

## ЭЛЕКТРОНИКА

УДК 536.63  
DOI: 10.34680/2076-8052.2024.1(135).31-42

ГРНТИ 29.17.41  
Специальность ВАК 2.2.2; 1.3.4

Научная статья

### РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Терехов С. В.

*Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина (Донецк, Россия)*

**Аннотация** Технология получения сложного оксида опирается на знание его теплофизических характеристик, в частности, теплоемкости. Для расчета ее температурной зависимости использована ранее предложенная термодинамическая модель двухфазной локально-равновесной области. Числовые значения параметров и коэффициентов модели получены из сравнения теоретической кривой с приведенными в литературе экспериментальными данными. Показано, что соотношения построения адекватно описывают экспериментальные массивы различных сложных оксидов не только на исследованных ограниченных интервалах температур, но и позволяют вычислить теплоемкости оксидов в диапазоне от 0 К до их температуры плавления. Указано на необходимость дополнительного экспериментального исследования превращения в ортониобате неодима в районе 1000 К.

**Ключевые слова:** *термодинамическая модель, локальный уровень, параметр порядка, температура, полиморфные превращения, фазовые переходы*

**Для цитирования:** Терехов С. В. Расчет теплоемкостей сложных оксидов // Вестник НовГУ. 2024. 1(135). 31-42. DOI: 10.34680/2076-8052.2024.1(135).31-42

Research Article

### CALCULATION OF THE HEAT CAPACITIES OF COMPLEX OXIDES

Terekhov S. V.

*Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering (Donetsk, Russia)*

**Abstract** The technology for producing a complex oxide is based on knowledge of its thermophysical characteristics, in particular, heat capacity. To calculate its temperature dependence, a previously proposed thermodynamic model of a two-phase local equilibrium region was used. The numerical values of the parameters and coefficients of the model are obtained from a comparison of the theoretical curve with the experimental data given in the literature. It is shown that the construction relations adequately describe experimental arrays of various complex oxides not only in the limited temperature ranges studied, but also make it possible to calculate the heat capacities of oxides in the range from 0 K to their melting point. The need for additional experimental study of the transformation in neodymium orthoniobate in the region of 1000 K is indicated.

**Keywords:** *thermodynamic model, local level, order parameter, temperature, polymorphic transformations, phase transitions*

**For citation:** Terekhov S. V. Calculation of the heat capacities of complex oxides // Vestnik NovSU. 2024. 1(135). 31-42. DOI: 10.34680/2076-8052.2024.1(135).31-42

### Введение

Современные исследования тепловых свойств сложных оксидов [1-20] определяются техническими применениями этих неорганических материалов

(перовскитов, спиinelей, германатов и других). Например, перовскиты применяют как ферро- и пьезоэлектрические материалы; спинели – при разработке элементов оптических систем и катализаторов. Другие сложные оксиды используют при изготовлении СВЧ-диэлектриков, электродов топливных элементов, мембран газового разделения, термобарьеров, фильтров для очистки воды, пигментов, сенсоров, керамики и другой промышленной продукции. Разработка новых составов сложных оксидов с заданными теплофизическими свойствами и технологий их синтеза требует знания термодинамических характеристик, в частности, теплоемкостей.

При экспериментальном исследовании температурной зависимости теплоемкости сложного оксида на вид кривой оказывают влияние большое число факторов: от предварительной подготовки образца до тепловых эффектов, связанных с протеканием в течение измерений разнообразных кинетических процессов в его подсистемах (электронной, атомарной, вакансионной, фононной, магнетонной и др.). Они могут приводить к структурным перестройкам (на кривой теплоемкости отображаются в виде конечных скачков), образованию новых фаз (округлые пики и ямы отвечают фазовым переходам I рода; острые пики и ямы – фазовым переходам II рода) или полиморфным превращениям (последовательное чередование пика и ямы или наоборот). Отсутствие аномалий на температурной зависимости теплоемкости указывает на несущественный вклад отмеченных явлений.

Измерение теплоемкости проводится по двум различным методикам в низко- (от 0 до 350 К) и высокотемпературном (свыше 350 К) диапазонах. В этой связи возникает необходимость в объединении полученных результатов. В научной литературе много работ посвящено измерениям теплоемкостей сложных оксидов в высокотемпературной области [3, 5, 6, 8, 11-16] и мало – исследованиям в низкотемпературной области [1, 2] или в обоих диапазонах температур [4, 7, 9, 10]. Поведение температурной зависимости теплоемкости в экспериментально неисследованных интервалах можно восстановить в рамках теоретической модели [21], как это было продемонстрировано в работах [22, 23]. В отличие от часто используемых методов аппроксимации экспериментальных данных [24, 25] в рамках модели [21] удастся восстановить температурную зависимость теплоемкости от 0 К до температуры плавления исследуемого вещества. Поэтому расчет теплоемкостей сложных оксидов в диапазоне температур от 0 до 1500 К, экспериментально исследованных в [1, 3-16], является целью данной работы.

### **Модель двухфазной локально-равновесной области**

Образец сложного оксида представляет собой неравновесную систему. Для моделирования ее состояния в [21] были приняты следующие гипотезы:

- система разбивается на совокупность локальных областей;

- размер области и время ее перехода в термодинамическое равновесие с ближайшим окружением (локальный уровень вещества) значительно меньше любого линейного размера образца и времени достижения теплового равновесия системы в целом (субстанциональный уровень вещества);
- характеристические функции плавно изменяются при переходе от одной локальной области к другой;
- в каждой локальной области сосуществуют две идеальные фазы с разными степенями порядка.

Такой подход обеспечивает зависимость термодинамических потенциалов не только от интенсивных параметров (давления  $P$  и температуры  $T$ ), но и пространственных  $r$  и временных  $t$  координат.

Обозначим через  $x_1 = x$  и  $x_2 = 1 - x$  объемные доли фаз 1 и 2, соответственно. Тогда химические потенциалы  $\mu_i(P, T, r, t)$  ( $i = 1, 2$ ) идеальных фаз равны

$$\mu_i(P, T, r, t) = \mu_{i0}(P, T, r, t) + k_B T \ln x_i(P, T, r, t), \quad (1)$$

где  $\mu_{i0}(P, T, r, t)$  – стандартные значения химических потенциалов для каждой из фаз,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Формула (1) показывает, что с течением времени локальное термодинамическое равновесие претерпевает изменения в каждой точке системы. В дальнейшем будем считать, что локальные области изотропны, т. е. функции (1) не зависят от пространственного аргумента.

Энергия Гиббса локальной области задается формулой

$$g = \sum_{i=1}^2 \mu_i x_i = \mu_{20} + \Delta\mu \cdot x + k_B T [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (2)$$

здесь  $\Delta\mu = \mu_{10} - \mu_{20}$ . Если в качестве параметра порядка выбрать разность объемных долей фаз

$$\eta = x_1 - x_2 = 2x - 1 \quad (3)$$

и провести по нему минимизацию характеристической функции (2), то для фазового состава  $x$  получим температурную зависимость

$$x = [1 - \text{th}(\varphi/T)]/2 \quad (4)$$

Разложив величину  $\varphi = \Delta\mu/(2k_B)$  в ряд Тейлора в окрестности температуры равных составов фаз  $T_x$  и сохранив только линейный член ряда, получим

$$\varphi = a[(T_x/T) - 1] \quad (5)$$

где  $a = -\partial\varphi/\partial T$  – параметр модели.

Локальные характеристики термодинамического состояния в выбранной точке и ее малой окрестности определяются частными производными от (2)

по интенсивным аргументам при фиксированном фазовом составе  $x$ . Полученные таким образом температурные зависимости будем называть базисными. Субстанциональные свойства системы в целом задаются полными производными от (2), так как они учитывают изменение объемных долей фаз при переходе от точки к точке.

Поэтому локальная энтропия системы вычисляется по классической формуле [26]

$$S_b = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_x = -\frac{\partial \mu_{20}}{\partial T} - \frac{\partial(\Delta\mu)}{\partial T} \cdot x - k_B[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)] = S_1 + S_2 \cdot x + S_3 \quad (6)$$

где  $S_1 = -\partial \mu_{20} / \partial T$ ,  $S_2 = -\partial(\Delta\mu) / \partial T$ ,  $S_3 = -k_B[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)]$ . Следовательно, базисная линия теплоемкости системы описывается уравнением

$$C_b = T(\partial S_b / \partial T)_x = T(\partial S_1 / \partial T)_x + T(\partial S_2 / \partial T)_x \cdot x = k_1 T + k_2 x \quad (7)$$

с коэффициентами  $k_1 = T(\partial S_1 / \partial T)_x$ ,  $k_2 = T(\partial S_2 / \partial T)_x$ . Формулу (7) можно интерпретировать как разложение локальной теплоемкости в ряд Маклорена по температуре и фазовому составу с сохранением линейных членов ряда. Слагаемые в (7) описывают вклады в теплоемкость электронно- и атомарноподобных подсистем, соответственно. При вычислении базисной теплоемкости (7) коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$  будем считать постоянными величинами. Отметим, что выражение типа второго слагаемого в (7) при больших значениях параметра  $a$  для какой-либо из подсистем описывает скачок базисной линии. Эта аномалия связана с протеканием в подсистеме структурного перехода.

Субстанциональная энтропия системы вычисляется с использованием полной производной от (2) по температуре при изменяющемся фазовом составе  $x$

$$S = -(dg / dT) = -[(\partial g / \partial T)_x - (\partial g / \partial x)_T \partial(dx / dT)] = S_b + \varepsilon_T u \quad (8)$$

где энергия сосуществования фаз

$$\varepsilon_T = -(\partial g / \partial x)_T = -\Delta\mu - k_B T \ln[x / (1-x)] \quad (9)$$

$u = dx / dT$  – «скорость» изменения фазового состава  $x$  при тепловом переходе в новое состояние. Локальная энтропия (6) совпадает с ее субстанциональным определением (8) при достижении локального равновесия, т. е. при выполнении равенства  $\varepsilon_T = 0$ , которое порождает формулу (4). Таким образом, второе слагаемое в (8) связано с процессами, обеспечивающими переход локальной области в термодинамическое равновесие с ближайшим окружением.

Субстанциональная теплоемкость

$$C = TdS_b/dT = T[(\partial S/\partial T)_{x,u} + (\partial S/\partial x)_{T,u}(dx/dT) + (\partial S/\partial u)_{T,x}(du/dT)] = C_b + C_c + C_d \quad (10)$$

Наличие в формуле (10) второго и третьего слагаемого указывает на то, что кинетика формирования локального равновесия влияет на величину субстанциональной теплоемкости. Второе слагаемое в (10)

$$C_c = \{2\xi_T - Tu/[x(1-x)]\}Tu = k_3Tu \quad (11)$$

( $\xi_T = (\partial \varepsilon_T / \partial T)_{x,u}$ ,  $k_3 = 2\xi_T - Tu/[x(1-x)]$ ) при постоянном коэффициенте  $k_3$  описывает на температурной зависимости теплоемкости особенности в виде пиков ( $k_3 > 0$ ) и ям ( $k_3 < 0$ ). Они формируются в результате протекания в подсистемах фазовых переходов и полиморфных превращений. Фазовым переходам I рода соответствуют широкие округлые пики и ямы (например, переходы кристалл-жидкость), полиморфным превращениям – их чередование, а фазовым переходам II рода – узкие острые пики и ямы (например, магнитные переходы). Вершины особенностей отвечают температурам фазовых переходов. Третье слагаемое в (10)

$$C_d = T\varepsilon_T w \quad (12)$$

( $w = du/dT$ ) при достижении локального равновесия ( $\varepsilon_T = 0$ ) обращается в нуль.

Таким образом, теплоемкость образца сложного оксида при достижении им локально-равновесного состояния можно вычислить по формуле

$$C = C_b + C_c \quad (13)$$

В формуле (13) локальный уровень организации вещества представлен первым слагаемым, ответственным за формирование базисной линии, а субстанциональный уровень – вторым слагаемым, связанным с реализацией в системе и ее подсистемах фазовых переходов и полиморфных превращений.

### Обсуждение результатов

В таблице 1 приведены параметры и коэффициенты теоретической модели для расчета температурных зависимостей теплоемкостей сложных оксидов из работ [1, 3-16] и для сравнения приведены постоянные модели для оксидов из [22, 23].

Для сложных оксидов с германием параметр  $a$  изменяется в пределах от 0.23 до 0.49. Вне этого диапазона, в частности, располагаются сложные оксиды Nd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Er<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, FeTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [22], EuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, DyGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [23] и LaGa<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>, при этом параметр  $a$  превышает 0.5. Значения параметра  $T_x$  принадлежат интервалу от 123 К (EuBiGeO<sub>5</sub>) до 718 К (Cu<sub>5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>10</sub> [22]).

Таблица 1. Параметры и коэффициенты теоретической модели для вычисления теплоемкостей сложных оксидов

Вещество	$a$	$T_x$ , К	$k_1$ , мДж/(моль·К <sup>2</sup> )	$k_2$ , Дж/(моль·К)
La <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.43	193	183	287
Cu <sub>5</sub> V <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [22]	0.33	341	1.5	718
Pr <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.321	308	33.4	450
NdNbO <sub>4</sub> *	0.351	256	32.5	216
Nd <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [22]	0.557	137	27.1	362
In <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [23]	0.23	456	4	466
Er <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [22]	0.647	166	31.8	333
FeTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> [22]	0.671	187	17	276
ErBiGeO <sub>5</sub> [23]	0.49	219	12	288
EuBiGeO <sub>5</sub>	0.44	123	25	284
HoBiGeO <sub>5</sub> [23]	0.41	195	50	269
NdGaGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.24	428	15.8	459
DyInGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.29	289	1.2	438
HoInGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.31	266	11.3	410
GdFeGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.29	376	19.2	438
InFeGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.28	334	4	438
YInGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [23]	0.30	322	17.2	414
DyGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [23]	0.70	183	17	348
EuGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [23]	0.67	204	29	352
GdGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [22]	0.672	214	2.07	372
SmGaGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [22]	0.688	220	31.22	338
LaGa <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub>	0.84	153	53.3	228

\*яма:  $a_1 = 9$ ,  $T_{x1} = 1089$  К,  $k_{31} = -3.3$  Дж/(моль·К<sup>2</sup>).

Разброс более, чем 600 К, по-видимому, обусловлен разными условиями формирования состояний с равными составами фаз. Для выбранной температуры  $T_x$  бóльшим значениям параметра  $a$  будет соответствовать более узкий температурный интервал превращения фазы с малым  $a$  в фазу с бóльшим значением параметра порядка (3). Различия в значениях коэффициентов  $k_1$ ,  $k_2$  указывает на отличия свойств электронно- и атомарноподобных подсистем, соответственно. Чем выше эти значения, тем бóльший вклад в теплоемкость системы дает соответствующая подсистема.

На рисунке 1а показана аппроксимация теоретической кривой экспериментальных данных для La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [1] в низкотемпературной области, а на рисунке 1б – приближение теоретической линией данных работ [4, 9, 10] в интервале температур от 0 до 1500 К.

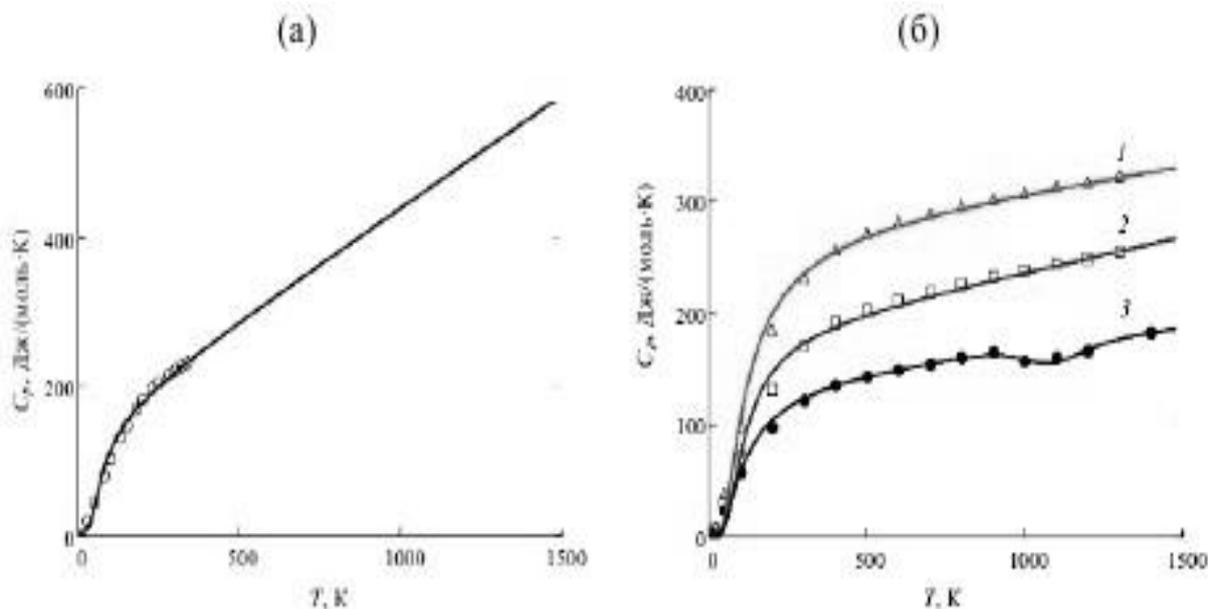


Рисунок 1. Температурное поведение теплоемкостей сложных оксидов: (а) –  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ; (б) –  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (1),  $\text{LaGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$  (2),  $\text{NdNbO}_4$  (3) (светлые кружки – данные [1], треугольники – [9], квадраты – [4], черные кружки – [10]; сплошная линия – теория)

Из рисунка 1б видно, что на кривой теплоемкости  $\text{NdNbO}_4$  (3) наблюдается яма с минимумом при температуре 1089 К. Вблизи этой температуры в работе [27] отмечено наличие моноклинно-тетрагонального полиморфного превращения II рода, а в работе [28] – указано на реализацию перехода от сегнетоэластичного к параупругому состоянию. На рисунке 2 отображены теоретические температурные зависимости теплоемкостей сложных оксидов, содержащих германий, и экспериментальные данные [3, 5, 6, 8] в высокотемпературной области. Рисунок 2 демонстрирует монотонный рост теплоемкостей в интервале температур более 350 К.

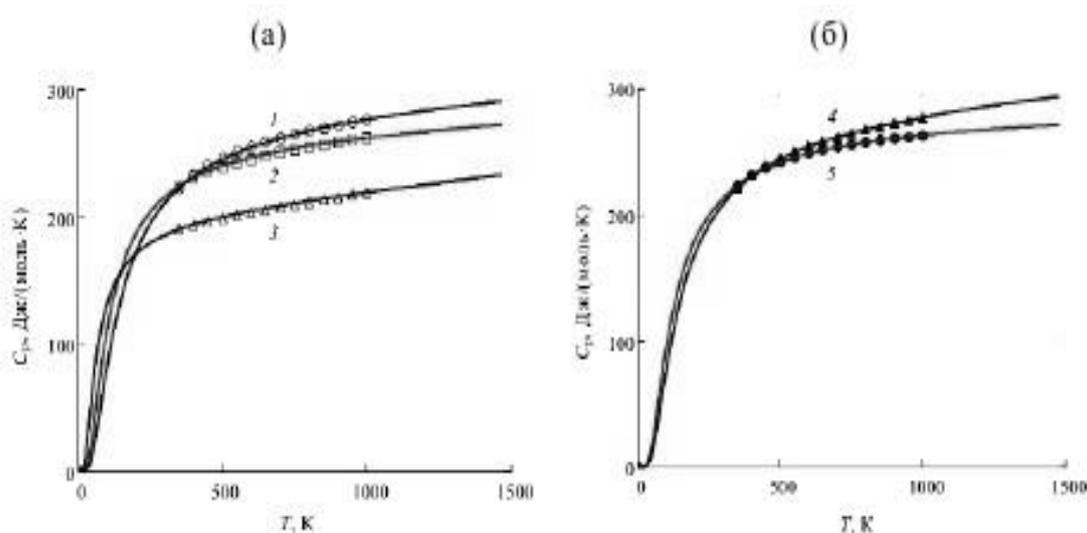


Рисунок 2. Высокотемпературные зависимости теплоемкостей сложных оксидов: (а) –  $\text{NdGaGe}_2\text{O}_7$  (1),  $\text{HoInGe}_2\text{O}_7$  (2),  $\text{EuBiGeO}_5$  (3); (б) –  $\text{GdFeGe}_2\text{O}_7$  (4),  $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$  (5) (светлые кружки – данные [6], квадраты – [3], треугольники – [5], черные треугольники и кружки – [8]; сплошная линия – теория)

Рисунки 1 и 2 показывают достаточную адекватность использованной теоретической модели массивам экспериментальных результатов. Модель позволяет оценить поведение кривой теплоемкости сложного оксида на экспериментально неисследованных интервалах температур. При использовании различающихся методик и аппаратуры измерения в низко- и высокотемпературных диапазонах особо важным фактором является сшивание непрерывной кривой экспериментальных массивов данных в указанных областях.

### Заключение

Предлагаемая модель показала применимость полученных простых соотношений для описания зависимостей теплоемкостей разнообразных сложных оксидов от температуры. Расчетные формулы модели использованы как при отсутствии структурных, полиморфных и фазовых переходов, так и при наличии в ортониобате неодима превращения (или перехода), физическая природа которого требует дополнительного экспериментального исследования. Существенным преимуществом данного подхода является возможность интерполяции и экстраполяции теоретических кривых на экспериментально неисследованные интервалы температур вплоть до температуры плавления вещества. Наличие баз данных по параметрам модели позволит в силу простоты используемых функций уменьшить временные затраты на разработку технологий получения сложных оксидов с заранее заданными тепловыми характеристиками.

### Список литературы

1. Гуськов В. Н., Гагарин П. Г., Гуськов А. В., Тюрин А. В., Гавричев К. С. Низкотемпературная теплоемкость гафната лантана // Журнал неорганической химии. 2019. 64(11). 1210-1214. DOI: 10.1134/S0044457X19110060
2. Kopan A. R., Gorbachuk M. P., Lakiza S. M., Tichenko Y. S. Calorimetric study of the La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> heat capacity in the range 57–302 K // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2016. 54(11-12). 696-703. DOI: 10.1007/s11106-016-9764-5
3. Денисова Л. Т., Иртыго Л. А., Каргин Ю. Ф., Белецкий В. В., Белоусова И. В., Денисов В. М. Теплоемкость и термодинамические функции германатов DyInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и HoInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в области 350–1000 К // Журнал неорганической химии. 2019. 64(9). 980-983. DOI: 10.1134/S0044457X19090071
4. Егорышева А. В., Голодухина С. В., Тюрин А. В., Хорошилов А. В., Веселов В. О., Светогоров Р. Д. Синтез, структура и термические свойства сложных оксидов LnGa<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> со структурой типа розиаита // Журнал неорганической химии. 2019. 64(9). 901-908. DOI: 10.1134/S0044457X19090101
5. Денисова Л. Т., Каргин Ю. Ф., Галиахметова Н. А., Белоусова Н. В., Денисов В. М. Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости EuBiGeO<sub>5</sub> // Журнал неорганической химии. 2020. 65(1). 3-7. DOI: 10.31857/S0044457X20010067
6. Денисова Л. Т., Каргин Ю. Ф., Иртыго Л. А., Белецкий В. В., Белоусова Н. В., Денисов В. М. Синтез, структура и теплофизические свойства

германата  $\text{NdGaGe}_2\text{O}_7$  // Журнал неорганической химии. 2020. 65(5). 581-585. DOI: 10.31857/S0044457X20050074

7. Никифорова Г. Е., Тюрин А. В., Рюмин М. А., Брюханова К. И., Хорошилов А. В., Гавричев К. С. Теплоемкость и термодинамические функции ортониобата диспрозия в интервале 2–1300 К // Журнал неорганической химии. 2020. 65(5). 643-650. DOI: 0.31857/S0044457X20050189

8. Денисова Л. Т., Иртыго Л. А., Каргин Ю. Ф., Белецкий В. В., Белоусова Н. В., Денисов В. М. Синтез и высокотемпературные термодинамические свойства  $\text{InFeGe}_2\text{O}_7$  и  $\text{GdFeGe}_2\text{O}$  // Журнал неорганической химии. 2020. 65(7). 867-871. DOI: 10.31857/S0044457X20070041

9. Тюрин А. В., Хорошилов А. В., Рюмин М. А., Гуськов В. Н., Гуськов А. В., Гагарин Н. Г., Никифорова Г. Е., Конратьева О. Н., Печковская К. И., Ефимов Н. Н., Гуревич М. В., Гавричев К. С. Термодинамические и магнитные свойства станната празеодима // Журнал неорганической химии. 2020. 65(12). 1668-1675. DOI: 10.31857/S0044457X2012020X

10. Никифорова Г. Е., Кондратьева О. Н., Тюрин А. В., Рюмин М. А., Хорошилов А. В., Гавричев К. С. Теплоемкость и термодинамические функции ортониобата неодима // Журнал неорганической химии. 2021. 66(2). 242-249. DOI: 10.31857/S0044457X21020148

11. Денисова Л. Т., Каргин Ю. Ф., Белоусова Н. В., Галиахметова Н. А., Денисов В. М. Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства  $\text{HoBiGeO}_5$  и  $\text{ErBiGeO}_5$  // Неорганические материалы. 2018. 54(9). 972-976. DOI: 10.1134/S0002337X18090026

12. Денисова Л. Т., Каргин Ю. Ф., Иртыго Л. А., Белоусова Н. В., Белецкий В. В., Денисов В. М. Теплоемкость  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{YInGe}_2\text{O}_7$  в области температур 320–1000 К // Неорганические материалы. 2018. 54(12). 1315-1319. DOI: 10.1134/S0002337X18120023

13. Денисова Л. Т., Молокеев М. С., Каргин Ю. Ф., Рябов В. В., Чумилина Л. Г., Белоусова Н. В., Денисов В. М. Структура и термодинамические свойства титанатов  $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$  и  $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$  // Неорганические материалы. 2021. 57(7). 768-775. DOI: 10.31857/S0002337X21070058

14. Денисова Л. Т., Иртыго Л. А., Белецкий В. В., Денисов В. М. Высокотемпературная теплоемкость станнатов  $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  // Физика твердого тела. 2016. 58(7). 1259-1262.

15. Денисова Л. Т., Иртыго Л. А., Белецкий В. В., Белоусова Н. В., Денисов В. М. Высокотемпературная теплоемкость германатов  $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  в области 350–1000 К // Физика твердого тела. 2018. 60(3). 618-622. DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45571.285

16. Гуляева Р. И., Петрова С. А., Чумарев В. М., Мансурова А. Н. Высокотемпературная теплоемкость и термическое расширение  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  // Физика твердого тела. 2019. 61(10). 1985-1992. DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48281.459

17. Stebbins J. F., Carmichael I. S. E., Moret L. K. Heat capacities and entropies of silicate liquids and glasses // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1984. 86(5). 131-148. DOI: 10.1007/BF00381840

18. Xing X., Qiao Z., Wei S. Thermodynamic properties of complex oxides in the Sm-Ba-Cu-O system // Metallurgical and Materials Transactions B. 1996. 27(12). 973-978. DOI: 10.1007/s11663-996-0011-1

19. Qiu L., White M. A. The constituent additivity method to estimate heat capacities of complex inorganic solids // *Journal of Chemical Education*. 2001. 78(8). 1076-1079. DOI: 10.1021/ed078p1076
20. Rakshit S. K., Parida S. C., Chaudhary Z. S., Venugopal V., Sen B. K., Dach S. Heat capacities of some ternary oxides in the system Ba-Fe-O using differential scanning calorimetry // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. 438(1-2). 279-284. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.08.026
21. Терехов С. В. Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> // *Физика и техника высоких давлений*. 2018. 28(1). 54-61.
22. Терехов С. В. Тепловые свойства вещества в рамках модели двухфазной системы // *Физика твердого тела*. 2022. 64(8). 1077-1083. DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52710.352
23. Терехов С. В. Расчет базисной линии теплоемкости вещества в модели двухфазной области при отсутствии фазовых и других переходов // *Неорганические материалы*. 2023. 59(4). 468-472. DOI: 10.31857/S0002337X23040127
24. Морачевский А. Г., Сладков И. Б., Фирсова Е. Г. Термодинамические расчеты в химии и металлургии: учебное пособие. Санкт-Петербург: Лань, 2018. 208 с.
25. Моисеев Г. К., Ватолин Н. А., Маршук Л. А., Ильиных Н. И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ: альтернативный банк данных АСТРА. OWN. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
26. Кубо Р. Термодинамика. Москва: Мир, 1970. 304 с.
27. Филатов С. К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // *Кристаллография*. 2011. 56(6). 1019-1028.
28. Catchen G. L., Williams I. D., Spaar D. M., Wukitch S. J., Adams J. M. Highly asymmetric electric-field gradients at the Nb sites in ferroelastic GdNbO<sub>4</sub> and NdNbO<sub>4</sub> // *Physical Review*. 1991. B 43(1). 1138-1141. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.1138

### References

1. Guskov V. N., Gagarin P. G., Guskov A. V., Tyurin A. V., Gavrichev K. S. Low-temperature heat capacity of lanthanum hafnate // *Journal of Inorganic Chemistry*. 2019. 64(11). 1210-1214. DOI: 10.1134/S0044457X19110060
2. Kopan A. R., Gorbachuk M. P., Lakiza S. M., Tichenko Y. S. Calorimetric study of the La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> heat capacity in the range 57–302 K // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2016. 54(11-12). 696-703. DOI: 10.1007/s11106-016-9764-5
3. Denisova L. T., Irtyugo L. A., Kargin Yu. F., Beletsky V. V., Belousova I. V., Denisov V. M. Heat capacity and thermodynamic functions of DyInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and HoInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> germanates in the region of 350-1000 K // *Journal of Inorganic Chemistry*. 2019. 64(9). 980-983. DOI: 10.1134/S0044457X19090071
4. Egorysheva A. V., Golodukhina S. V., Tyurin A. V., Khoroshilov A. V., Veselov V. O., Svetogorov R. D. Synthesis, structure and thermal properties of complex LnGa<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> oxides with a rosielite type structure // *Journal of Inorganic Chemistry*. 2019. 64(9). 901-908. DOI: 10.1134/S0044457X19090101
5. Denisova L. T., Kargin Yu. F., Galiakhmetova N. A., Belousova N. V., Denisov V. M. Synthesis and investigation of the high-temperature heat capacity of EuBiGeO<sub>5</sub> // *Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. 65(1). 3-7. DOI: 10.31857/S0044457X20010067

6. Denisova L. T., Kargin Yu. F., Irtyugo L. A., Beletsky V. V., Belousova N. V., Denisov V. M. Synthesis, structure and thermophysical properties of NdGaGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> germanate // Journal of Inorganic Chemistry. 2020. 65(5). 581-585. DOI: 10.31857/S0044457X20050074
7. Nikiforova G. E., Tyurin A. V., Ryumin M. A., Bryukhanova K. I., Khoroshilov A. V., Gavrichev K. S. Heat capacity and thermodynamic functions of dysprosium orthoniobate in the range of 2-1300 K // Journal of Inorganic Chemistry. 2020. 65(5). 643-650. DOI: 10.31857/S0044457X20050189
8. Denisova L. T., Irtyugo L. A., Kargin Yu. F., Beletsky V. V., Belousova N. V., Denisov V. M. Synthesis and high-temperature thermodynamic properties of InFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and GdFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Journal of Inorganic Chemistry. 2020. 65(7). 867-871. DOI: 10.31857/S0044457X20070041
9. Tyurin A. V., Khoroshilov A. V., Ryumin M. A., Guskov V. N., Guskov A. V., Gagarin N. G., Nikiforova G. E., Konratieva O. N., Pechkovskaya K. I., Efimov N. N., Gurevich M. V., Gavrichev K. S. Thermodynamic and magnetic properties of praseodymium stannate // Journal of Inorganic Chemistry. 2020. 65(12). 1668-1675. DOI: 10.31857/S0044457X2012020X
10. Nikiforova G. E., Kondratieva O. N., Tyurin A. V., Ryumin M. A., Khoroshilov A. V., Gavrichev K. S. Heat capacity and thermodynamic functions of neodymium orthoniobate // Journal of Inorganic Chemistry. 2021. 66(2). 242-249. DOI: 10.31857/S0044457X21020148
11. Denisova L. T., Kargin Yu. F., Belousova N. V., Galiakhmetova N. A., Denisov V. M. High-temperature heat capacity and thermodynamic properties of HoBiGeO<sub>5</sub> and ErBiGeO<sub>5</sub> // Inorganic materials. 2018. 54(9). 972-976. DOI: 10.1134/S0002337X18090026
12. Denisova L. T., Kargin Yu. F., Irtyugo L. A., Belousova N. V., Beletsky V. V., Denisov V. M. The heat capacity of In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and YInGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in the temperature range 320-1000 K // Inorganic materials. 2018. 54(12). 1315-1319. DOI: 10.1134/S0002337X18120023
13. Denisova L. T., Molokeev M. S., Kargin Yu. F., Ryabov V. V., Chumilina L. G., Belousova N. V., Denisov V. M. Structure and thermodynamic properties of DyGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and EuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> titanates // Inorganic Materials. 2021. 57(7). 768-775. DOI: 10.31857/S0002337X21070058
14. Denisova L. T., Irtyugo L. A., Beletsky V. V., Denisov V. M. High-temperature heat capacity of Pr<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Nd<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> stannates // Solid State Physics. 2016. 58(7). 1259-1262.
15. Denisova L. T., Irtyugo L. A., Beletsky V. V., Belousova N. V., Denisov V. M. High-temperature heat capacity of germanates Pr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Nd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in the region of 350-1000 K // Solid State Physics. 2018. 60(3). 618-622. DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45571.285
16. Gulyaeva R. I., Petrova S. A., Chumarev V. M., Mansurova A. N. High-temperature heat capacity and thermal expansion of FeTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> // Solid State Physics. 2019. 61(10). 1985-1992. DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48281.459
17. Stebbins J. F., Carmichael I. S. E., Moret L. K. Heat capacities and entropies of silicate liquids and glasses // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1984. 86(5). 131-148. DOI: 10.1007/BF00381840
18. Xing X., Qiao Z., Wei S. Thermodynamic properties of complex oxides in the Sm-Ba-Cu-O system // Metallurgical and Materials Transactions B. 1996. 27(12). 973-978. DOI: 10.1007/s11663-996-0011-1

19. Qiu L., White M. A. The constituent additivity method to estimate heat capacities of complex inorganic solids // *Journal of Chemical Education*. 2001. 78(8). 1076-1079. DOI: 10.1021/ed078p1076
20. Rakshit S. K., Parida S. C., Chaudhary Z. S., Venugopal V., Sen B. K., Dach S. Heat capacities of some ternary oxides in the system Ba-Fe-O using differential scanning calorimetry // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. 438(1-2). 279-284. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.08.026
21. Terekhov S. V. Thermodynamic model of a blurred phase transition in metallic glass Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> // *Physics and technology of high pressures*. 2018. 28(1). 54-61.
22. Terekhov S. V. Thermal properties of matter within the framework of a two-phase system model // *Solid State Physics*. 2022. 64(8). 1077-1083. DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52710.352
23. Terekhov S. V. Calculation of the base line of the heat capacity of a substance in a two-phase region model in the absence of phase and other transitions // *Inorganic Materials*. 2023. 59(4). 468-472. DOI: 10.31857/S0002337X23040127
24. Morachevsky A. G., Sladkov I. B., Firsova E. G. Thermodynamic calculations in chemistry and metallurgy: a textbook. St. Petersburg: Lan, 2018. 208 p.
25. Moiseev G. K., Vatolin N. A., Marshuk L. A., Ilyinykh N. I. Temperature dependences of the reduced Gibbs energy of some inorganic substances: an alternative АСТРА data bank. OWN. Yekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 1997. 230 p.
26. Kubo R. Thermodynamics. Moscow: Mir, 1970. 304 p.
27. Filatov S. K. Generalized concept of increasing the symmetry of crystals with increasing temperature // *Crystallography*. 2011. 56(6). 1019-1028.
28. Catchen G. L., Williams I. D., Spaar D. M., Wukitch S. J., Adams J. M. Highly asymmetric electric-field gradients at the Nb sites in ferroelastic GdNbO<sub>4</sub> and NdNbO<sub>4</sub> // *Physical Review*. 1991. B 43(1). 1138-1141. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.1138

#### **Информация об авторе**

*Терехов Сергей Владимирович* – доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, Донецкий физико-технический институт имени А. А. Галкина (Донецк, Россия), ORCID: 0000-0003-3037-7258, [svlter@yandex.ru](mailto:svlter@yandex.ru)