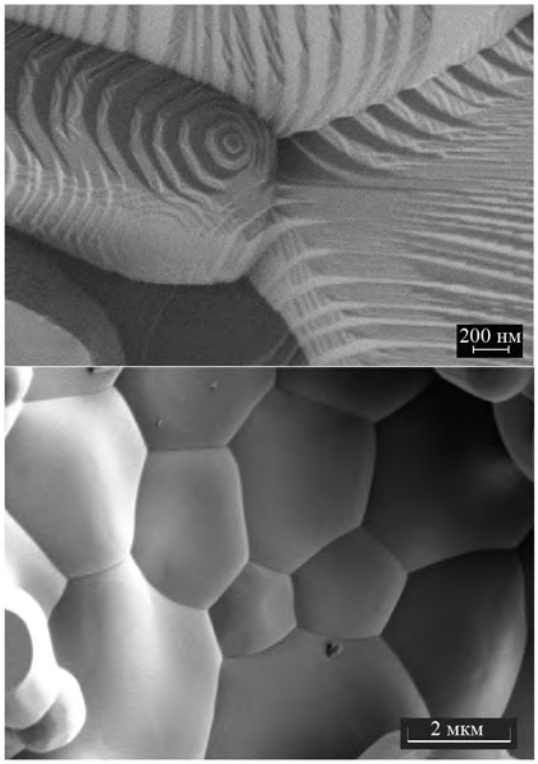

Рис. 2. Морфология поверхности титаната иттербия.

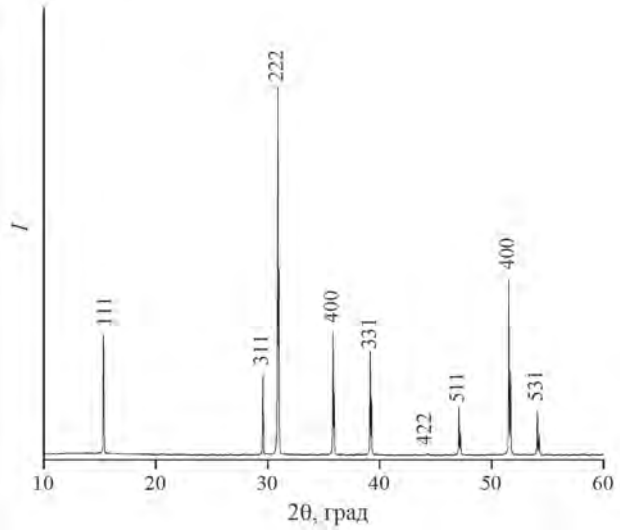

Рис. 3. Дифрактограмма образца титаната иттербия, структурный тип $Fm3m$, a =10.032(2) Å, CuK_α-излучение, λ = 1.5418 Å.

что хорошо согласуется с данными из литературы [12, 16, 17, 24, 25] (рис. 3). Картирование поверхности образца показало равномерное распределение составляющих элементов, а энергодисперсионный рентгеновский анализ показал отсутствие посторонних элементов. Результаты измерения молярной теплоемкости поликристаллического титаната иттербия методами релаксационной (2.0–42.5 K), адиабатической (9.9–338.4 K) и дифференциальной сканирующей (309–1869 K) калориметрии представлены в табл. 1 и на рис. 4.

Из рис. 4 видно: 1) удовлетворительное согласование результатов, полученных разными калориметрическими методами; 2) отсутствие признаков структурных превращений в интервале экспериментальных измерений 10–1870 K; 3) при понижении температуры от 10 K наблюдается увеличение теплоемкости, обусловленное магнитным превращением.

Экспериментальные результаты измерения теплоемкости сглажены в интервале 2–30 K степенной функцией, а в диапазоне 15–1900 K – программным комплексом CpFit [26, 27]. Параметры сглаживающих функций приведены в табл. 2.

Из сглаженных значений теплоемкости рассчитаны энтропия и приращение энтальпии в интервале температур 2–1900 K и приведены в табл. 3.

В силу отсутствия экспериментальных возможностей по измерению теплоемкости в области температур 0–2 K, оценка приращения энтальпии проведена из графического материала работы [8]. Погрешность в ее оценке не может внести искажений в общую зависимость приращения энтальпии от температуры и, собственно, сама ее величина становится незначимой при температурах выше 50 K. В тоже время, отсутствие учета энтропии, накопленной до 2 K за счет магнитного превращения, способно оказать сильное влияние на дальнейшие расчеты свободной энергии во всем диапазоне температур, так как величина энтропии магнитного превращения составляет значительную величину $2R\ln 2 \approx 11.56$ Дж/(моль K) по расчетам авторов [8]. Полагая, что магнитное превращение заканчивается при температурах 10–15 K [28], а решеточная теплоемкость титаната иттербия в интервале 0–15 K может быть рассчитана из уравнения, предложенного в работе [29]:

$$C_{\text{lat}}(0-15\ \text{K}, \text{Дж/(моль K)}) = \\ = 1.61\times10^{-3}T^3 - 1.21\times10^{-6}T^5 + 3\times10^{-10}T^7. \quad (1)$$

Для учета накопленной энтропии выполнена корректировка рассчитанной из эксперимента температурной зависимости энтропии. Полученные значения энтропии приведены в табл. 3.

Как известно [28], кристаллические соединения лантаноидов (за исключением лантана и лютеция) отличает не только существование магнитных превращений в области самых низких температур, но и дополнительного вклада в теплоемкость, возникающего за счет взаимодействия 4f-электронов с электрическим полем кристаллической решетки, который принято называть аномалией

Таблица 1. Экспериментальная теплоемкость $Yb_2Ti_2O_7$ (пирохлор), $P = 101.3$ кПа

T, K	C_p, Дж/(моль K)	T, K	C_p, Дж/(моль K)	T, K	C_p, Дж/(моль K)
Релаксационная калориметрия					
2.03	4.007	5.90	2.03	17.39	5.965
2.22	4.101	6.46	2.22	19.01	7.332
2.42	4.112	7.09	2.42	20.75	8.988
2.65	4.092	7.75	2.65	22.72	10.25
2.89	4.058	8.48	2.89	24.76	13.16
3.16	3.930	9.27	3.16	27.03	15.52
3.46	3.789	10.15	3.46	29.73	17.88
3.78	3.620	11.17	3.78	32.50	21.01
4.13	3.435	12.17	4.13	35.56	24.17
4.53	3.233	13.32	4.53	38.90	27.77
4.96	2.945	14.54	4.96	42.48	31.85
5.39	2.755	15.90	5.39		
Адиабатическая калориметрия					
9.91	1.482	96.31	87.72	186.87	168.31
13.63	3.390	98.27	89.56	188.82	169.61
14.99	4.340	100.23	91.56	190.78	170.87
16.65	5.605	102.19	93.59	192.74	172.44
18.28	7.136	104.15	95.66	194.70	173.94
19.93	8.872	106.11	97.60	196.66	175.25
23.60	11.77	108.08	99.57	198.61	176.72
25.20	14.07	110.04	101.62	200.57	178.20
26.96	16.39	112.01	103.45	203.51	179.79
28.72	18.23	113.98	105.54	207.45	182.39
30.50	19.55	115.95	107.53	211.37	184.78
32.30	20.60	117.92	109.56	215.29	187.18
33.30	21.76	119.89	111.17	219.20	189.66
34.48	23.74	121.86	112.99	223.12	192.15
36.50	25.56	123.83	114.95	227.03	194.26
38.30	27.30	125.80	116.85	230.93	196.41
40.13	29.50	127.77	118.68	234.84	198.62
41.97	31.43	129.74	120.49	238.74	200.34
43.82	33.30	131.72	122.31	242.63	202.19
45.67	35.22	133.69	124.03	246.52	204.09
47.53	37.14	135.66	125.89	250.39	205.90
49.40	39.11	137.63	127.57	254.26	207.60
51.32	40.99	139.61	129.43	258.12	209.33
53.20	43.01	141.58	131.28	261.97	210.91
55.09	44.98	143.55	133.05	265.81	212.57
56.98	47.03	145.53	134.78	269.64	214.11
58.88	48.84	147.51	136.48	273.45	215.64
60.79	50.78	149.48	138.34	277.25	217.02
62.70	52.69	151.45	140.00	281.04	218.43

Таблица 1. Продолжение

T, K	C_p, Дж/(моль K)	T, K	C_p, Дж/(моль K)	T, K	C_p, Дж/(моль K)
64.62	54.35	153.41	141.56	284.80	219.85
66.54	56.15	155.38	143.26	288.56	221.00
68.47	58.01	157.36	145.01	292.30	222.16
70.40	60.12	159.33	146.73	296.01	223.67
72.32	62.27	161.30	148.10	299.67	224.65
74.25	64.50	163.27	149.72	303.20	225.76
76.19	66.80	165.24	151.67	306.83	226.66
78.13	69.14	167.21	153.20	310.44	227.62
78.51	70.19	169.18	154.69	314.01	228.45
80.70	71.74	171.14	156.20	317.57	229.53
82.64	73.63	173.11	157.76	321.11	230.47
84.58	75.57	175.08	159.47	324.62	231.47
86.53	77.51	177.04	161.07	328.10	232.33
88.49	79.52	179.01	162.53	331.55	233.48
90.44	81.63	180.98	163.97	334.98	234.30
92.39	83.56	182.94	165.40	338.38	234.98
94.35	85.71	184.90	166.76		
Дифференциальная сканирующая калориметрия					
309	227.1	839	275.6	1369	286.6
319	229.8	849	275.9	1379	286.7
329	232.6	859	276.2	1389	286.8
339	235.2	869	276.4	1399	287.0
349	237.5	879	276.5	1409	287.2
359	239.7	889	276.6	1419	287.4
369	241.8	899	276.8	1429	287.7
379	243.7	909	277.1	1439	287.9
389	245.5	919	277.4	1449	288.2
399	247.1	929	277.7	1459	288.5
409	248.6	939	278.0	1469	288.8
419	250.0	949	278.3	1479	289.0
429	251.3	959	278.6	1489	289.1
439	252.6	969	279.0	1499	289.3
449	253.7	979	279.4	1509	289.4
459	254.8	989	279.6	1519	289.7
469	255.9	999	279.8	1529	290.0
479	256.8	1009	280.0	1539	290.2
489	257.8	1019	280.2	1549	290.3
499	258.8	1029	280.5	1559	290.5
509	259.7	1039	280.7	1569	290.7
519	260.7	1049	281.0	1579	290.9
529	261.6	1059	281.2	1589	291.0
539	262.4	1069	281.4	1599	291.0
549	263.2	1079	281.7	1609	291.1
559	263.8	1089	282.0	1619	291.3

Таблица 1. Окончание

T, K	C_p, Дж/(моль K)	T, K	C_p, Дж/(моль K)	T, K	C_p, Дж/(моль K)
569	264.3	1099	282.2	1629	291.4
579	264.8	1109	282.3	1639	291.5
589	265.4	1119	282.4	1649	291.7
599	266.1	1129	282.7	1659	292.0
609	266.7	1139	282.9	1669	292.2
619	267.3	1149	283.1	1679	292.3
629	267.8	1159	283.1	1689	292.6
639	268.2	1169	283.1	1699	292.6
649	268.6	1179	283.3	1709	292.6
659	269.0	1189	283.7	1719	293.1
669	269.4	1199	284.0	1729	293.0
679	269.8	1209	284.2	1739	293.1
689	270.3	1219	284.5	1749	293.2
699	270.8	1229	284.7	1759	293.3
709	271.1	1239	285.0	1769	293.5
719	271.4	1249	285.2	1779	293.6
729	271.7	1259	285.4	1789	293.6
739	272.1	1269	285.5	1799	293.7
749	272.5	1279	285.6	1809	293.7
759	272.9	1289	285.7	1819	293.8
769	273.3	1299	285.9	1829	294.0
779	273.5	1309	286.0	1839	294.3
789	273.8	1319	286.0	1849	294.9
799	274.1	1329	286.2	1859	294.9
809	274.6	1339	286.3	1869	295.1
819	275.0	1349	286.5		
829	275.3	1359	286.6		

Шоттки [30]. Аномалия Шоттки возникает за счет термического заселения высоких электронных уровней, ее температурная зависимость имеет сложный вид и существует во всем температурном интервале существования кристаллического вещества. Оценить величину вклада аномалии Шоттки в теплоемкость можно на основе спектроскопических данных или вычитанием решеточной теплоемкости из экспериментально измеренной [30]. Наиболее простым способом является сравнение с теплоемкостью аналогичного по составу и структуре соединения лантана или лютеция. В данном случае возможно использовать температурную зависимость теплоемкости титаната лютеция, так как $Yb_2Ti_2O_7$ и $Lu_2Ti_2O_7$ имеют одинаковую структуру пирохлора и близкий ионный радиус. Теплоемкость титаната лютеция измерена в интервале 5–320 K в работе [31], а рассчитанная разность $\Delta C_p = C_p(Yb_2Ti_2O_7) - C_p(Lu_2Ti_2O_7)$ для области температур 5–300 K приведена на рис. 5, кривая *1*. Как видно, температурная зависимость разности состоит из трех частей: в области до 10 K происходит ее рост с понижением температуры за счет магнитного превращения, затем наблюдается интервал отрицательных значений при 10–60 K, причем максимальная величина достигает ~1.7 Дж/(моль K) при 40 K, и, наконец, при повышении температуры выше 60 K наблюдаем уверенный рост.

Для выяснения возможных причин появления отрицательных значений разности (рис. 5, кривая *1*) в области 10–60 K целесообразно сравнить полученный результат с рассчитанным в работе [32] с помощью уравнения

$$\Delta C_p(Yb_2O_3) = C_p(Yb_2O_3) - \\ - [0.90 \times C_p(Lu_2O_3) + 0.10 \times C_p(Gd_2O_3)] \quad (2)$$

(кривая *2*), а также из спектральных данных по штарковским уровням (0, 388, 595, 1021 $см^{-1}$,

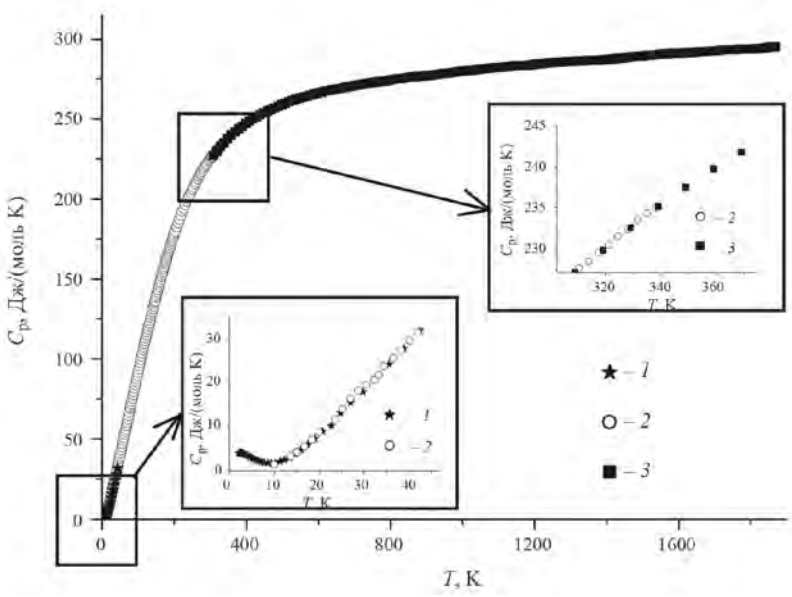

Рис. 4. Экспериментальная теплоемкость $Yb_2Ti_2O_7$ (пирохлор), P = 101.3 кПа. На врезках – области стыковки результатов измерений релаксационной и адиабатической (2–45 K), адиабатической и дифференциальной сканирующей (310–350 K) калориметрией.

Таблица 2. Параметры сглаживающих функций

T=2–30 K	
$C_p = \Sigma_1^8 A_i \times T_i$	
i	A_i
0	0.73×10^{-18}
1	3.979
2	–1.359
3	0.2024
4	–0.01675
5	0.0008567
6	–0.00002709
7	0.0000004866
8	–0.000000003786

T=15–1900 K					
CpFit: $C_p(T) = 3R\Sigma\alpha_i[(\theta_i/T)^2 e^{\theta i/T}/(e^{\theta i/T} - 1)^2]$ (R – универсальная газовая постоянная. α_i и θ_i – варьируемые параметры)					
α	Δ(α)	s(α)	θ/K	Δ(θ)/K	s(θ)/K
1.418	0.06259	0.03187	87.08	2.394	1.219
3.503	0.06547	0.03334	270.4	6.385	3.251
6.448	0.08685	0.04422	672.0	4.878	2.484
1.193	0.08690	0.04425	6110	268.7	136.8

[а] $\Delta(j_i)$ – 95%-ный доверительный интервал.

[б] $s(j_i)$ – стандартное отклонение для параметров j_i.

Таблица 3. Сглаженные значения теплоемкости, энтропия и приращение энтальпии титаната иттербия

T, K	C_p, Дж/(моль K)	S, Дж/(моль K)	$H(T) - H(0\ K)$, Дж/моль
2	3.898	6.997	3.32
3	4.002	8.621	7.33
4	3.609	9.726	11.16
5	3.037	10.47	14.49
6	2.480	10.97	17.24
7	2.046	11.32	19.49
8	1.787	11.58	21.39
9	1.715	11.78	23.13
10	1.824	11.97	24.88
12	2.506	12.35	29.12
14	3.653	12.82	35.21
16	5.101	13.40	43.93
18	6.729	14.09	55.74
20	8.868	14.91	71.28
25	14.23	17.47	129.2
30	19.17	20.51	212.8
35	23.94	23.82	320.6
40	28.82	27.33	452.4
45	33.93	31.02	609.2
50	39.23	34.87	792.0
60	50.06	42.98	1238
70	60.72	51.50	1792
80	71.05	60.28	2451
90	81.14	69.24	3212
100	91.12	78.30	4074
110	101.0	87.45	5035
120	110.8	96.66	6094
130	120.5	105.9	7251
140	129.9	115.2	8503
150	138.9	124.5	9847
160	147.6	133.7	11280
170	155.8	142.9	12800
180	163.6	152.0	14390
190	170.9	161.1	16070
200	177.7	170.0	17810
210	184.1	178.9	19620
220	190.0	187.6	21490
230	195.5	196.1	23420
240	200.6	204.6	25400
250	205.4	212.8	27430
260	209.8	221.0	29500
270	213.8	229.0	31620
280	217.6	236.8	33780
290	221.2	244.5	35970
298.15	223.8±1.25	250.7±2.5	37790±250
300	224.4	252.1	38200
310	227.5	259.5	40460
320	230.3	266.7	42750
330	232.9	273.9	45070
340	235.4	280.9	47410
350	237.7	287.7	49780
400	247.2	320.1	61910
450	254.1	349.6	74450
500	259.2	376.7	87290
550	263.2	401.6	100400
600	266.4	424.6	113600
650	268.9	446.1	127000
700	271.0	466.1	140500
750	272.8	484.8	154100
800	274.4	502.5	167800
850	275.9	519.2	181500
900	277.2	535.0	195300
950	278.4	550.0	209200
1000	279.6	564.3	223200
1100	281.8	591.1	251300
1200	283.9	615.7	280000
1300	285.8	638.5	308000
1400	287.6	659.7	337000
1500	289.4	679.6	365600
1600	291.0	698.4	394600
1700	292.5	716.0	423700
1800	293.9	732.8	453100
1900	295.2	748.7	482500

кривая *3*), расчетами аномалии Шоттки для Yb_2O_3.

Из рис. 5 видно, что в области температур 60–300 K величины избыточной теплоемкости совпадают в пределах удвоенной погрешности адиабатического эксперимента, однако ниже 60 K выходят за пределы коридора ошибок. Наблюдаемое явление следует связать с существованием пологой аномалии теплоемкости $Lu_2Ti_2O_7$ в области гелиевых температур, которое обнаружено ранее в работах [31, 33], и природа которой, по нашему мнению, удовлетворительного объяснения не нашла.

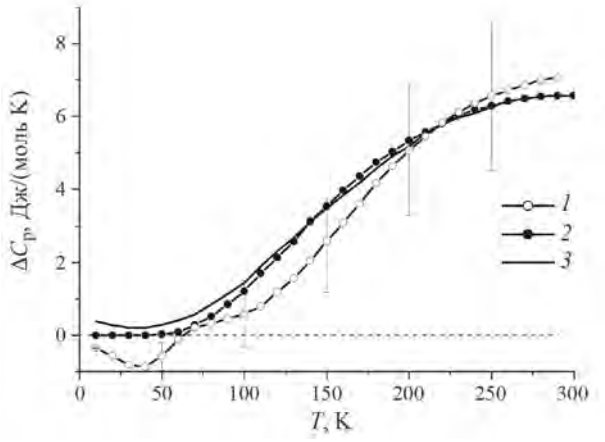

Рис. 5. Сравнение избыточной теплоемкости: *1* – разность теплоемкостей $Yb_2Ti_2O_7$ и $Lu_2Ti_2O_7$ [31]; *2* – расчет по уравнению 2 (теплоемкость оксида гадолиния скорректирована, чтобы учесть магнитный вклад и вклад аномалии Шоттки); *3* – расчет аномалии Шоттки из спектральных данных по штарковским уровням (0, 388, 595, 1021 $см^{-1}$) [32].

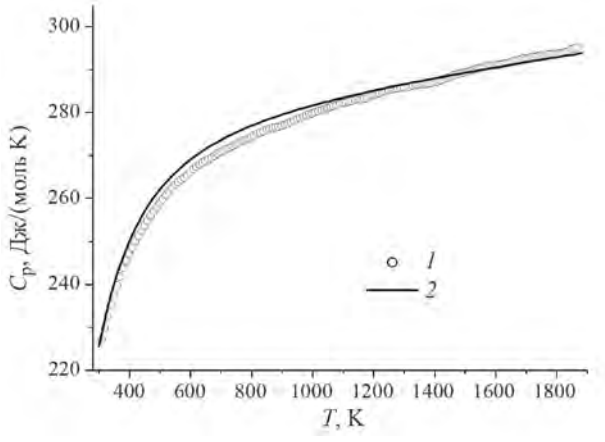

Рис. 6. Молярная теплоемкость $Yb_2Ti_2O_7$: *1* – измеренная методом ДСК и *2* – рассчитанная по Неймана–Коппу из теплоемкостей простых оксидов.

Сравнение высокотемпературной теплоемкости, полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии, и ее расчета из теплоемкостей простых оксидов [34, 35] показывает удовлетворительное совпадение (рис. 6), что можно считать косвенным подтверждением надежности полученных в настоящей работе результатов. Для удобства вычислений высокотемпературную теплоемкость (Дж/(моль K)) титаната иттербия можно представить в виде уравнения Майера–Келли:

$$C_p = 272.1 + 0.0139153T - 4586512.8/T^2, \quad R^2 = 0.9998. \qquad (3)$$

С учетом энтальпии образования титаната иттербия [17] и данных по энтропиям оксидов и простых веществ из [34, 36] может быть рассчитана свободная энергия образования $Yb_2Ti_2O_7$ из оксидов и элементов:

$$\Delta_f G_{ox}(Yb_2Ti_2O_7, 298.15\ K) = \Delta_f H_{ox}(Yb_2Ti_2O_7, 298.15\ K) - 298.15 \times [S(Yb_2Ti_2O_7, 298.15\ K) - S(Yb_2O_3, 298.15\ K) - 2 \times S(TiO_2, 298.15\ K)] = -70\,500 - 298.15 \times [250.7 - 133.051 - 2 \times 50.333] = -70\,500 - 298.15 \times 16.983 = -75\,563\ Дж/моль.$$

$$\Delta_f G(Yb_2Ti_2O_7, 298.15\ K) = \Delta_f H(Yb_2Ti_2O_7, 298.15\ K) - 298.15[S(Yb_2Ti_2O_7, 298.15\ K) - 2 \times S(Yb, 298.15\ K) - 2 \times S(Ti, 298.15\ K) - 3.5 \times S(O_2, 298.15\ K)] = -3\,770\,800 - 298.15 - (250.7 - 2 \times 59.831 - 2 \times 30.626 - 3.5 \times 205.036) = -3\,770\,800 - 298.15 \times [250.7 - 119.662 - 61.252 - 717.626] = -3\,770\,800 - 298.15 \times (-647.84) = -3\,770\,800 + 193\,153 = -3\,577\,647\ Дж/моль.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и идентифицирован методами РФА, РЭМ и ЭДА однофазный кристаллический образец титаната иттербия структурного типа пирохлора. Методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии выполнены измерения изобарной теплоемкости $Yb_2Ti_2O_7$ в области температур 2–1869 K. Из сглаженных значений теплоемкости рассчитаны термодинамические функции – энтропия и приращение энтальпии. Определен общий вид вклада аномалии Шоттки в теплоемкость титаната иттербия при температурах до 300 K. С использованием литературных данных рассчитана энергия Гиббса образования титаната иттербия. Представленные данные могут быть использованы для разработки технологий получения титаната иттербия и оценке его устойчивости по отношению к окружающей агрессивной среде.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках госзадания с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Greedan J.E.* // J. Alloys Compd. 2006. V. 408–412. P. 444. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.084
2. *Ross K.A., Savary L., Gaulin B.D. et al.* // Phys. Rev. X. 2011. V. 1. 021002 http://doi.org/10.1103/PhysRevX.1.021002
3. *Tokiwa Y., Yamashita T., Udagawa M. et al.* // Nat. Commun. 2016. V. **7**. 10807. https://doi.org/10.1038/ncomms10807
4. *Ramirez A., Hayashi A., Cava R. et al.* // Nature. 1999. V. 399. P. 333. https://doi.org/10.1038/20619
5. *Bramwell S.T., Harris M.J., den Hertog B.C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. 047205. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.047205
6. *Scheie A., Kindervater J., Säubert S. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. 127201. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.127201
7. *Yaouanc A., de Réotier P.D., Marin C. et al.* // Phys. Rev. B. V. 84. 172408. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.172408
8. *Blöte H.W.J., Wielinga R.F., Huiskamp W.J.* // Physica. 1969. V. 43. P. 549. https://doi.org/10.1016/0031-8914(69)90187-6
9. *D'Ortenzio R.M., Dabkowska H.A., Dunsiger S.R. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. 134428. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.134428
10. *Hamachi N., Yasui Y., Araki K. et al.* // AIP Advances. 2016. V. 6. 055707. https://doi.org/10.1063/1.4944337
11. *Bonville P., Hodges J.A., Bertin E. et al.* // ICAME. 2003. Springer. Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2852-6_17
12. *Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Bedfort A. et al.* // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 11149. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.311
13. *Guo H., Zhang K., Li Y.* // Ceram. Int. 2024. V. 50. P. 21859. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.298
14. *Teng Z., Tan Y., Zeng S. et al.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 3614. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.01
15. *Chung C.-K., O'Quinn, Neuefeind J.C. et al.* // Acta Mater. 2019. V. 181. P. 309. https://doi.org/ j.actamat.2019.09.022
16. *Lian J., Chen J., Wang L.M. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. 134107. https://doi.org/PhysRevB.68.134107
17. *Helean K.B., Ushakov S.V., Brown C.E. et al.* // J. Sol. State Chem, 2004. V. 177. P. 1858. https://doi.org/ j.jssc.2004.01.009
18. *Резницкий Л.А.* // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. С. 1310 [*Reznitsky L.A.* // Inorg. mater. 1993. V. 29. P. 1310. On Russian].
19. *Гуськов В.Н., Гавричев К.С., Гагарин П.Г., Гуськов А.В.* // ЖНХ. 2019. Т. 64. С. 1072. https://doi.org/10.1134/S0044457X19100040 [*Guskov V.N., Gavrichev K.S., Gagarin P.G., Guskov A.V.* // Russ. J. Inorgan. Chem. 2019. V. 64. P. 1265. https://doi.org/10.1134/S0036023619100048].
20. *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
21. *Rosen P.F., Woodfield B.F.* // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 141. P. 105974. https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105974
22. *Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J.S. et al.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 331. P. 93. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00009-X
23. *Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J. et al.* // Pure Appl. Chem. 2022. V. 94(5). P. 573. https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603
24. *Farmer J.M., Boatner L.A., Chakouakos B.C. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 605. P. 63. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.153
25. *Li Q.J., Xu L.M., Fan C. et al.* // J. Crystal Growth. V. 377. P. 96. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.04.048
26. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // Calphad. 2018. V. 61. P. 50–61. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001
27. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083–2094. https://doi.org/10.1021/je400316m
28. Tari A. The specific heat of matter at low temperatures // Imperial College Press. 2003. 211 p. https://doi.org/10.1142/9781860949395_0006
29. *Li S.J., Che H.L., Wu J.C. et al.* // AIP Advances. 2018. V. 8. 055705. https://doi.org/10.1063/1.5005988
30. *Westrum E.F., Jr.* // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. P. 1209. https://doi.org/10.1007/BF01914288
31. *Bissengalieva M.R., Knyazev A.V., Bespyatov M.A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2022. V. 165. P. 106646. https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.103346
32. *Gruber J., Westrum E.F.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 4600–4605. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3406-4_55
33. *Saha S., Singh S., Dkhil B. et al.* // Physical Review B. 2008. V. 78. P. 214102–1–214102–10. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.214102

34. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A. et al.* // J. Phys. Chem. Refer. Data. 2014. V. 4. P. 013101. https://doi.org/10.1063/1.4825256
35. Chase M.W., Jr. // J. Phys. Chem. Refer. Data Monograph No. 9 NIST-JANAF. Washington DC, 1998.
36. *Глушко В.П.* Термические константы веществ. Справочник. Москва, 1965–1982. https://www.chem.msu.su/cgibin/tkv.pl?show=welcome.html&_ga=2.137226480.1380683462.1715071323-1284717817.1617178349 [*Glushko V.P.* Thermal constants of substances. Reference book. Moscow 1965–1982. https://www.chem.msu.su/cgibin/tkv.pl?show=welcome.html&_ga=2.137226480.1380683462.1715071323-1284717817.1617178349].

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF YTTERBIUM TITANATE

A. V. Guskov[a], P. G. Gagarin[a], V. N. Guskov[a, *], and K. S. Gavrichev[a]

[a] *N. S. Kurnakov Institute General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia.*

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

Abstract. The isobaric heat capacity of a single-phase sample of ytterbium titanate of pyrochlore structural type synthesized and characterized by XRD, SEM, and EDX methods in the temperature range 2–1869 K is measured for the first time. The existence of magnetic transformation at < 20 K and the absence of structural transformations in the entire region of existence of $Yb_2Ti_2O_7$ are confirmed. Thermodynamic functions, viz. the entropy and the enthalpy increment and the Gibbs free energy of formation of $Yb_2Ti_2O_7$ from elements and binary oxides at 298.15 K are calculated. The contribution to the heat capacity of the Schottky anomaly is estimated.

Keywords: ytterbium titanate, synthesis, thermodynamic properties, Schottky anomaly