

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$ © 2020 г. Л. Т. Денисова^{1,*}, М. С. Молокеев^{2,3}, Л. А. Иртыго¹,
В. В. Белецкий¹, Ю. Ф. Каргин⁴, В. М. Денисов¹¹Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета,
Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия²Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КИЦ СО Российской академии наук,
Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036 Россия³Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета,
ул. Киренского, 28, корп. 12 (Б), Красноярск, 660041 Россия⁴Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 16.12.2019 г.

После доработки 23.01.2020 г.

Принята к публикации 04.02.2020 г.

Твердофазным синтезом на воздухе стехиометрической смеси Eu_2O_3 , Ga_2O_3 и GeO_2 в интервале температур 1273–1473 К получен германат европия–галлия $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$. Методом рентгеновской дифракции определена его структура (пр. гр. $P2_1/c$, $a = 7.1693(7) \text{ \AA}$, $b = 6.57008(6) \text{ \AA}$, $c = 12.7699(1) \text{ \AA}$, $\beta = 117.4522(5)^\circ$, $V = 533.768(8) \text{ \AA}^3$). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 350–1053 К определена зависимость теплоемкости поликристаллических образцов и по экспериментальным данным рассчитаны термодинамические свойства (изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса) $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$.

Ключевые слова: германат европия–галлия, твердофазный синтез, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость, структура, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X20080047

ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к сложным оксидным соединениям с общей формулой RMGe_2O_7 ($R = \text{PЗЭ}$; $M = \text{Al, Ga, In, Fe}$) связан с возможностями их практического применения [1–8]. Германаты RMGe_2O_7 ($M = \text{Al, Ga}$) имеют моноклинную структуру (пр. гр. $P2_1/c$), в то время как пространственная группа симметрии соединений RFeGe_2O_7 зависит от радиуса редкоземельного иона: $P2_1/c$ – для La–Gd, $P2_1/m$ – для Tb–Lu [7–9]. К наименее исследованным германатам относятся соединения RGaGe_2O_7 . Для них имеются отрывочные сведения о кристаллической структуре [2, 6, 9] и оптических свойствах [2, 4]. Сведения об их теплоемкости и термодинамическим свойствам в литературе отсутствуют. Можно отметить, что высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства германатов RMGe_2O_7 измерены только для YInGe_2O_7 и $\text{TmInGe}_2\text{O}_7$ [11]. Диаграмма состояния системы Eu_2O_3 – Ga_2O_3 – GeO_2 не построена. Для термодинамического моде-

лирования требуются данные по термодинамическим свойствам образующихся соединений, которых к настоящему времени нет.

Цель настоящей работы – исследование структуры и теплофизических свойств $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат европия–галлия получали твердофазным синтезом из Eu_2O_3 (“х. ч.”), Ga_2O_3 (“ос. ч.”) и GeO_2 (99.999%). Стехиометрическую смесь из предварительно прокаленных при 1173 К оксидов гомогенизировали в агатовой ступке и прессовали в таблетки, обжиг которых проводили на воздухе при 1273 К (40 ч), 1373 К (100 ч) и 1473 К (60 ч). Для достижения полноты твердофазного взаимодействия компонентов через каждые 20 ч проводили перетирацию образцов с последующим прессованием. При этом принимали во внимание, что относительно высокие температуры твердофазного синтеза приводят к частичному испарению GeO_2 [12]. Поэтому синтез проводили в тиглях с

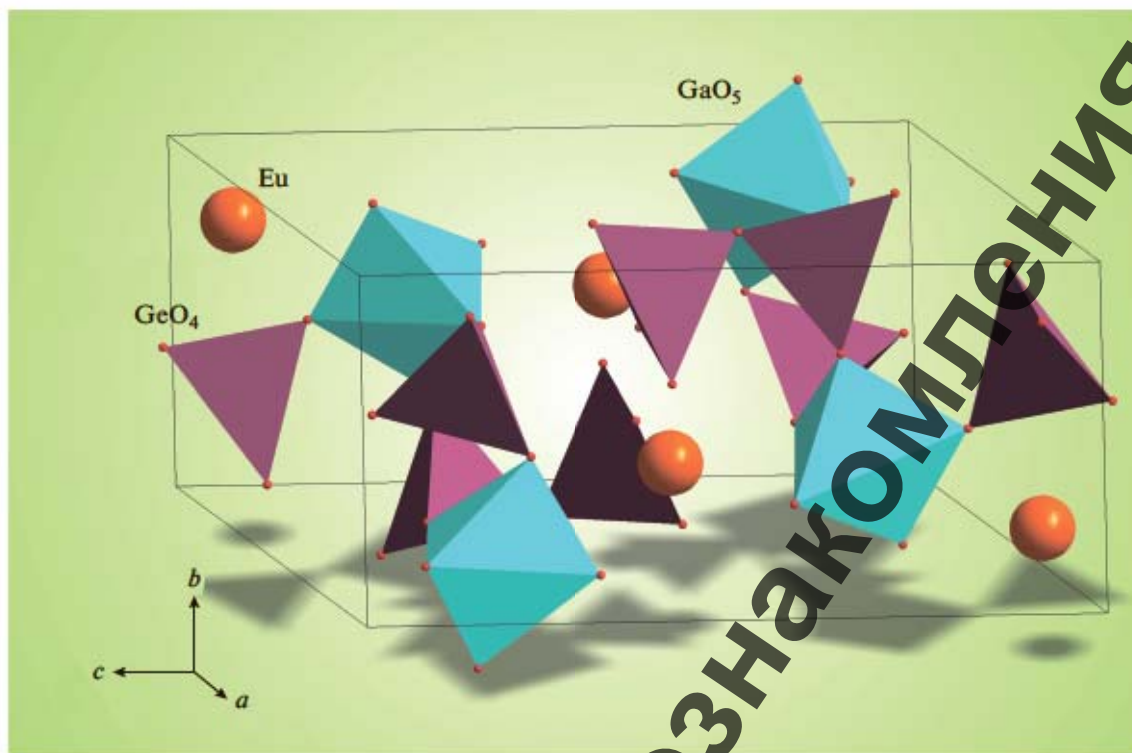


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$.

крышкой. Время синтеза и дополнительное количество GeO_2 подбирали экспериментально, контролируя состав полученных образцов методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с линей-

ным детектором VANTEC. Шаг сканирования составлял 0.016° , время экспозиции – 2с на шаг.

Теплоемкость $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$ измеряли на термодатчике STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов подобна описанной в [13]. Ошибка экспериментов не превышала 2%.

Таблица 1. Основные параметры съемки и уточнения структуры кристалла $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $P2_1/c$)

a , Å	7.16932(7)
b , Å	6.57008(6)
c , Å	12.7699(1)
β , град	117.4522(5)
V , Å ³	533.768(8)
Z	4
d , г/см ³	5.96
Интервал углов 2θ , град	10–120
R_{wp} , %	1.87
R_p , %	1.48
R_{exp} , %	1.56
χ^2	1.20
R_B , %	0.43

Примечание: a , b , c , β – параметры ячейки; V – объем ячейки; d – расчетная плотность; факторы неустойчивости: R_{wp} – весовой профильный, R_p – профильный, R_{exp} – ожидаемый, R_B – интегральный; χ^2 – качество подгонки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Уточнение методом Ритвельда проведено в программе TOPAS 4.2 [14]. Почти все пики были проиндексированы в рамках моноклинной ячейки ($P2_1/c$) с параметрами, близкими к $\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$ [2]. Поэтому структура этого кристалла взята в качестве стартовой модели для уточнения. Для преобразования позицию Gd заменяли на ион Eu (рис. 1). Тепловые параметры всех атомов уточнены в изотропном приближении. Уточнение шло стабильно и дало низкие величины R -факторов (рис. 2, табл. 1). Координаты атомов и основные длины связей представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Полученные нами значения параметров элементарной ячейки $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$ (табл. 1) достаточно хорошо согласуются с данными [2]: $a = 7.16(1)$ Å, $b = 6.56(1)$ Å, $c = 12.77(1)$ Å, $\beta = 117.4(2)^\circ$, $d = 5.98$ г/см³.

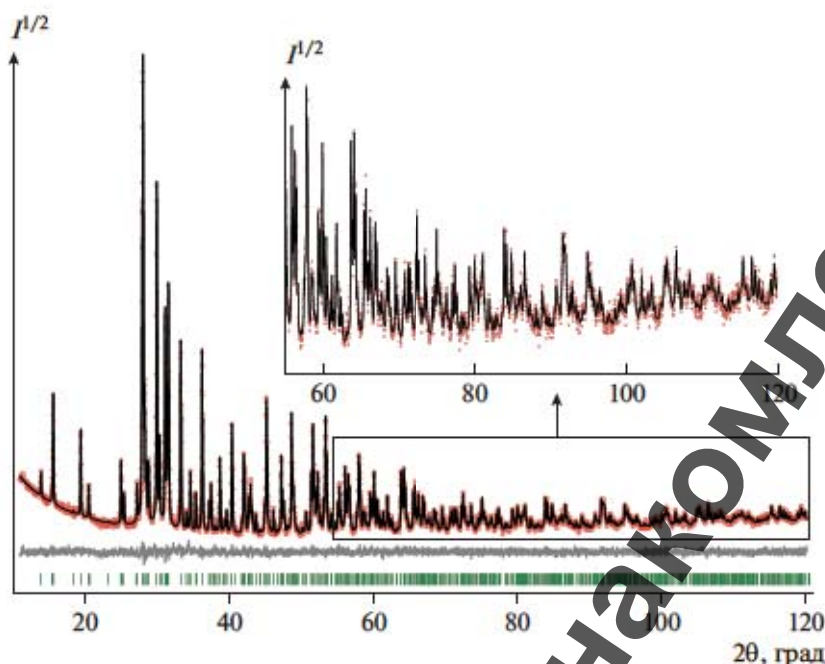


Рис. 2. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$.

Влияние температуры на теплоемкость $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$ показано на рис. 3. Значения C_p с ростом температуры от 350 до 1053 К закономерно увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ не наблюдается каких-либо экстремумов. Полученные данные могут быть описаны уравнением Майера–Келли [15]

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

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

$$C_p = (259.40 \pm 0.81) + (30.94 \pm 0.80) \times 10^{-3} T - (51.51 \pm 0.92) \times 10^5 T^{-2} \quad (2)$$

Для уравнения (2) коэффициент корреляции равен 0.9987, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой равно 0.79%.

Сравнить эти данные с результатами других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Можно только отметить, что замена части европия на галлий приводит к меньшим значениям C_p (рис. 3).

Расчет C_p для $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$ при 298 К по уравнению Неймана–Коппа [17]

$$C_{p,298}(\text{EuGaGe}_2\text{O}_7) = \frac{1}{2} C_{p,298}(\text{Eu}_2\text{O}_3) + \frac{1}{2} C_{p,298}(\text{Ga}_2\text{O}_3) + 2C_{p,298}(\text{GeO}_2) \quad (3)$$

дает значение 213.7 Дж/(моль К). Из уравнения (2) следует, что $C_{p,298}(\text{EuGaGe}_2\text{O}_7) = 210.57$ Дж/(моль К).

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

Атом	x	y	z	B_{iso}
Eu	0.7608(2)	0.14629(18)	0.02552(11)	0.12(15)
Gal	0.7897(3)	0.3998(4)	0.26951(16)	0.19(15)
Ge1	0.7836(4)	0.6578(4)	0.0437(2)	0.21(16)
Ge2	0.2995(4)	0.4120(4)	0.2216(2)	0.39(16)
O1	0.5905(17)	0.8253(17)	0.0223(8)	0.51(19)
O2	0.7818(14)	0.1114(18)	0.2136(9)	0.51(19)
O3	0.5697(15)	0.3753(18)	0.3099(9)	0.51(19)
O4	0.0010(16)	0.3372(18)	0.4206(9)	0.51(19)
O5	0.7442(18)	0.0037(14)	0.4164(10)	0.51(19)
O6	0.7919(16)	0.4455(14)	0.1263(10)	0.51(19)
O7	0.1502(18)	0.1844(15)	0.1800(11)	0.51(19)

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

Eu–O1 ^I	2.428(10)	Gal–O4 ^{VI}	1.869(10)
Eu–O1 ^{II}	2.309(8)	Gal–O6	1.860(11)
Eu–O2	2.348(9)	Gal–O7 ^{VII}	1.960(10)
Eu–O3 ^{III}	2.450(10)	Ge1–O1	1.689(9)
Eu–O4 ^{IV}	2.536(10)	Ge1–O4 ^{VII}	1.826(9)
Eu–O4 ^V	2.626(7)	Ge1–O5 ^{III}	1.823(11)
Eu–O5 ^{III}	2.705(10)	Ge1–O6	1.733(10)
Eu–O6	2.303(10)	Ge2–O2 ^{VII}	1.785(10)
Eu–O7 ^{VI}	2.583(10)	Ge2–O3	1.751(8)
Gal–O2	2.017(12)	Ge2–O5 ^{VII}	1.732(11)
Gal–O3	1.879(6)	Ge2–O7	1.772(10)

Примечание. Элементы симметрии: x, y – 1, z (I); –x + 1, –y + 1, –z (II); x, –y + 1/2, z – 1/2 (III); –x + 1/2, y – 1/2, –z + 1/2 (IV); x + 1, –y + 1/2, z – 1/2 (V); x + 1, y, z (VI); –x + 1, y + 1/2, –z + 1/2 (VII).

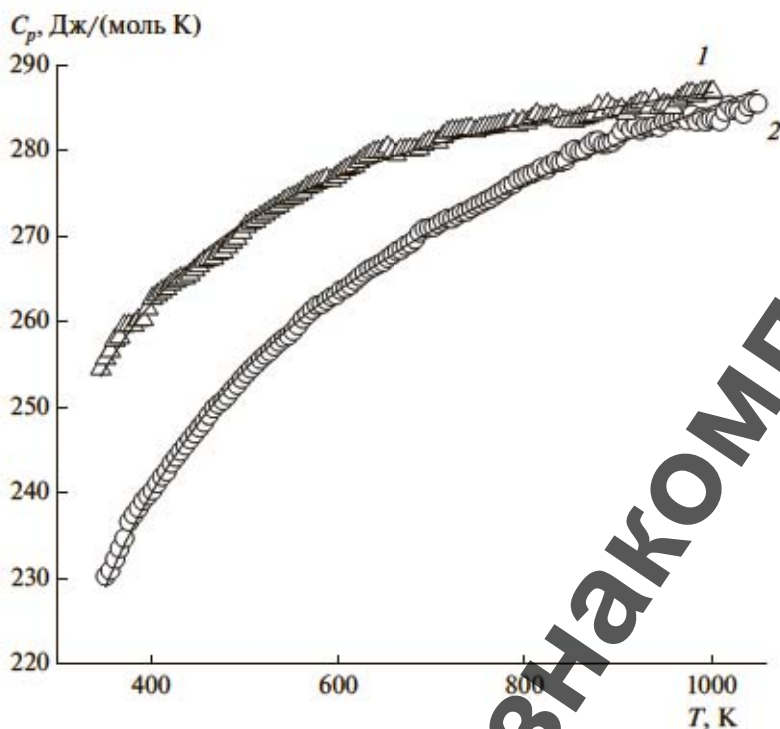


Рис. 3. Температурные зависимости молярной теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (1) [16] и $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$ (2).

Таким образом, расчет по уравнению Неймана–Коппа дает значение теплоемкости, близкое к экспериментальной величине ($\Delta = +1.2\%$). При расчете по уравнению (3) значения теплоемкостей Eu_2O_3 , Ga_2O_3 и GeO_2 заимствованы из работы [17]. Несколько большую разницу в значениях C_p дает инкрементный метод Кумока [18]: $\Delta = +3.1\%$.

С использованием уравнения (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса) германата $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$. Эти результаты приведены в табл. 4. Видно, что при $T > 750$ К значения C_p превышают классический предел Дюлонга–

Таблица 4. Термодинамические свойства $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$

T , К	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ К})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350 \text{ К})$, Дж/(моль К)	$\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль К)
350	228.1	—	—	—
400	239.5	11.71	31.25	1.98
450	247.8	23.90	59.97	6.85
500	254.2	36.46	86.42	13.50
550	259.3	49.30	110.9	21.26
600	263.6	62.38	133.6	29.69
650	267.3	75.65	154.9	38.51
700	270.5	89.10	174.8	47.54
750	276.1	102.7	193.6	56.66
800	278.5	116.4	211.3	65.78
850	280.8	130.3	228.1	74.84
900	283.0	144.3	244.1	83.80
950	283.0	158.4	259.4	92.65
1000	285.1	172.6	273.9	101.3

Пти $3R_s$, где R – универсальная газовая постоянная, s – число атомов в формульной единице соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом получен германат $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$. Уточнена его кристаллическая структура. Методом ДСК измерена высокотемпературная теплоемкость в области температур 350–1500 К. Показано, что полученные данные хорошо описываются уравнением Майера–Келли. По экспериментальной зависимости $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические свойства $\text{EuGaGe}_2\text{O}_7$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jarchow O., Klaska K.-H., Schenk H. $\text{REAlGe}_2\text{O}_7$ – New Compounds of Rare Earth Germanates // *Naturwissenschaften*. 1981. В. 68. С. 475–476.
2. Kaminskii A.A., Mill B.V., Butashin A.V. et al. Germanates with $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$ -Type Structure. Synthesis, Crystal Structure, Absorption-Luminescence Properties, and Stimulated Emission of Their Activator, Nd^{3+} Ions // *Phys. Status Solidi A*. 1987. V. 103. P. 575–592.
3. Cascales C., Puebla G., 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.
4. Lozano G., Cascales C., Zaldo C., Porcher P. Measurement and Simulation of the Energy Levels of $\text{R} = \text{Pr}^{3+}$ and Nd^{3+} in GaRGe_2O_7 // *J. Alloys Compd.* 2000. P. 303–304.
5. Kaminakii A.A., Rhee H., Lux O. et al. Monoclinic $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7:\text{Nd}^{3+}$ – a Novel SRS- and SE-Active Crystal with High-Order Stokes and Anti-Stokes Picosecond $\chi^{(3)}$ -Nonlinear Lasing // *Laser Phys. Lett.* 2013. V. 10. P. 075803(1–5). <https://doi.org/10.1088/1612-2011/10/7/075803>
6. Jarchow O., Klaska K.-H., Schenk H., Straß H. Die Kristallstrukturen von $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$ und $\text{NdGaGe}_2\text{O}_7$ // *Z. Kristallogr.* 1985. B. 172. S. 159–166.
7. Cascales C., Fernández-Díaz M.T., Monge M.A., Bucio L. Crystal Structure and Low-Temperature Magnetic Ordering in Rare Earth Iron Germanates RFeGe_2O_7 , $\text{R} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Tm},$ and Yb // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. P. 1995–2003. <https://doi.org/10.1021/cm0111332>
8. Bucio L., Cascales C., Alonso J.A., Rasines J. Neutron Diffraction Refinement 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.
9. Juarez-Arellano E.A., Campa-Molina J., Ujoo-Godinez S. et al. Crystallochemistry of Thortveitite-Like and Thortveitite-Type Compound // *Mater. Res. Soc. Symp.* 2005. V. 848. P. FF6.15.1–FF6.15.8.
10. 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 // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 12. С. 1315–1319. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18120023>
11. 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. 476–479. <https://doi.org/10.1134/S004445371903004X>
12. Becker U.W., Felsche J. Phases and Structural Relations of the Earth Germanates $\text{RE}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, $\text{RE} = \text{La}–\text{Lu}$ // *J. Less-Common. Met.* 1987. V. 128. P. 269–280.
13. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Высокотемпературная теплоемкость $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
14. Bruker AXS TOPAS V5: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
15. Maier C.G., Kelley K.K. An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. № 8. P. 3243–3246.
16. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 2. С. 193–196. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18020100>
17. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmídybský D. et al. Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed // *Thermochim. Acta*. 2003. V. 395. № 1–2. P. 27–46.
18. Кумок В.Н. Проблемы согласования методов оценки термодинамических характеристик // *Прямые и обратные задачи химической термодинамики*. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.