

УДК 563.63

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ГЕРМАНАТОВ $\text{YbInGe}_2\text{O}_7$ И $\text{LuInGe}_2\text{O}_7$ В ОБЛАСТИ 350–1000 К

© 2020 г. Л. Т. Денисова¹, *, Л. А. Иртыго¹, Ю. Ф. Каргин²,
В. В. Белецкий¹, Н. В. Белоусова¹, В. М. Денисов¹

¹Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета,
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 02.05.2019 г.

Принята к публикации 06.06.2019 г.

Германаты $\text{YbInGe}_2\text{O}_7$ и $\text{LuInGe}_2\text{O}_7$ синтезированы методом твердофазных реакций из стехиометрических смесей исходных оксидов последовательным обжигом в интервале температур 1273–1473 К на воздухе. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена их молярная теплоемкость в области 350–1000 К. На основании экспериментальных зависимостей $C_p = f(T)$ рассчитаны изменения энтальпий, энтропий и приведенной энергии Гиббса оксидных соединений.

Ключевые слова: твердофазный синтез, германаты иттербия-индия и лютеция-индия, теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X20020049

ВВЕДЕНИЕ

Интересные физические свойства германатов редкоземельных элементов с общей формулой LnMGe_2O_7 ($M = \text{In, Mn, Fe, Y, Sc, Ga, Al}$; $\text{Ln} = \text{La–Lu}$) и возможность практического применения (светоизлучающие диоды, люминофоры, экраны в плазменных панелях [1]; ядерная медицина [2]; лазеры, рентгеновские люминесцентные экраны, термолюминесцентные дозиметры [3]) привлекли внимание исследователей. К настоящему времени проведен синтез и исследованы свойства следующих соединений: $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ [4], $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$ [5], YInGe_2O_7 [1, 6], $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$ и $\text{NdGaGe}_2\text{O}_7$ [7], $\text{Ho}_{0.94}\text{In}_{1.06}\text{Ge}_2\text{O}_7$ [2], $\text{Gd}_{0.92}\text{In}_{1.08}\text{Ge}_2\text{O}_7$ [8], $\text{La}(\text{Pr})\text{FeGe}_2\text{O}_7$ [9], $\text{LnFeGe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La–Gd}$ [10], La, Pr, Nd, Gd [11]) (кристаллическая структура); YInGe_2O_7 [1] (люминесценция); $\text{LnFeGe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Gd}$) [11]; $\text{TbFeGe}_2\text{O}_7$ [12] (оптические свойства); $\text{LnFeGe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ [10], La, Pr, Nd, Gd [12], Ho, Er [13], Y, Pr, Dy, Tm, Yb [14]) (магнитные свойства). Большое количество замещенных германатов редкоземельных элементов в сочетании с их возможным допированием дает возможность получения новых

материалов с нужными электрофизическими свойствами. Так, например, в работе [1] синтезирован новый люминофор с красным излучением – YInGe_2O_7 , активированный европием.

Несмотря на большое внимание к соединениям LnMGe_2O_7 , многие их свойства не исследованы. В первую очередь это относится к теплофизическим свойствам. Имеются данные по высокотемпературной теплоемкости только для соединений YInGe_2O_7 [15] и $\text{TmInGe}_2\text{O}_7$ [16]. В то же время для уточнения фазовых равновесий и нахождения оптимальных условий синтеза подобных материалов методами термодинамического моделирования требуются данные об их термодинамических свойствах. Такие сведения для германатов LnMGe_2O_7 в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости $\text{YbInGe}_2\text{O}_7$ и $\text{LuInGe}_2\text{O}_7$ и определение их термодинамических свойств в области 350–1000 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германаты $\text{YbInGe}_2\text{O}_7$ и $\text{LuInGe}_2\text{O}_7$ получали твердофазным синтезом из Yb_2O_3 (Lu_2O_3) (“х. ч.”),

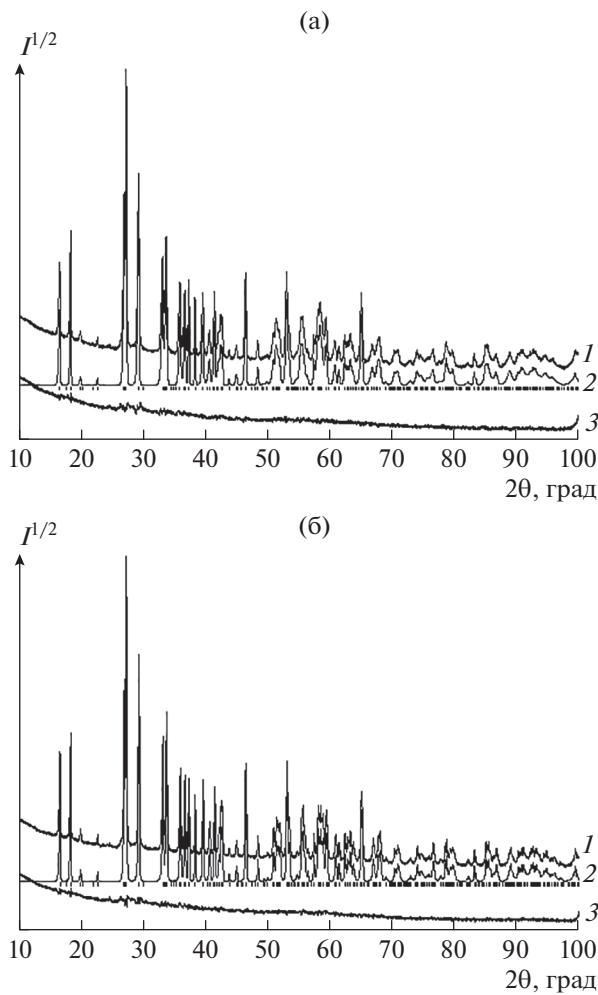


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм $\text{YbInGe}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{LuInGe}_2\text{O}_7$ (б) (штрихи указывают расчетные положения рефлексов).

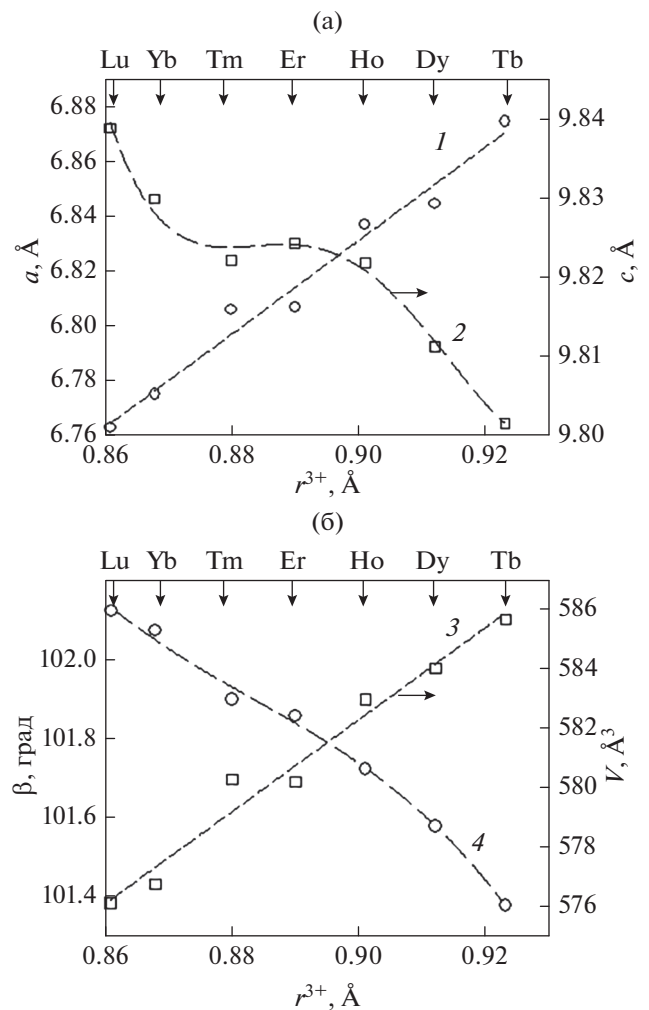


Рис. 2. Влияние ионного радиуса РЗЭ на параметры элементарной ячейки a (1), c (2), V (3), β (4) соединений $\text{LnInGe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Lu}-\text{Tb}$).

In_2O_3 (“ос. ч.”) и GeO_2 (99.999%). Стехиометрические смеси предварительно прокаленных при 1173 К исходных оксидов тщательно перетерли в агатовой ступке и прессовали в таблетки. Их последовательно прокаливали на воздухе при температурах 1273 (40 ч), 1373 (100 ч) и 1473 К (60 ч) с промежуточными перетираниями через каждые 20 ч. Контроль фазового состава проводили с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X’Pert Pro MPD PANalytical, Нидерланды, CuK_α -излучение). Дифрактограммы синтезированных образцов показаны на рис. 1. Параметры элементарных ячеек полученных германатов определяли подобно [17].

Теплоемкость $\text{YbInGe}_2\text{O}_7$ и $\text{LuInGe}_2\text{O}_7$ в области 350–1000 К измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 С Jupiter (NETZSCH, Германия). Мето-

дика экспериментов подобна описанной в работе [18]. Результаты обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 (Systat Software Inc, США). Ошибка измерений не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры элементарных ячеек синтезированных германатов $\text{YbInGe}_2\text{O}_7$ и $\text{LuInGe}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $C2/c$) равны соответственно: $a = 6.7750(2) \text{ \AA}$, $b = 8.8566(2) \text{ \AA}$, $c = 9.8299(2) \text{ \AA}$, $\beta = 102.073(1)^\circ$, $V = 576.79(2) \text{ \AA}^3$; $a = 6.7628(1) \text{ \AA}$, $b = 8.8565(1) \text{ \AA}$, $c = 9.8388(1) \text{ \AA}$, $\beta = 102.122(4)^\circ$, $V = 576.15(1) \text{ \AA}^3$. Сравнить эти значения с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. На рис. 2 показана корреляция ионных

радиусов РЗЭ с параметрами элементарной ячейки соединений $\text{LnInGe}_2\text{O}_7$. Видно, что с увеличением ионного радиуса r^{3+} значения a и V увеличиваются, а c и β в целом уменьшаются. Обращает на себя внимание немонотонное изменение параметра c от r^{3+} . Не исключено, что это связано с очень незначительным его изменением по абсолютной величине по сравнению с другими параметрами. Величина b при этом остается практически постоянной и равной $8.867 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Параметры элементарной ячейки соединений $\text{LnInGe}_2\text{O}_7$, полученные нами, для $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ и Ho удовлетворительно совпадают с данными [3]; для Er, Yb и Lu таких сведений нет. Значения ионных радиусов заимствованы из работы [19].

На рис. 3 приведены зависимости теплоемкости $\text{YbInGe}_2\text{O}_7$ и $\text{LuInGe}_2\text{O}_7$ от температуры. Видно, что при росте температуры от 350 до 1000 К значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимостях $C_p = f(T)$ нет экстремумов. Можно полагать, что у германатов $\text{YbInGe}_2\text{O}_7$ и $\text{LuInGe}_2\text{O}_7$ в этой области температур нет полиморфных превращений. Это позволяет описать экспериментальные данные по теплоемкости уравнением Майера–Келли: $C_p = a + bT - cT^{-2}$, которое для данных соединений имеет следующий вид:

$$C_p = (252.72 \pm 0.43) + (18.95 \pm 0.50) \times 10^{-3} T - (36.67 \pm 0.46) \times 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

$$C_p = (252.90 \pm 1.02) + (15.41 \pm 1.10) \times 10^{-3} T - (48.08 \pm 1.12) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (1) и (2) равны 0.9994 и 0.9970 соответственно, а максимальные отклонения от сглаживающих кривых – 0.36 и 0.89%.

На основании уравнений (1) и (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции $\text{YbInGe}_2\text{O}_7$ и $\text{LuInGe}_2\text{O}_7$. Эти результаты приведены в табл. 1.

При анализе свойств редкоземельных элементов и их соединений принимают во внимание существование тетрад-эффекта, выделяя при этом четыре группы: $\text{La}–\text{Nd}$, $\text{Pm}–\text{Gd}$, $\text{Gd}–\text{Ho}$, $\text{Er}–\text{Lu}$ [20–22]. В [23] установлено, что между значениями удельной теплоемкости c_p^o и ионными радиусами РЗЭ имеется корреляция. Из рис. 4 видно, что она наблюдается и для соединений $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{LnInGe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}–\text{Lu}$). Значения c_p^o для оксидов РЗЭ взяты из [24, 25], а для $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и RInGe_2O_7 получены нами.

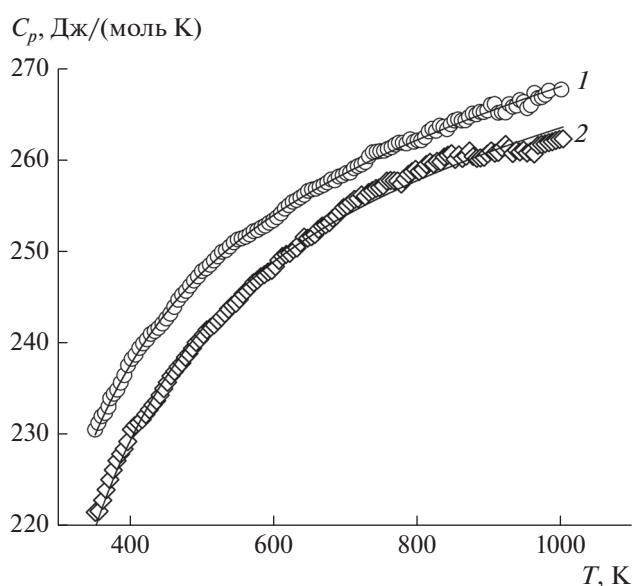


Рис. 3. Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{YbInGe}_2\text{O}_7$ (1) и $\text{LuInGe}_2\text{O}_7$ (2).

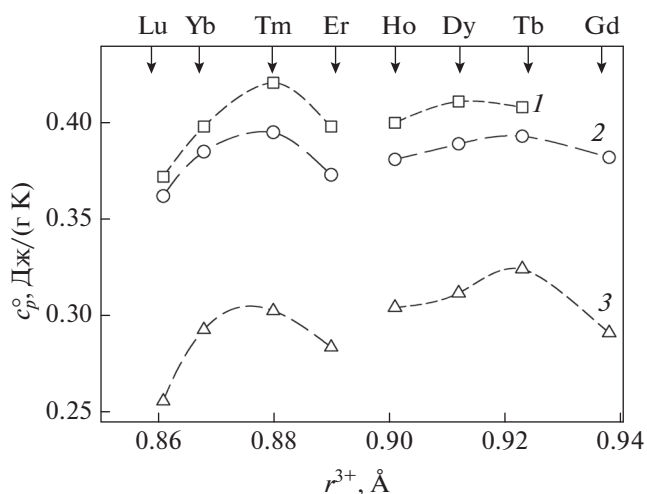


Рис. 4. Изменение удельной теплоемкости в зависимости от ионного радиуса РЗЭ r^{3+} : 1 – $\text{LnInGe}_2\text{O}_7$, 2 – $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, 3 – Ln_2O_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным синтезом при температурах 1273–1473 К из исходных оксидов Yb_2O_3 (Lu_2O_3), In_2O_3 и GeO_2 получены поликристаллические образцы $\text{YbInGe}_2\text{O}_7$ и $\text{LuInGe}_2\text{O}_7$. Исследовано влияние температуры на их молярную теплоемкость. Показано, что в интервале температур 350–1000 К полученные зависимости $C_p = f(T)$ хорошо описываются уравнением Майера–Келли.

Рассчитаны основные термодинамические функции оксидных соединений (изменения энтальпий, энтропий и приведенной энергии

Таблица 1. Термодинамические свойства $\text{YbInGe}_2\text{O}_7$ и $\text{LuInGe}_2\text{O}_7$

T, K	C_p Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ K}),$ Дж/(моль К)	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(350 \text{ K}),$ Дж/(моль К)
$\text{YbInGe}_2\text{O}_7$				
350	229.4	–	–	–
400	237.4	11.68	31.19	1.98
450	243.2	23.70	59.50	6.82
500	247.6	35.98	85.35	13.40
550	251.0	48.44	109.1	21.04
600	253.9	61.07	131.1	29.30
650	256.4	73.83	151.5	37.93
700	258.5	86.70	170.6	46.73
750	260.5	99.68	188.5	55.59
800	262.2	112.7	205.4	64.43
850	263.8	125.9	221.3	73.20
900	265.3	139.1	236.4	81.85
950	266.7	152.4	250.8	90.37
1000	268.0	165.8	264.5	98.73
$\text{LuInGe}_2\text{O}_7$				
350	219.1	–	–	–
400	229.0	11.22	29.94	1.90
450	236.1	22.86	57.35	6.56
500	241.4	34.80	82.51	12.91
550	245.5	46.97	105.7	20.31
600	248.8	59.33	127.2	28.33
650	251.5	71.84	147.2	36.72
700	253.9	84.48	166.0	45.29
750	255.9	97.23	183.6	53.93
800	257.7	110.1	200.1	62.56
850	259.3	123.0	215.8	71.11
900	260.8	136.0	230.7	79.57
950	262.2	149.1	244.8	87.90
1000	263.5	162.2	258.3	96.08

Гиббса). Установлена корреляция между удельной теплоемкостью и ионными радиусами РЗЭ для соединений $\text{R}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{LnInGe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd} - \text{Lu}$).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке работ, выполняемых в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2017–2019 гг. (проект 4.8083.2017/8.9 “Формирование банка данных термодинамических характеристик сложнокислотных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chang Y.-S., Lin H.-J., Chao Y.-L. et al.* Preparation and Luminescent Properties of Europium-Activated YInGe_2O_7 Phosphors // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 460. P. 421–425. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.060>
2. *Juarez-Arellano E.A., Rosales I., Oliver A. et al.* $\text{In}_{1.06}\text{Ho}_{0.94}\text{Ge}_2\text{O}_7$: a Thortveitite-Type Compound // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2004. V. 60. P. i14–i16. <https://doi.org/10.1107/S0108270103029056>
3. *Juarez-Arellano E.A., Compa-Molina J., Ulloa-Godinez S. et al.* Crystallochemistry of Thortveitite-Like and Thortveitite-Type Compounds // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2005. V. 848. P. FF6.15.1–FF6.15.8.

4. *Bucio L., Ruvalcaba-Sil J.L., Garcia-Robledo J. et al.* The Crystal Structure of $\text{FeInGe}_2\text{O}_7$ // *Z. Kristallogr.* 2001. V. 216. P. 438–441.
5. *Kaminskii A.A., Mill B.V., Butashin A.V. et al.* $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$ – Type Structure // *Phys. Status Solid: A.* 1987. V. 103. P. 575–592.
6. *Juarez-Arellano E.A., Bucio L., Ruvalcaba J.L. et al.* The Crystal Structure of InYGe_2O_7 Germanate // *Z. Kristallogr.* 2002. V. 217. P. 201–204.
7. *Jarchow O., Klaska K.-H., Schenk-Strauß H.* Die Kristallstrukturen von $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$ und $\text{NdGaGe}_2\text{O}_7$ // *Z. Kristallogr.* 1985. V. 172. P. 159–166.
8. *Juarez-Arellano E.-A., Rosales I., Bucio L. Orozco E.* $\text{In}_{1.08}\text{Gd}_{0.92}\text{Ge}_2\text{O}_7$: a New Member of the Thortveitite Family // *Acta Crystallogr., Sect. C.* 2002. V. 58. P. i135–i137.
9. *Bucio L., Cascales C., Alonso J.A. et al.* Structural Characterization by Neutron Diffraction of FeRGe_2O_7 , $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$ // *Mater. Sci. Forum. Switzerland.* 1996. V. 228–231. P. 735–740.
10. *Милль Б.В., Казей З.А., Рейман С.И. и др.* Магнитные и Мёссбауэровские исследования новых антиферромагнитных соединений RFeGe_2O_7 ($\text{R} = \text{La–Gd}$) // *Вестн. МГУ. Сер. Физика, Астрономия.* 1987. Т. 28. № 4. С. 95–98.
11. *Bucio L., Cascales C., Alonso J.A. et al.* Neutron Diffraction Refinement and Characterization of FeRGe_2O_7 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996. V. 8. P. 2641–2653.
12. *Baran E.J., Cascales C., Marcader R.C.* Vibrational and ^{57}Fe -Mössbauer Spectra of $\text{FeTbGe}_2\text{O}_7$ // *Spectrochim. Acta A.* 2000. V. 56. P. 1277–1281.
13. *Cascales C., Gutierrez Puebla E., Klimin S. et al.* Magnetic Ordering in the Rare Earth Iron Germanates $\text{HoFeGe}_2\text{O}_7$ and $\text{ErFeGe}_2\text{O}_7$ // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 2520–2526.
14. *Cascales C., Fernandez-Diaz M.T., Monge M.A. et al.* Crystal Structure and Low-Temperature Magnetic Ordering in Rare Earth Iron Germanates RFeGe_2O_7 , $\text{R} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{and Yb}$ // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. P. 1995–2003.
<https://doi.org/10.1021/cm0111332>
15. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Иртюго Л.А. и др.* Теплоемкость $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и YInGe_2O_7 в области температур 320–1000 К // *Неорганич. материалы.* 2018. Т. 54. № 12. С. 1315–1319.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X18120023>
16. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белоусова Н.В. и др.* Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства $\text{Tm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{TmInGe}_2\text{O}_7$ в области 350–1000 К // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 3. С. 1–3.
<https://doi.org/10.1134/S004445371903004X>
17. *Денисова Л.Т., Чумилина Л.Г., Белоусова Н.В. и др.* Высокотемпературная теплоемкость оксидов системы $\text{CdO–V}_2\text{O}_5$ // *Физика твердого тела.* 2017. Т. 59. № 12. С. 2490–2494.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.12.45253.145>
18. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Высокотемпературная теплоемкость $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ // *Неорганич. материалы.* 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
19. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767.
20. *Kawabe I.* Lanthanide Tetrad Effect in the Ln^{3+} Ionic Radii and Refined Spinpairing Energy Theory // *Geochem. J.* 1992. V. 26. P. 309–335.
21. *Ясныгина Т.А., Рассказов С.В.* Редкоземельные спектры с тетрад-эффектом: проявление в палеозойских гранитоидах окинской зоны Восточного Саяна // *Геохимия.* 2008. № 8. С. 877–889.
22. *Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н. и др.* Неорганическая химия. Кн. 1. М.: Химия, 2001. 472 с.
23. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М.* Теплоемкость редкоземельных купратов, ортованадатов, алюмо-, гало- и феррогранатов // *Физика твердого тела.* 2015. Т. 57. № 8. С. 1658–1662.
24. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidybský D. et al.* Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 395. № 1–2. P. 27–46.
25. *Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Виксман С.Ш.* Термодинамика соединений лантаноидов. Киев: Наукова думка, 1979. 376 с.