

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$

© 2021 г. Л. А. Иртюго^{а,*}, Л. Т. Денисова^а, М. С. Молокеев^{а,б}, В. М. Денисов^а,
А. С. Александровский^{а,б}, В. В. Белецкий^а, Е. Ю. Сивкова^а

^а Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

^б Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского,
Красноярск, Россия

*e-mail: lirtugo@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 20.06.2020 г.

После доработки 15.12.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

Из исходных оксидов Pr_2O_3 , Al_2O_3 и GeO_2 твердофазным методом синтезирован германат $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$. С использованием рентгеновской дифракции уточнена его кристаллическая структура. Спектры люминесценции измерены при комнатной температуре. Влияние температуры на его теплоемкость определено методом дифференциальной сканирующей калориметрии. По экспериментальным данным $C_p = f(T)$ в области 350–1000 К рассчитаны термодинамические свойства оксидного соединения.

Ключевые слова: сложные оксидные соединения, твердофазный синтез, кристаллическая структура, люминесценция, теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044453721080124

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к сложным оксидным соединениям с общей формулой RMGe_2O_7 ($R = \text{PЗЭ}$; $M = \text{Al, Ga, In, Fe}$) [1–7]. Отметим, что наиболее исследованными являются соединения, в состав которых входит железо [4, 5, 8–12]. Для них получены сведения о структуре и магнитных свойствах. Для других соединений RMGe_2O_7 имеются только отрывочные данные о параметрах элементарной ячейки и об оптических свойствах [1, 2, 5, 7]. Сведения о теплофизических свойствах такого типа соединений при высоких температурах получены только для $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ [12] и $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ [7]. К подобным материалам относится $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$, для которого известны только параметры элементарной ячейки [2], несмотря на то, что Pr-содержащие диэлектрики – предмет постоянного интереса с точки зрения их оптических свойств [13].

Целью настоящей работы является синтез, уточнение кристаллической структуры, исследование люминесценции и термодинамических свойств германата $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ синтезировали твердофазным методом из исходных оксидов Pr_2O_3 , Al_2O_3 , GeO_2 . При этом Pr_2O_3 получали из Pr_6O_{11} водородным восстановлением по методике, описанной ранее [14]. Стехиометрическую смесь из исходных оксидов после тщательного перемешивания в агатовой ступке прессовали в таблетки, которые обжигали на воздухе при 1273 К (40 ч), 1373 К (100 ч) и 1473 К (60 ч). Для увеличения полноты протекания твердофазной реакции таблетки через каждые 20 ч перетирали и снова прессовали. Время синтеза и введение дополнительного количества GeO_2 (относительно высокие температуры синтеза германатов приводят к частичному испарению GeO_2 [15]) подбирали экспериментально. Фазовый состав полученных образцов контролировали с использованием рентгеноструктурного анализа.

Порошковая рентгенограмма $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ получена при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC (излучение $\text{CuK}\alpha$). В ходе эксперимента использовалась щель пер-

Таблица 1. Основные параметры съемки и уточнения структуры кристалла $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P21/c$)

Параметр	Значение
$a, \text{Å}$	7.2292(1)
$b, \text{Å}$	6.5329(1)
$c, \text{Å}$	12.7470(2)
$\beta, ^\circ$	117.4096(9)
$V, \text{Å}^3$	534.41(1)
Интервал углов $2\theta, ^\circ$	11–120
$R_{wp}, \%$	5.09
$R_p, \%$	3.65
$R_B, \%$	1.13
χ^2	1.91

вичного пучка 0.6 мм в диапазоне углов $2\theta = 11–120^\circ$. Шаг сканирования равен 0.016° и оставался постоянным во всем интервале углов, время экспозиции на каждом шаге 2 с.

Спектры люминесценции измерены с помощью спектрометра Horiba-Jobin-Yvon T6400 при комнатной температуре.

Теплоемкость $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ измеряли на термoанализаторе STA 449 Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика эксперимента аналогична описанной в [16]. Было проведено не менее трех независимых измерений теплоемкости. Погрешность измерений теплоемкости при температурах выше 373 К лежит в пределах 2%. Полученные результаты обрабатывали с помощью пакета программ

NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 (Systat Software Inc., США).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Практически все рефлексы, за исключением примесных пиков, проиндексированы моноклинной ячейкой с параметрами близкими к таковым у $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ [17]. С учетом этого именно эта структура была использована в качестве исходной модели для уточнения Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [18]. Для преобразования позиции Sm заменили на Pr, а Fe – на Al. Результаты уточнения приведены в табл. 1 и на рис. 1. Координаты атомов $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ и основные длины связей приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Структура германата представлена на рис. 2. Сравнение полученных нами значений параметров элементарной ячейки $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ (табл. 1) с данными [2] ($a = 7.23(1) \text{ Å}$, $b = 6.53(1) \text{ Å}$, $c = 12.75(1) \text{ Å}$, $\beta = 117.5(2)^\circ$, $d = 5.29 \text{ г/см}^3$) показывает их хорошее согласие между собой.

Спектр люминесценции $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ при возбуждении лазером на InGaN с центральной длиной волны 450 нм представлен на рис. 3. Длина волны возбуждения резонансна переходу из основного состояния $^3\text{H}_4$ в возбужденное $^3\text{P}_2$, которое релаксирует в нижележащие состояния $^3\text{P}_0$ и $^3\text{P}_1$. Указанный выше спектр люминесценции содержит главным образом полосы люминесценции, стартующие из этих двух состояний иона Pr^{3+} . Спадающее крыло в коротковолновой части спектра образовано засветкой рассеянным излучением источника возбуждения. Доминирование рассеянного излучения накачки убедительно сви-

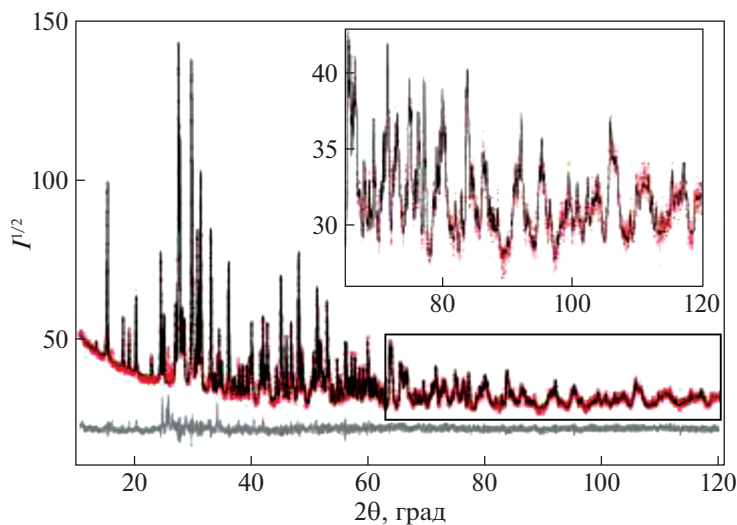
**Рис. 1.** Разностная рентгенограмма Ритвельда $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$.

Таблица 2. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры B_{iso} (\AA^2) структуры $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$

Атом	x	y	z	B_{iso}
Pr	0.7618(2)	0.1477(3)	0.02502(12)	0.58(9)
Al	0.7894(11)	0.3970(12)	0.2682(5)	0.45(17)
Ge1	0.7908(4)	0.6561(5)	0.0497(2)	0.71(11)
Ge2	0.3022(4)	0.4077(4)	0.2190(3)	0.40(10)
O1	0.587(2)	0.822(2)	0.0238(10)	0.50(15)
O2	0.7652(18)	0.126(2)	0.2173(10)	0.50(15)
O3	0.5703(19)	0.388(2)	0.2963(11)	0.50(15)
O4	0.006(2)	0.331(2)	0.4178(10)	0.50(15)
O5	0.744(2)	0.007(2)	0.4251(12)	0.50(15)
O6	0.8019(19)	0.4456(19)	0.1392(12)	0.50(15)
O7	0.166(2)	0.184(2)	0.1902(12)	0.50(15)

Таблица 3. Основные длины связей (\AA) в структуре $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$

Связь	Длина	Связь	Длина
Pr–O1 ⁱ	2.472(13)	Al–O4 ^{vi}	1.876(13)
Pr–O1 ⁱⁱ	2.309(10)	Al–O6	1.718(14)
Pr–O2	2.444(11)	Al–O7 ^{vii}	1.937(15)
Pr–O3 ⁱⁱⁱ	2.599(13)	Ge1–O1	1.735(12)
Pr–O4 ^{iv}	2.552(12)	Ge1–O4 ^{vii}	1.755(11)
Pr–O4 ^v	2.686(9)	Ge1–O5 ⁱⁱⁱ	1.756(13)
Pr–O5 ⁱⁱⁱ	2.647(13)	Ge1–O6	1.765(13)
Pr–O6	2.367(13)	Ge2–O2 ^{vii}	1.814(13)
Pr–O7 ^{vi}	2.713(11)	Ge2–O3	1.728(9)
Al–O2	1.868(16)	Ge2–O5 ^{vii}	1.797(13)
Al–O3	1.778(9)	Ge2–O7	1.703(12)

Примечание. Элементы симметрии: (i) $x, y - 1, z$; (ii) $-x + 1, -y + 1, -z$; (iii) $x, -y + 1/2, z - 1/2$; (iv) $-x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$; (v) $x + 1, -y + 1/2, z - 1/2$; (vi) $x + 1, y, z$; (vii) $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$.

детельствует, что наблюдаемая люминесценция высококонцентрированного кристалла $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ является достаточно слабой, что следует приписать безызлучательному переносу энергии между ионами Pr и, как следствие, концентрационному тушению люминесценции. Основные полосы люминесценции Pr^{3+} , идентифицированные в спектре, соответствуют переходам ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{P}_1 - {}^3\text{H}_5$, ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_5$, ${}^1\text{D}_2 - {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_6$, ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{F}_2$, ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{F}_3$ и ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{F}_4$. Кроме того, данный спектр убедительно свидетельствует, что кроме концентрационного тушения имеет место ещё один эффект, связанный с высокой концентрацией Pr, а именно, реабсорбция люминесценции.

Этот эффект проявляется если характерная длина пробега испускаемых фотонов в материале сравнима либо меньше, чем длина пробега фотонов на длине волны возбуждения. Естественно, этот эффект наблюдается только на люминесцентных переходах, конечным состоянием которых является основное состояние, включая его низколежащие термически заселённые компоненты, т.е. подуровни состояния ${}^3\text{H}_4$. Вследствие реабсорбции в $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ полоса, соответствующая переходу ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_4$, существенно подавлена. Тот же эффект наблюдается ещё на одном переходе ${}^1\text{D}_2 - {}^3\text{H}_4$, полоса которого заметно подавлена по сравнению с соседней в спектре полосой ${}^3\text{P}_0 - {}^3\text{H}_6$.

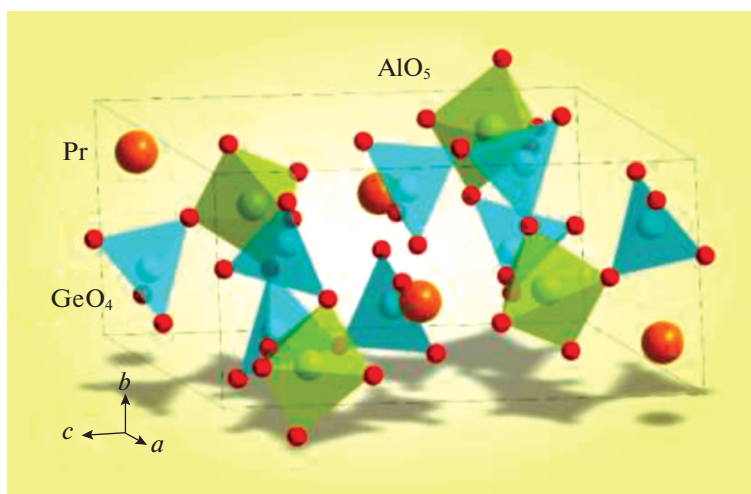


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$.

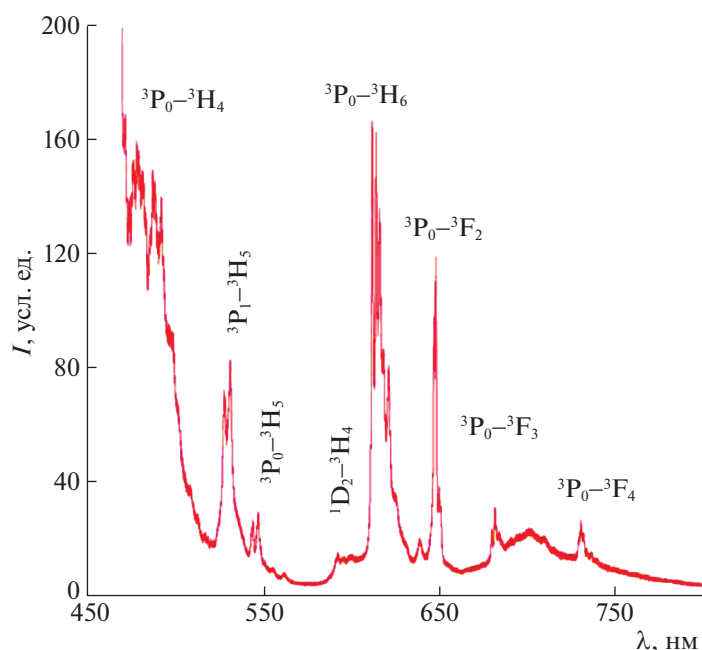


Рис. 3. Люминесцентные спектры $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$.

Следует отметить также присутствие относительно широкой и бесструктурной полосы с максимумом на 700 нм которая не может быть приписана какому-либо запрещённому по чётности переходу иона Pr. Предположительно она связана

с присутствием в образце небольшого количества структурных дефектов, например, анионных вакансий. Оптические переходы этих дефектов разрешены по чётности и, как правило, они проявляются в виде широких спектральных особенно-

Таблица 4. Сглаженные значения молярной теплоемкости и рассчитанные значения изменений энтальпии $H^0(T) - H^0(350 \text{ K})$, энтропии $S^0(T) - S^0(350 \text{ K})$ и приведенной энергии Гиббса $-\Delta G/T$ для $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$

$T, \text{ K}$	$C_p,$ Дж моль $^{-1} \text{ K}^{-1}$	$H^0(T) - H^0(350 \text{ K}),$ кДж моль $^{-1}$	$S^0(T) - S^0(350 \text{ K}),$ Дж моль $^{-1} \text{ K}^{-1}$	$-\Delta G/T^*,$ Дж моль $^{-1} \text{ K}^{-1}$
350	225.8	—	—	—
400	237.7	11.60	30.96	1.96
450	247.0	23.72	59.51	6.79
500	254.7	36.27	85.95	13.40
550	261.5	49.18	110.5	21.13
600	267.4	62.41	133.6	29.55
650	272.9	75.92	155.2	38.39
700	278.1	89.70	175.6	47.47
750	282.9	103.7	195.0	56.66
800	287.6	118.0	213.4	65.88
850	292.1	132.5	230.9	75.08
900	296.5	147.2	247.8	84.21
950	300.7	162.1	263.9	93.25
1000	305.0	177.3	279.4	102.2

* $-\Delta G/T = [H^0(T) - H^0(350 \text{ K})]/T - [S^0(T) - S^0(350 \text{ K})]$.

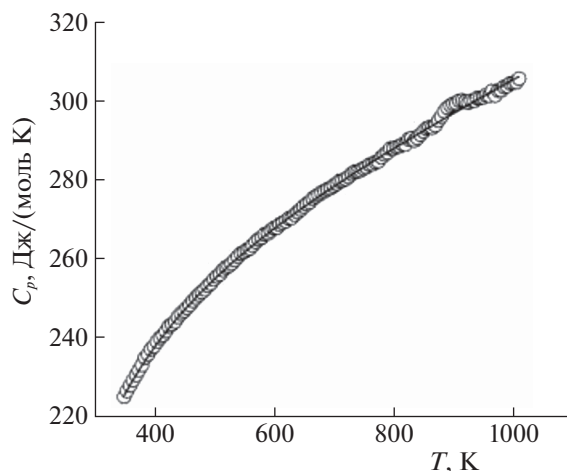


Рис. 4. Температурная зависимость молярной теплоемкости $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$, точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимирующая кривая.

стей в поглощении и люминесценции. Однако, как следует из этих рассуждений, содержание этих дефектов много меньше концентрации ионов празеодима.

На рис. 4 показано влияние температуры на теплоемкость $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$. Можно видеть, что на зависимости $C_p = f(T)$ нет экстремумов. Это позволяет допустить, что в исследованном интервале температур у $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ нет полиморфных превращений. Полученные результаты могут быть описаны классическим уравнением Майера–Келли [19]

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \quad (1)$$

которое для $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ имеет следующий вид:

$$C_p = (234.40 \pm 0.72) + (74.79 \pm 0.80) \times 10^{-3}T - (42.67 \pm 0.78) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9996, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой – 0.66%.

С использованием уравнения (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$. Эти результаты приведены в табл. 4.

Таблица 5. Сравнение экспериментальных данных $C_p(298 \text{ K})$ ($\text{Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$) с результатами расчета, полученными с использованием уравнений различных моделей

Соединение	$C_{p,298}$	НК	$\Delta, \%$	ИМК	$\Delta, \%$
$\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$	208.7	201.7	-3.4	212.0	+1.6

В виду того, что данные по теплоемкости $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ в литературе отсутствуют, сравнить полученные нами значения C_p с данными других авторов не представлялось возможным. В то же время сделать это можно с рассчитанными величинами C_p по различным модельным представлениям: Неймана–Коппа (НК) [20–22] и инкрементным методом Кумока (ИМК) [23]. Эти данные приведены в табл. 5. Видно, что лучшее согласие с экспериментом дает инкрементный метод Кумока. Необходимые для расчета методом НК значения C_p бинарных оксидов Pr_2O_3 , Al_2O_3 и GeO_2 взяты из работы [20].

Таким образом, алюмогерманат $\text{PrAlGe}_2\text{O}_7$ синтезирован путем отжига стехиометрической смеси Pr_2O_3 , Al_2O_3 и GeO_2 на воздухе при 1273–1473 K, была уточнена его кристаллическая структура методом рентгенофазового анализа. Исследованы его люминесцентные свойства и определены термодинамические функции в диапазоне 350–1000 K.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КИЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jarchow O., Klaska K.-H., Schenk-Strauß H. // Z. Kristallographie. 1985. В. 172. S. 159.
2. Kaminskii A.A., Mill B.V., Butashin A.V. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 103. P. 575.
3. Lozano G., Cascales C., Zaldo C. et al. // J. Alloys Compd. 2000. V. 303–304. P. 349.
4. Baran E.J., Cascales C., Mercader R.C. // Spectrochim. Acta. A. 2000. V. 56. P. 1277.
5. Juarez-Arellano E.A., Campa-Molina J., Ulloa-Godinez S. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2005. V. 848. P. FF6.15.1.
6. Kaminskii A.A., Rhee H., Lux O. et al. // Laser Phys. Lett. 2013. V. 10. P. 075803-1.
7. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Иртюго Л.А. и др. // ФТТ. Т. 62. № 2. С. 332. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.02.48887.579>
8. Милль Б.В., Казей З.А., Рейман С.И. и др. // Вестн. Московского университета. Серия 3: Физика. Астрономия. 1987. Т. 28. № 4. С. 95.
9. Bucio L., Cascales C., Alonso J.A. // J. Phys. Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 2641.
10. Cascales C., Gutiérrez Puebla E., Klimin S. et al. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 2520.
11. Cascales C., Fernández-Díaz M.T., Monge M.A. et al. // Ibid. 2002. V. 14. P. 1995.
12. Денисова Л.Т., Изтово А.Д., Каргин Ю.Ф. и др. // Докл. АН. 2019. Т. 487. № 6. С. 640. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524876640-643>

13. *Dong W., Sun Y., Yao Q. et al.* // *J. Lumin.* 2020. V. 225. P. 117288.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117288>
14. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Чумилина Л.Г. и др.* // *Неорган. матер.* 2014. Т. 50. № 12. С. 1324.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14120057>
15. *Becker U.W., Felsche J.* // *J. Less-Comm. Metals.* 1987. V. 128. P. 269.
16. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белоусова Н.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 3. С. 476.
<https://doi.org/10.1134/S004445371903004X>
17. *Дрокина Т.В., Петраковский Г.А., Великанов Д.А. и др.* // *ФТТ.* 2014. № 6. С. 1088.
18. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
19. *Maier C.G., Kelley K.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. № 8. P. 3243.
20. *Leitner J., Chuchvaler P., Sedmidubský D. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 395. P. 27.
21. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ, Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
22. *Морачевский А.Г., Сладков И.Г., Фирсова Е.Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Лань, 2018. 208 с.
23. Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.