



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Л. Т. Денисова, М. С. Молокеев, Л. А. Иртюго, В. В. Белецкий, Н. В. Белоусова,
В. М. Денисов, Структура и термодинамические свойства $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$, *Физика
твёрдого тела*, 2020, том 62, выпуск 2, 332–335

DOI: 10.21883/FTT.2020.02.48887.579

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и
согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.119.235.107

30 декабря 2024 г., 23:58:55



Структура и термодинамические свойства $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$

© Л.Т. Денисова¹, М.С. Молокеев^{1,2}, Л.А. Иртыго¹, В.В. Белецкий¹, Н.В. Белоусова¹, В.М. Денисов¹

¹ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 16 сентября 2019 г.

Принята к публикации 16 сентября 2019 г.

Обжигом на воздухе в интервале температур 1273–1473 К из исходных оксидов Sm_2O_3 , Ga_2O_3 и GeO_2 твердофазным синтезом получен $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$. Методом рентгеновской дифракции определена структура исследованного германата (пр. гр. $P2_1/c$; $a = 7.18610(9)$ Å, $b = 6.57935(8)$ Å, $c = 12.7932(2)$ Å). С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии измерена его высокотемпературная теплоемкость. Полученные экспериментальные данные $C_p = f(T)$ позволили рассчитать термодинамические свойства соединения.

Ключевые слова: галлий германат самария, структура, теплоемкость.

DOI: 10.21883/FTT.2020.02.48887.579

1. Введение

В последнее время наблюдается устойчивый интерес исследователей к оксидным материалам на основе германия с общей формулой $R\text{MGe}_2\text{O}_7$ ($R = \text{PЗЭ}$, Y ; $M = \text{Al}$, Ga , In , Fe) [1–4]. Связано это с возможностями их практического применения. Из германатов этого класса наименее изученными являются соединения $R\text{GaGe}_2\text{O}_7$, для которых имеются отрывочные данные о структуре и абсорбционно-люминесцентным свойствам [5,6]. К подобным материалам относится и $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$. Сведения об его теплоемкости и термодинамическим свойствам в литературе отсутствуют. В то же время фазовые соотношения в системе Sm_2O_3 – Ga_2O_3 – GeO_2 не исследованы. Для термодинамического моделирования фазовых равновесий и определения оптимальных условий синтеза требуются данные, которых к настоящему времени нет.

Принимая это все во внимание, представлялось необходимым исследование структуры и высокотемпературной теплоемкости и определение по этим данным термодинамических свойств $\text{Sm}_2\text{GaGe}_2\text{O}_7$.

2. Синтез образцов и техника эксперимента

Используя метод твердофазного синтеза соединение $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ получали из исходных оксидов Sm_2O_3 , Ga_2O_3 (ос.ч) и GeO_2 (99.996%). После перетирания предварительно прокаленных оксидов взятых в стехиометрическом соотношении прессовали без связующего в таблетки. Их последовательно обжигали на воздухе при 1273 К (40 h), 1373 К (100 h) и 1473 К (70 h). Для увеличения полноты протекания твердофазной реакции

спеченные таблетки через каждые 20 h перетирали и снова прессовали. Относительно высокие температуры твердофазного синтеза приводят к испарению GeO_2 [7]. Поэтому обжиг проводили в тиглях с крышкой. Время синтеза и введение сверх стехиометрии количества GeO_2 подбирали экспериментально. Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгеноструктурного анализа.

Порошковая рентгенограмма $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ получена при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE с использованием линейного детектора VANTEC и излучения $\text{CuK}\alpha$. Шаг сканирования по углу 2θ составлял 0.016° , а время экспозиции 2 s на шаг.

Измерение теплоемкости $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ проводили на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов подобна описанной в работе [8]. Ошибка экспериментов не превышала 2%.

3. Экспериментальные результаты

Было установлено, что кристаллическая структура $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ изоструктурна соединению $\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$, структура которого была установлена ранее [5]. Поэтому координаты атомов последнего были взяты в качестве стартовой модели для уточнения Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [9]. Для преобразования позицию Gd заменили на ион Sm (рис. 1). Уточнение дало низкие факторы недостоверности (табл. 1, рис. 2).

Координаты атомов $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ и основные длины связей приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Сравнение полученных нами значений параметров элементарной ячейки $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ (табл. 1) с результатами работы [5] ($a = 7.18(1)$ Å, $b = 6.56(1)$ Å, $c = 12.79(1)$ Å,

$\beta = 117.4(2)^\circ$, $d = 5.93 \text{ g/cm}^3$) показывает, что они хорошо согласуются между собой.

На рис. 3 показана зависимость теплоемкости $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ от температуры. Можно видеть, что с

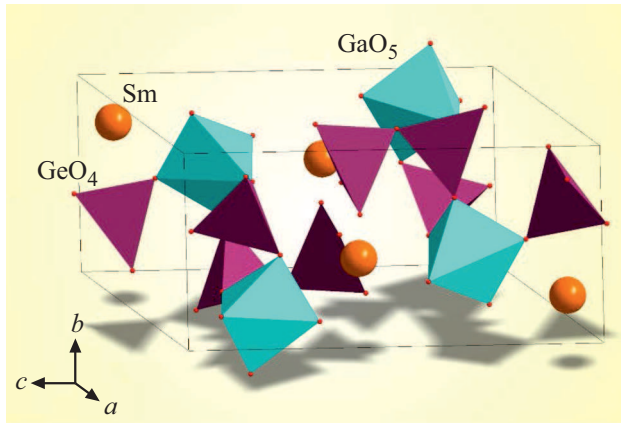


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$.

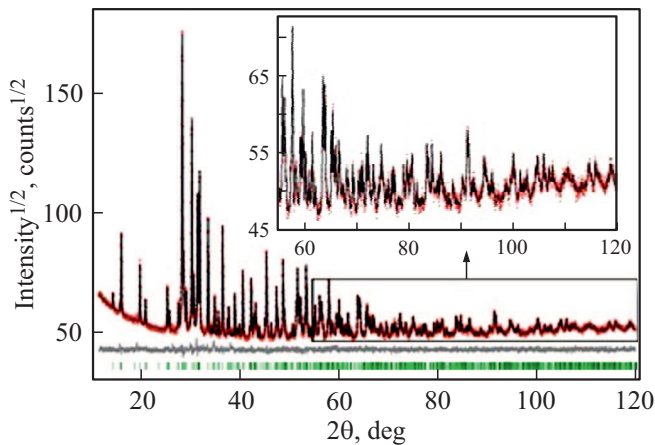


Рис. 2. Разностная рентгенограмма уточнения Ритвелда $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$.

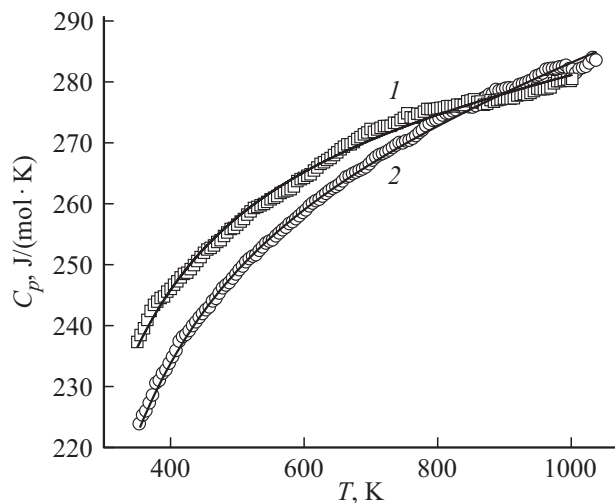


Рис. 3. Температурные зависимости молярной теплоемкости $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (1) и $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ (2).

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

| Параметр | Значение |
|----------------------------------|-------------|
| $a, \text{Å}$ | 7.18610(9) |
| $b, \text{Å}$ | 6.57935(8) |
| $c, \text{Å}$ | 12.7932(2) |
| $\beta, ^\circ$ | 117.4216(6) |
| $V, \text{Å}^3$ | 536.90(1) |
| Z | 4 |
| $d, \text{g/cm}^3$ | 5.90 |
| Интервал углов $2\theta, ^\circ$ | 10–120 |
| $R_{\text{wp}}, \%$ | 2.34 |
| $R_p, \%$ | 1.81 |
| $R_{\text{exp}}, \%$ | 1.87 |
| χ^2 | 1.25 |
| $R_B, \%$ | 0.46 |

Примечание. a, b, c, β — параметры ячейки; V — объем ячейки; d — рассчитанная плотность; факторы недостоверности: R_{wp} — весовой профильный, R_p — профильный. R_{exp} — ожидаемый, R_B — интегральный; χ^2 — качество подгонки; Z — число структурных единиц.

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

| Атом | x | y | z | B_{iso} |
|------|------------|-------------|-------------|------------------|
| Sm | 0.7607(2) | 0.14692(19) | 0.02485(12) | 0.39(13) |
| Ga1 | 0.7893(4) | 0.3998(5) | 0.2689(2) | 0.41(13) |
| Ge1 | 0.7837(4) | 0.6566(4) | 0.0435(2) | 0.20(14) |
| Ge2 | 0.2993(4) | 0.4100(4) | 0.2215(2) | 0.35(14) |
| O1 | 0.5896(18) | 0.8308(19) | 0.0191(9) | 0.29(17) |
| O2 | 0.7782(15) | 0.115(2) | 0.2181(10) | 0.29(17) |
| O3 | 0.5674(16) | 0.383(2) | 0.3064(10) | 0.29(17) |
| O4 | 0.0047(18) | 0.3285(19) | 0.4208(10) | 0.29(17) |
| O5 | 0.746(2) | 0.0005(16) | 0.4226(11) | 0.29(17) |
| O6 | 0.7947(18) | 0.4488(15) | 0.1307(11) | 0.29(17) |
| O7 | 0.154(2) | 0.1867(17) | 0.1870(12) | 0.29(17) |

ростом температуры от 350 до 1000 К значения C_p закономерно увеличиваются, а на зависимости $C_p = f(T)$ нет каких-либо экстремумов. Последнее, по-видимому, может свидетельствовать об отсутствии полиморфных превращений у $\text{SmGaGe}_2\text{O}_7$ в исследованном интервале температур. Полученные данные могут быть описаны классическим уравнением Майера–Келли

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

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

$$C_p = (250.39 \pm 0.69) + (37.78 \pm 0.70) \cdot 10^{-3}T - (50.73 \pm 0.77) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9992, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой 0.66%.

Таблица 3. Основные длины связей (Å) в структуре SmGaGe₂O₇

| Длина связи | Значение | Длина связи | Значение |
|------------------------|-----------|-------------------------|-----------|
| Sm–O1 ^(I) | 2.400(12) | Ga1–O4 ^(VI) | 1.903(11) |
| Sm–O1 ^(II) | 2.318(8) | Ga1–O6 | 1.815(12) |
| Sm–O2 | 2.426(10) | Ga1–O7 ^(VII) | 1.959(12) |
| Sm–O3 ^(III) | 2.490(11) | Ge1–O1 | 1.719(10) |
| Sm–O4 ^(IV) | 2.576(11) | Ge1–O4 ^(VII) | 1.777(10) |
| Sm–O4 ^(V) | 2.650(8) | Ge1–O5 ^(III) | 1.773(12) |
| Sm–O5 ^(III) | 2.641(11) | Ge1–O6 | 1.743(11) |
| Sm–O6 | 2.352(11) | Ge2–O2 ^(VII) | 1.767(11) |
| Sm–O7 ^(VI) | 2.640(11) | Ge2–O3 | 1.731(8) |
| Ga1–O2 | 1.973(13) | Ge2–O5 ^(VII) | 1.819(12) |
| Ga1–O3 | 1.869(7) | Ge2–O7 | 1.737(11) |

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

Сравнить полученные нами данные по теплоемкости SmGaGe₂O₇ с результатами других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Поэтому на рис. 3 приведены данные для Sm₂Ge₂O₇ [10]. Видно, что замещение части самария на галлий приводит в целом к уменьшению теплоемкости. Только при $T \geq 900$ К величины C_p становятся близкими между собой.

На основании уравнения (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции SmGaGe₂O₇ (изменения энтальпии $H^0(T) - H^0(350 \text{ К})$, энтропии $S^0(T) - S^0(350 \text{ К})$ и приведенная энергия Гиббса $\Phi^0(T)$). Эти результаты приведены в табл. 4.

Из нее следует, что значения C_p при $T > 800$ К превышают предел Дюлонга–Пти $3Rs$, где R — универсальная газовая постоянная, s — число атомов в формульной единице оксидного соединения ($s = 11$).

4. Заключение

Методом твердофазной реакции синтезировано соединение SmGaGe₂O₇. Уточнена его кристаллическая структура и исследована высокотемпературная теплоемкость. Установлено, что экспериментальные значения $C_p = f(T)$ хорошо описываются уравнением Майера–Келли. Рассчитаны термодинамические функции оксидного соединения.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.A. Juárez-Arellano, L. Bucio, J.L. Ruvalcaba, R. Moreno-Tovar, J.E. Garcia-Robledo, E. Orocco. *Z. Kristallogr.* **217**, 201 (2002).
- [2] A.A. Kaminskii, H. Rhee, O. Lux, A. Kaltenbach, H.J. Eichler, J. Hanuza, S.N. Bagayev, H. Uonea, A. Shirakawa, K. Ueda. *Laser Phys. Lett.* **10**, 075803-1 (2013).
- [3] Т.В. Дрокина, Г.А. Петраковский, Д.А. Великанов, М.С. Молокеев. *ФТТ* **56**, 6, 1088 (2014).
- [4] Л.Т. Денисова, Ю.Ф. Каргин, Л.А. Иртыго, Н.В. Белоусова, В.В. Белецкий, В.М. Денисов. *Неорган. материалы.* **54**, 12, 1315 (2018).
- [5] A.A. Kaminskii, B.V. Mill, A.V. Butashin, E.L. Belokoneva, K. Rurbanov. *Phys. Status Solidi A* **103**, 575 (1987).

Таблица 4. Термодинамические свойства SmGaGe₂O₇

| $T, \text{ К}$ | $C_p, \text{ J/(mol} \cdot \text{ К)}$ | $H^0(T) - H^0(350 \text{ К}), \text{ kJ/mol}$ | $S^0(T) - S^0(350 \text{ К}), \text{ J/(mol} \cdot \text{ К)}$ | $\Phi^0(T), \text{ J/(mol} \cdot \text{ К)}$ |
|----------------|--|---|--|--|
| 350 | 222.2 | — | — | — |
| 400 | 233.8 | 11.42 | 30.47 | 1.93 |
| 450 | 242.3 | 23.33 | 58.52 | 6.68 |
| 500 | 249.0 | 35.20 | 84.41 | 13.18 |
| 550 | 254.4 | 48.21 | 108.4 | 20.76 |
| 600 | 259.0 | 61.04 | 130.7 | 29.00 |
| 650 | 262.9 | 74.09 | 151.6 | 37.64 |
| 700 | 266.5 | 87.33 | 171.3 | 46.49 |
| 750 | 269.7 | 100.7 | 189.7 | 55.43 |
| 800 | 272.7 | 114.3 | 207.3 | 64.38 |
| 850 | 275.5 | 128.0 | 223.9 | 73.27 |
| 900 | 278.1 | 141.8 | 239.7 | 82.08 |
| 1000 | 283.1 | 169.9 | 269.3 | 99.34 |

- [6] G. Lozano, C. Cascales, P. Porcher. *J. Alloys Comp.* **303**, 349 (2000).
- [7] V.W. Becker, J. Felsche. *J. Less-Comm. Met.* **128**, 269 (1987).
- [8] Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, Ю.Ф. Каргин, В.В. Белецкий, В.М. Денисов. *Неорган. материалы* **53**, 1, 71 (2017).
- [9] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
- [10] Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, Ю.Ф. Каргин, В.В. Белецкий, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов. *Неорган. материалы* **54**, 2, 193 (2018).

Редактор Д.В. Жуманов