

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ТЕПЛОЕМКОСТИ $Dy_2Ge_2O_7$ И $Ho_2Ge_2O_7$**

Л.Т. Денисова^{1*}, Л.А. Иртюго¹, Ю.Ф. Каргин²,

Н.В. Белоусова¹, В.В. Белецкий¹, В.М. Денисов¹

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

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

*e-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию

Твердофазным синтезом из стехиометрических смесей Dy_2O_3 (Ho_2O_3) и GeO_2 получены соединения $Dy_2Ge_2O_7$ и $Ho_2Ge_2O_7$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры в интервале 350-1000 К на теплоемкость полученных германатов. На основании зависимости $C_p = f(T)$ рассчитаны их термодинамические свойства.

Ключевые слова: твердофазный синтез, германаты диспрозия и гольмия дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость, термодинамические свойства

ВВЕДЕНИЕ

При взаимодействии GeO_2 с R_2O_3 ($R = La-Lu, Sc, Y$) в большинстве случаев образуются соединения составов 2:1 (R_4GeO_8), 1:1 (R_2GeO_5) и 1:2

($R_2Ge_2O_7$) [1–6]. Для исследователей наибольший интерес представляют соединения $R_2Ge_2O_7$, которые по типу структур разделяются на четыре структурных подгруппы; La–Pr, Nd–Gd, Tb–Lu, Sc [2, 3, 7]. Соединения с легкими РЗЭ (La–Eu) содержат в архитектуре два островных германиевых радикала $[Ge_3O_{10}]$ и $[GeO_4]$ [1, 2]. Согласно [2], с учетом структурных особенностей их химическую формулу следует представлять как $R_4[Ge_3O_{10}][GeO_4]$. Кроме того, при повышенном давлении были получены соединения $R_2Ge_2O_7$ ($R = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y$) со структурой пирохлора [3, 6, 8]. Несмотря на такое внимание к соединениям $R_2Ge_2O_7$ многие их свойства не исследованы. В первую очередь это касается теплофизических свойств, которые для этих соединений практически отсутствуют. К таким соединениям относятся и $Dy_2Ge_2O_7$ и $Ho_2Ge_2O_7$. Для них имеются сведения о структуре [3, 7, 9], магнитным свойствам [9–11] и люминесценции [12]. Принимая все во внимание, а так же то, что измерения теплоемкости – один из путей определения теплофизических и термодинамических свойств синтезируемых твердофазных материалов, представлялось необходимым исследовать влияние температуры на теплоемкость $Dy_2Ge_2O_7$ и $Ho_2Ge_2O_7$ и по этим данным определить их теплофизические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения теплоемкости образцы $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ получали твердофазным синтезом из Dy_2O_3 (Ho_2O_3) – х.ч. и GeO_2 (99.999 %). Стехиометрические смеси предварительно прокаленных оксидов при 1193 К перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки. Их последовательно обжигали на воздухе при температурах 1237 К (40 ч), 1373 К (100 ч) и 1473 К (60 ч). При этом учитывали, что достаточно высокие температуры твердофазного синтеза германатов РЗЭ могут привести к испарению GeO_2 и отклонению состава от стехиометрии [1, 7]. Согласно [7], германат лантана $\text{La}_4[\text{Ge}_3\text{O}_{10}][\text{GeO}_4]$ обнаруживает значительные потери в массе за счет сублимации GeO_2 . При этом он в зависимости от температуры и времени синтеза распадается на апатитоподобную фазу $\text{La}_{9.33}[\text{GeO}_4]_6\text{O}_2$, оксиортогерманат $\text{La}_2[\text{GeO}_4]\text{O}$ или моноклинный La_2O_3 . Не учет этого, по мнению [7], привел [13] к ошибочному предположению о диморфности $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, наличия низко- и высокотемпературных модификаций. Принимая все это во внимание, синтез проводили в тиглях с крышкой. Время синтеза и введение дополнительного количества GeO_2 подбирали экспериментально, контролируя состав полученных образцов с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD PANalytical, Нидерланды, CoK_α -излучение). Регистрацию дифрактограмм выполняли высокоскоростным детектором PIXcel в угловом интервале $2\theta = 16\text{--}116^\circ$ с

шагом 0.013° . Дифрактограммы синтезированных образцов показаны на рис. 1. Параметры решеток полученных германатов определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [14].

Измерение теплоемкости $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ проводили на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов подобна описанной в [15, 16]. Полученные результаты обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 (“Systat Software Inc”, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры решеток синтезированных соединений в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Можно отметить, что наблюдается хорошее согласие их между собой.

Влияние температуры на теплоемкость $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ показано на рис. 2. Видно, что с ростом температуры от 350 до 1000 К значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимостях $C_p = f(T)$ нет экстремумов. Это может, по-видимому, свидетельствовать о том, что в исследованном интервале температур у германатов $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ нет полиморфных превращений. Полученные данные по теплоемкости могут быть описаны уравнением Майера-Келли:

– для $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

$$C_p = (241.80 \pm 0.36) + (38.31 \pm 0.40) \times 10^{-3} T - (21.62 \pm 4.20) \times 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

– для $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

$$C_p = (243.90 \pm 0.61) + (34.15 \pm 0.60) \times 10^{-3} T - (26.74 \pm 6.50) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (1) и (2) равны 0.9992 и 0.9989, а максимальные отклонения от сглаживающих кривых 0.4 и 0.5 % соответственно.

С использованием соотношений (1) и (2) по известным термодинамическим уравнениям рассчитаны термодинамические свойства $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. Эти данные приведены в табл. 2.

По соотношению [17]

$$C_p \approx sD \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (3)$$

с использованием опытных значений C_p были определены для $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ значения характеристических температур Дебая Θ_D . Они

оказались равными 613 и 630 К соответственно. В уравнении (3) $D(\Theta_D/T)$ - функция Дебая [18]. С учетом полученных значений Θ_D были рассчитаны C_p . При этом принимали, что в первом приближении величины C_p и C_V близки между собой. Установлено, что до ~ 800 К рассчитанные и экспериментальные значения теплоемкости достаточно близки между собой (рис. 2). При более высоких температурах наблюдается расхождение их между собой. При этом чем выше температура, тем больше это различие. Это можно было ожидать априори, так как экспериментальные значения C_p при высоких температурах превышают классический предел Дюлонга-Пти $3Rs$, где R – универсальная газовая постоянная, s – число атомов в формульной единице германатов ($s = 11$). Известно, что при сравнении экспериментальных величин теплоемкости со значениями $3Rs$ необходимо использовать теплоемкость при постоянном объеме C_V , а не при постоянном давлении C_p . Однако для определения C_V на основании опытных величин C_p требуются дополнительные данные. Так, например, для такого расчета по соотношению [19]

$$C_p = C_V(1 + 3\gamma_G \alpha T) \quad (4)$$

нужны сведения о температурной зависимости постоянной Грюнайзена γ_G и температурному коэффициенту линейного расширения α . Такие данные для $Dy_2Ge_2O_7$ и $Ho_2Ge_2O_7$ в литературе отсутствуют.

Сравнить полученные нами данные по теплоемкости для анализируемых соединений не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Тем не менее, можно отметить, что значения удельной теплоемкости c_p^0 меняются закономерно в рядах $Dy_2O_3 - Dy_2Ge_2O_7 - GeO_2$ (0.31 – 0.39 – 0.50 Дж/(г К)) и $Ho_2O_3 - Ho_2Ge_2O_7 - GeO_2$ (0.30 – 0.38 – 0.50 Дж/(г К)). Это подтверждает установленную ранее закономерность, что между составом образующихся оксидных соединений и их удельной теплоемкостью имеется корреляция [20, 21]. Значения теплоемкости для Dy_2O_3 , Ho_2O_3 и GeO_2 взяты из работы [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным синтезом при ступенчатом обжиге стехиометрических смесей Dy_2O_3 (Ho_2O_3) и GeO_2 получены соединения $Dy_2Ge_2O_7$ и $Ho_2Ge_2O_7$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определено влияние температуры на теплоемкость оксидных соединений. Рассчитаны их термодинамические функции.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке работ, выполняемых в рамках Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2017-2019 годы (проект 4.8083.2017/БЧ «Формирование банка данных термодинамических характеристик сложнооксидных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы»)

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

| Параметры | $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ | | $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ | | |
|-----------------|------------------------------------|----------------|------------------------------------|------------|----------------|
| | $a, \text{Å}$ | 6.828(5) | 6.8269(1) | 6.806(5) | 6.8083(8) |
| $c, \text{Å}$ | 12.43(1) | 12.4289(2) | 12.38(1) | 12.3795(2) | 12.3812(2) |
| $V, \text{Å}^3$ | | 579.26(2) | | | 573.65(2) |
| Пр. гр. | $P4_12_12$ | $P4_12_12$ | $P4_12_12$ | $P4_12_12$ | $P4_12_12$ |
| Источник | [7] | Наши данные | [7] | [9] | Наши данные |

Таблица 2. Термодинамические свойства $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$

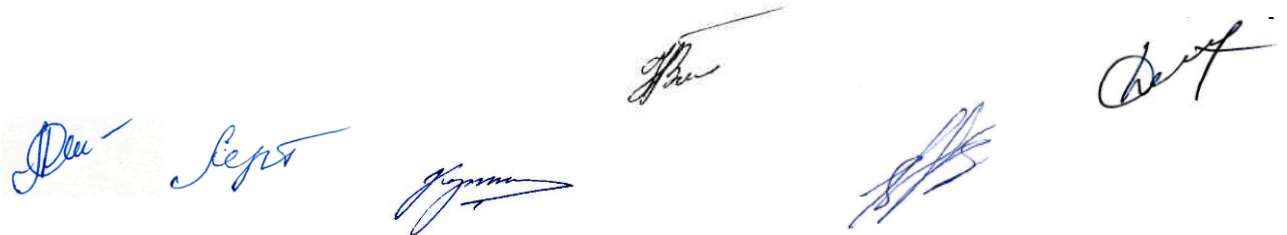
| T, K | $C_p,$ Дж/(моль К) | $H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ K}),$ кДж/моль | $S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ K}),$ Дж/(моль К) | $\Phi^\circ(T),$ Дж/(моль К) |
|------------------------------------|-----------------------|--|---|---------------------------------|
| $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ | | | | |
| 350 | 237.6 | – | – | – |
| 400 | 243.6 | 12.07 | 32.86 | 2.09 |
| 450 | 248.3 | 24.82 | 62.34 | 7.18 |
| 500 | 252.3 | 37.52 | 89.09 | 14.05 |
| 550 | 255.7 | 50.37 | 113.6 | 22.00 |
| 600 | 258.8 | 63.37 | 136.2 | 30.59 |
| 650 | 261.6 | 76.51 | 157.2 | 39.53 |
| 700 | 264.2 | 89.78 | 176.9 | 48.65 |
| 750 | 266.7 | 103.1 | 195.4 | 57.82 |
| 800 | 269.1 | 116.7 | 212.8 | 66.97 |
| 850 | 271.4 | 130.3 | 229.4 | 76.04 |
| 900 | 273.6 | 144.1 | 245.1 | 85.00 |
| 950 | 275.8 | 158.0 | 260.1 | 93.83 |
| 1000 | 277.9 | 172.0 | 274.5 | 102.5 |
| $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ | | | | |
| 350 | 234.0 | – | – | – |
| 400 | 240.8 | 11.88 | 31.72 | 2.02 |
| 450 | 246.0 | 24.06 | 60.39 | 6.94 |
| 500 | 250.3 | 36.47 | 86.54 | 13.61 |
| 550 | 253.8 | 49.07 | 110.6 | 21.35 |
| 600 | 256.9 | 61.84 | 132.8 | 29.72 |
| 650 | 259.7 | 74.76 | 153.5 | 38.45 |
| 700 | 262.3 | 87.81 | 172.8 | 47.36 |
| 750 | 264.7 | 101.0 | 191.0 | 56.34 |
| 800 | 267.0 | 114.3 | 208.2 | 65.3- |
| 850 | 269.2 | 127.7 | 224.4 | 74.18 |
| 900 | 271.3 | 141.2 | 239.9 | 82.96 |
| 950 | 273.4 | 154.8 | 254.6 | 91.61 |
| 1000 | 275.3 | 168.5 | 268.7 | 100.1 |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бондарь И.А., Виноградова Н.В., Демьянец Л.Н. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. М.: Наука, 1983. 288 с.
2. *Демьянец Л.Н., Лобачов А.Н., Емельченко Г.А.* Германаты редкоземельных элементов. М. : Наука, 1980. 152 с.
3. *Портной К.И., Тимофеева Н.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов. М. : Металлургия, 1986. 480 с.
4. *Wang H., Chroneos A., Dimoulas A. et al.* Interaction of oxygen vacancies in yttrium germinates // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 14630-14634.
5. *Leskelä M., Ninistö L.* Inorganic Complex Compounds I // *Handbook Phys. Chem. Rare Earths.* 1986. V. 8. P. 203-334.
6. *Subramanian M.A., Sleight A.W.* Rare Earth Pyrochlores // *Handbook Phys. Chem. Rare Earths.* 1993. V. 16. P. 225-248.
7. *Becker U.W., Felsche J.* Phases and structural relations of the rare earth germinates $RE_2Ge_2O_7$, RE = La-Lu // *J. Less-Comm. Metals.* 1987. V. 128. P. 269-280.
8. *Li X., Cai Y.Q., Cui Q. et al.* Long-range magnetic order in Heisenberg pyrochlore antiferromagnets $Gd_2Ge_2O_7$ and $Gd_2Pt_2O_7$ synthesized under high pressure // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 94. P. 214429-1 – 214429-9.

9. *Morosan E., Fleitman J.A., Huang Q. et al.* Structure and magnetic properties of the $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ pyrogermanate // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 224423-1 – 224423-7.
10. *Jana S., Ghosh D., Wanklyn B.M.* Magnetic susceptibilities and anisotropy studies of holmium pyrogermanate ($\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$) crystal // *J. Magn. Magn. Mater.* 1998. V. 183. P. 135-142.
11. *Ke X., Dahlberg M.L., Morosan E. et al.* Magnetothermodynamics of the Ising Antiferromagnet $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. P. 104411-1 – 104411-6.
12. *Moran D.M., Richardson F.S.* Chiroptical activity of holmium pyrogermanate : tetragonal $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ // *J. Alloys. Compd.* 1992. V. 180. P. 171-175.
13. *Jouhet-Vetter G., Queyroux F.* Etude de Quelques Composés $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) // *Mat. Res. Bull.* 1975. V. 10. P. 1201-1204.
14. *Solovyov L.A.* Full-Profile Refinement by Derivative Difference Minimization // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. V. 37. P. 743-749.
15. *Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртюго Л.А. и др.* Теплофизические свойства монокристаллов $\text{V}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Физика твердого тела.* 2010. Т. 52. № 7. С. 1274-1277.
16. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 1. С. 71-73.

17. Петьков В.И., Маркин А.В., Смирнова Н.Н. Термодинамические свойства кристаллического фосфата $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ // Журнал физ. химии. 2013. Т. 87. № 8. С. 1279-1284.
18. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.; МГУ, 1966. Ч. II. 434 с.
19. Прекул А.Ф., Казанцев В.А., Щеголихина Н.М. и др. Высокотемпературная теплоемкость квазикристалла $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 11. С. 1933-1935.
20. Денисова Л.Т., Изотов А.Д., Чумилина Л.Г. и др. Теплоемкость и термодинамические свойства ортованадата висмута в области температур 356-980 К // ДАН. 2016. Т. 467. № 1. С. 58-60.
21. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Высокотемпературная теплоемкость оксидных соединений системы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 3. С. 289-295.
22. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidýský D. et al. Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // Thermochim. Acta. 2003. V. 295. P. 27-46.



Подрисуночные подписи к статье

Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ "

Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (б) после уточнения методом минимизации производной разности; штрихи указывают расчетные положение рефлексов.

Рис. 2. Температурные зависимости молярной теплоемкости $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (б): 1 - экспериментальные данные , 2 - расчет по уравнению (3).

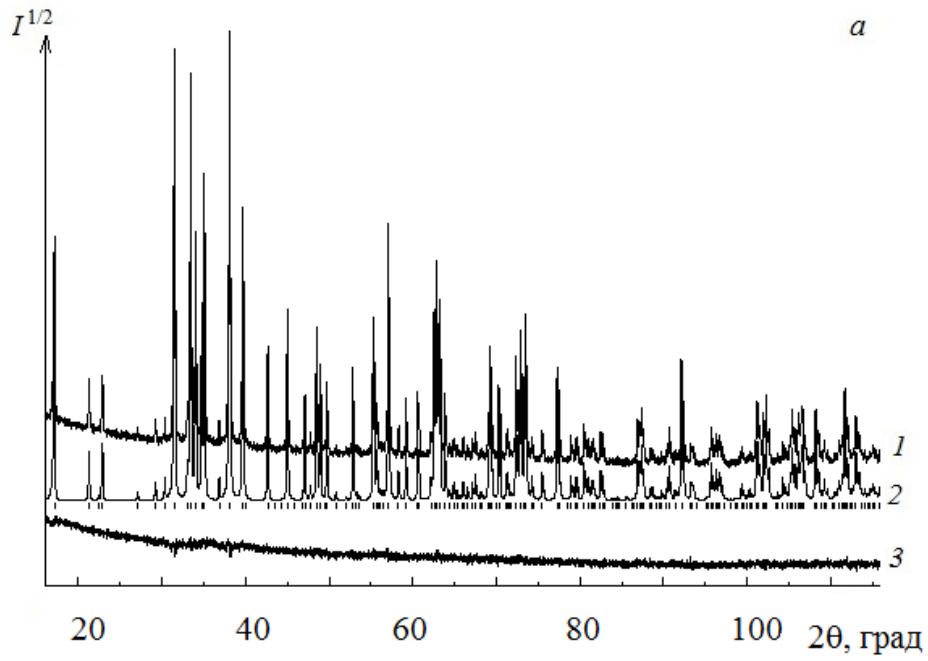


Рис. 1а. К статье Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ".

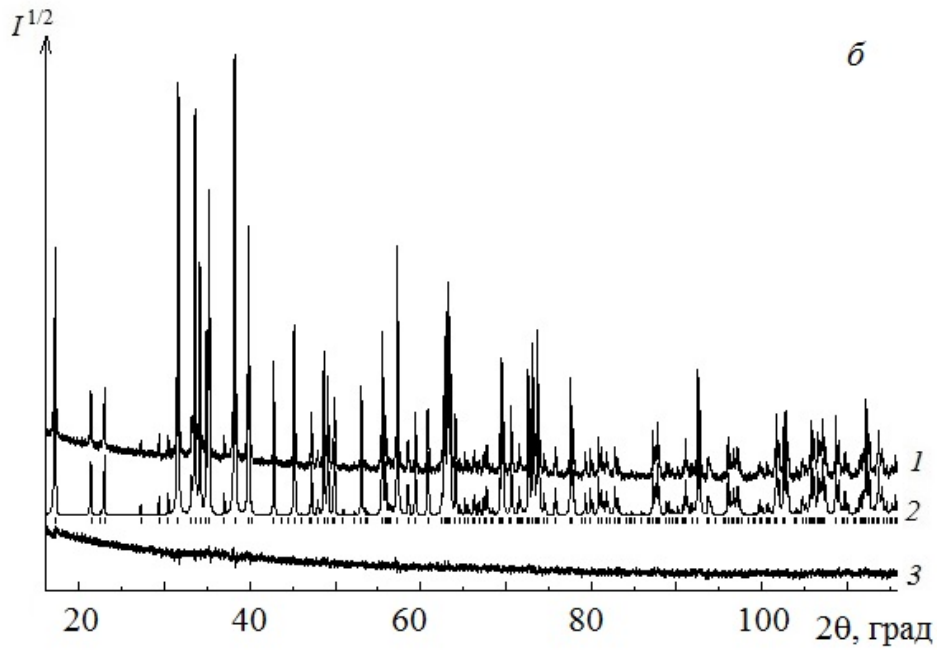


Рис. 16. К статье Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ".

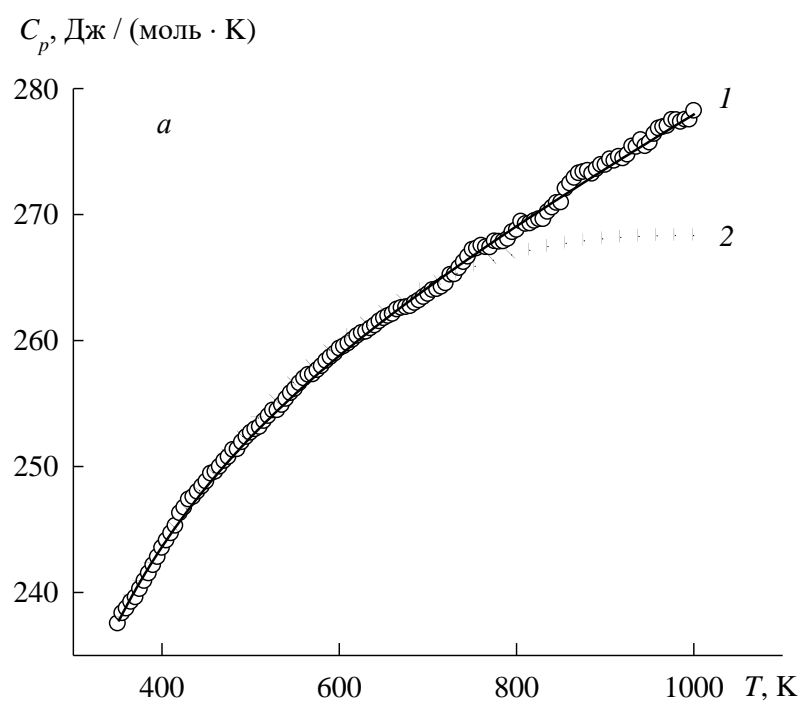


Рис. 2а. К статье Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $Dy_2Ge_2O_7$ и $Ho_2Ge_2O_7$ ".

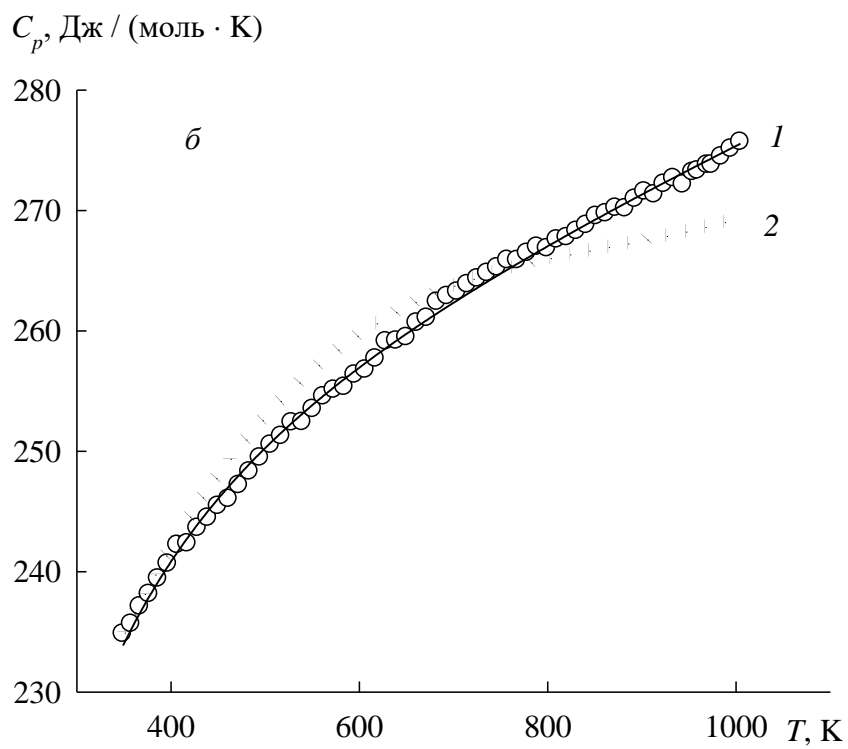


Рис. 26. К статье Денисовой Л.Т. и др. "Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $Dy_2Ge_2O_7$ и $Ho_2Ge_2O_7$ ".