

03.04.19

## Теплоемкость твердых растворов системы $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{—Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в области 350—1000 К

© Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, В.В. Белецкий, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов

Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

E-mail: antluba@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 22 ноября 2018 г.

Принята к публикации 27 ноября 2018 г.)

С использованием твердофазного синтеза обжигом стехиометрических смесей исходных оксидов на воздухе в интервале температур 1273–1473 К получены твердые растворы системы  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{—Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры и их состава на теплоемкость. Рассчитаны термодинамические функции  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки 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“).

DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47409.325

### 1. Введение

Внимание исследователей к германатам редкоземельных элементов состава  $R_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{La—Lu, Sc}$ ) наблюдается в течение длительного времени [1–4]. Не меньший интерес вызывают и станнаты РЗЭ  $R_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  [5–7]. Следует отметить, что в зависимости от природы РЗЭ по типу структур германаты  $R_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  разделяются на четыре структурных подгруппы:  $\text{La—Pr, Nd—Gd, Tb—Lu, Sc}$  [1,2]. В то же время все соединения  $R_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  имеют структуру типа пирохлора и представляют собой полную серию изоструктурных соединений РЗЭ. К таким соединениям относятся и  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Для них имеются данные о кристаллической структуре и физических свойствах [1–9]. Сведений о промежуточных фазах системы  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{—Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  в литературе нет. Принимая во внимание, что исходные соединения имеют разную структуру ( $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  — пр.гр.  $P4_12_12$  [4],  $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  — пр.гр.  $Fd_3m$  [7]), представляло интерес установить, как это скажется на теплоемкости промежуточных фаз этой системы. При этом учитывали, что теплоемкость является структурно чувствительным свойством.

Целью настоящей работы является исследование высокотемпературной теплоемкости твердых растворов системы  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{—Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ .

### 2. Эксперимент

Все соединения и промежуточные фазы системы  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7\text{—Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  получали методом твердофазных реакций. Вначале синтезировали исходные соединения. Стехиометрические смеси предварительно прокаленных оксидов перетирали в агатовой ступке и прессовали в

таблетки, которые обжигали на воздухе. Германат эрбия получали при температурах 1273 (40 h), 1373 (100 h) и 1473 К (60 h). Поскольку при этих температурах происходит сублимация  $\text{GeO}_2$  [1], то синтез  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  проводили в тиглях с крышкой, а время синтеза и введение дополнительного количества  $\text{GeO}_2$  подбирали экспериментально. Станнат эрбия получали подобно [10] обжигом при 1473 К (240 h). Затем из полученных соединений  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  готовили  $\text{Er}_2(\text{Ge}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})_2\text{O}_7$ ,  $\text{Er}_2(\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2(\text{Ge}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_2\text{O}_7$  обжигом при 1473 К (200 h). Для достижения полного твердофазного взаимодействия компонентов через каждые 20 h проводили измельчение спеченных образцов с последующим прессованием. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали с использованием рентгенофазового анализа при помощи дифрактометра X'Pert Pro MDP (PANalytical, Нидерланды) в  $\text{CoK}_\alpha$  — излучении. Регистрацию выполняли высокоскоростным детектором PIXcel с графитовым монохроматором в интервале углов  $2\theta = 15\text{—}120^\circ$  с шагом  $0.013^\circ$ .

Измерение теплоемкости проводили на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов аналогична описанной ранее [11,12]. Экспериментальные 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%.

### 3. Результаты и их обсуждение

Рентгенограмма однофазного образца  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  приведена на рис. 1. Параметры решетки синтезирован-

Таблица 1. Параметры структуры систем  $Er_2(Ge_xSn_{1-x})_2O_7$ 

Исходный состав	Получено (mol.%)
$Er_2(Ge_{0.8}Sn_{0.2})_2O_7$	34.13 $Er_2(Ge_{0.60}Sn_{0.40})_2O_7$ [ $a = b = c = 10.187 \text{ \AA}$ ] 65.87 $Er_2Ge_2O_7$ [ $a = b = 6.784 \text{ \AA}$ , $c = 12.337 \text{ \AA}$ ]
$Er_2(Ge_{0.5}Sn_{0.5})_2O_7$	72.5 $Er_2(Ge_{0.35}Sn_{0.65})_2O_7$ [ $a = b = c = 10.246 \text{ \AA}$ ] 27.5 $Er_2Ge_2O_7$ [ $a = b = 6.783 \text{ \AA}$ , $c = 12.332 \text{ \AA}$ ]
$Er_2(Ge_{0.2}Sn_{0.8})_2O_7$	93.33 $Er_2(Ge_{0.215}Sn_{0.785})_2O_7$ [ $a = b = c = 10.281 \text{ \AA}$ ] 6.67 $Er_2Sn_2O_7$ [ $a = b = c = 10.346 \text{ \AA}$ ]

ного соединения определены подобно [10]. Полученные для  $Er_2Ge_2O_7$  (пр. гр.  $P4_12_12$ ,  $V = 567.986(7) \text{ \AA}^3$ ) значения  $a = 6.78494(3) \text{ \AA}$  и  $c = 12.33802(8) \text{ \AA}$  достаточно хорошо согласуются с данными других авторов:  $a = 6.778(5) \text{ \AA}$  и  $c = 12.34(1) \text{ \AA}$  [4]. Для  $Er_2Sn_2O_7$

(пр. гр.  $Fd_3m$ ,  $V = 1109.70(2) \text{ \AA}^3$ ) значение  $a$  совпадает с результатами [10] ( $a = 10.3531(1) \text{ \AA}$ ) и [13] ( $a = 10.3504(1) \text{ \AA}$ ). Полученные нами данные о структуре промежуточных фаз системы  $Er_2Ge_2O_7 - Er_2Sn_2O_7$  приведены в табл. 1. Из табл. 1 следует, что все исследованные промежуточные составы системы  $Er_2Ge_2O_7 - Er_2Sn_2O_7$  двухфазны. Кроме того, образующиеся твердые растворы  $Er_2(Ge_xSn_{1-x})_2O_7$  имеют, как и для чистого  $Er_2Sn_2O_7$ , структуру типа пирохлора. Значение параметра элементарной ячейки твердых растворов а закономерно уменьшается по мере роста содержания  $Er_2Ge_2O_7$  (рис. 2). Эти данные могут быть описаны линейным уравнением

$$a = (10.3468 \pm 0.0068) - (0.2749 \pm 0.0187) \times x. \quad (1)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (1) равен 0.9954.

Экстраполяция по уравнению (1) на чистый  $Er_2Ge_2O_7$  (если бы он был пирохлорного типа (пр. гр.  $Fd_3m$ )) дает величину  $a = 10.0719 \text{ \AA}$ , что на 1.9% выше значения, приведенного в работе [13], в которой это соединение было получено при большом давлении. Такое изменение параметра кристаллической решетки  $a$  с составом твердого раствора  $Er_2(Ge_xSn_{1-x})_2O_7$  со структурой типа пирохлора коррелирует с данными авторов [13]. Они отметили, что параметр  $a$  линейно уменьшается в последовательности  $Er_2Sn_2O_7 - Er_2Ti_2O_7 - Er_2Ge_2O_7$ . Заметим, что в той же последовательности уменьшаются ионные радиусы:  $Sn^{4+} - 0.69$ ,  $Ti^{4+} - 0.605$ ,  $Ge^{4+} - 0.53 \text{ \AA}$ .

Зависимость удельной теплоемкости  $Er_2Ge_2O_7$  от температуры показана на рис. 3. Значения  $c_p$  в интервале температур 350–1000 К закономерно увеличиваются, а на зависимости  $c_p = f(T)$  нет разного рода экстремумов. Это позволяет допустить, что в этом интервале температур у  $Er_2Ge_2O_7$  нет полиморфных превращений. Полученные результаты хорошо описываются уравнением Майера–Келли ( $J/(\text{mol} \cdot \text{K})$ )

$$C_p = (240.04 \pm 0.89) + (43.20 \pm 0.90) \cdot 10^{-3}T - (28.15 \pm 0.95) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9979, а максимальное отклонение от сглаживающей кривой равно 0.9%.

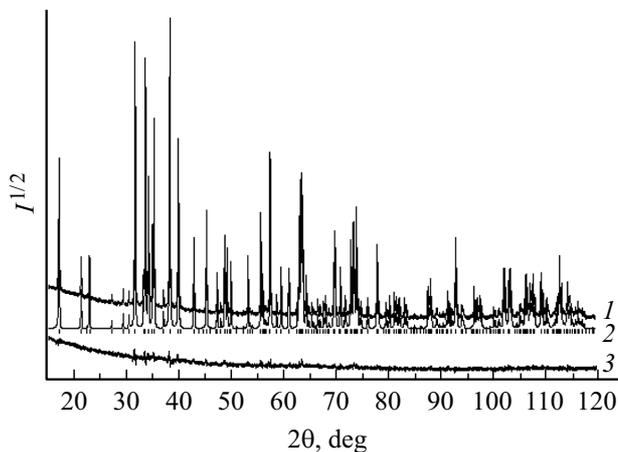


Рис. 1. Рентгенограмма германата  $Er_2Ge_2O_7$  при комнатной температуре: 1 — экспериментальный, 2 — расчетный, 3 — разностный профили рентгенограмм; штрихи указывают расчетные положения рефлексов.

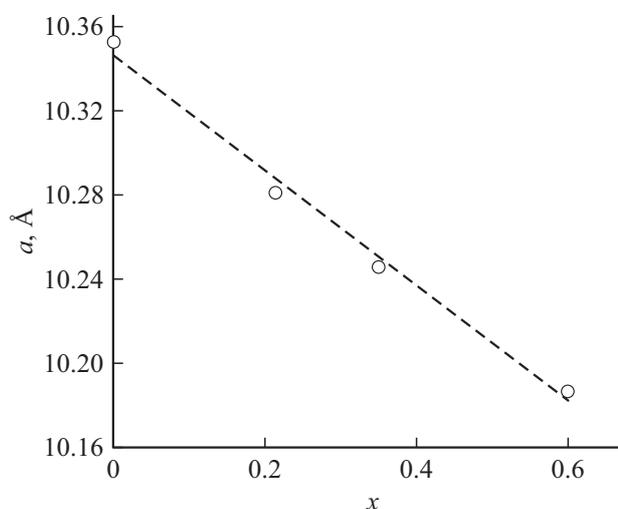
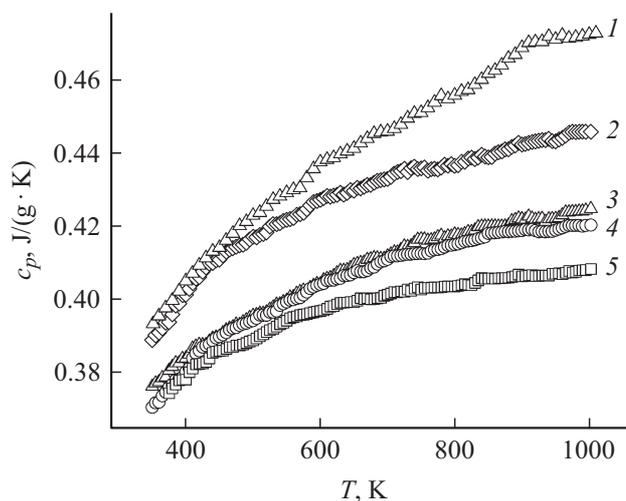


Рис. 2. Зависимость параметров кристаллической решетки а для  $Er_2(Ge_xSn_{1-x})_2O_7$  от степени замещения  $x$ .

**Таблица 2.** Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные по ним термодинамические свойства  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 

$T, \text{K}$	$C_p,$ $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$H^0(T) - H^0(350 \text{ K}),$ $\text{kJ}/\text{mol}$	$S^0(T) - S^0(350 \text{ K}),$ $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$\Phi^0(T),$ $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
350	232.2	—	—	—
400	239.7	11.81	31.52	2.00
450	245.6	23.95	60.10	6.90
500	250.4	36.35	86.24	13.54
550	254.5	48.97	110.3	21.26
600	258.1	61.79	132.6	29.62
650	261.5	74.78	153.4	38.35
700	264.5	87.93	172.9	47.27
750	267.4	101.2	191.2	56.26
800	270.2	114.7	208.6	65.24
850	272.9	128.2	225.0	74.16
900	275.4	141.9	240.7	82.99
950	277.9	155.8	255.7	91.68
1000	280.4	169.8	270.0	100.2

**Рис. 3.** Влияние температуры на удельную теплоемкость  $\text{Er}_2(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{O}_7$ ;  $x = 1$  (1), 0.8 (2), 0.5 (3), 0.2 (4), 0 (5).

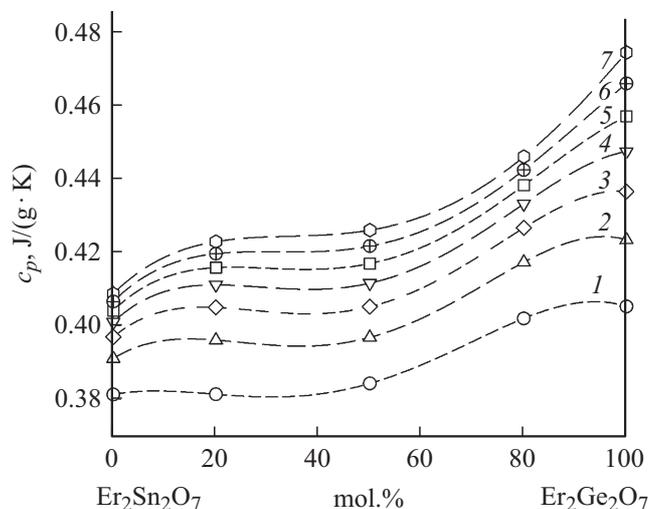
Наличие температурной зависимости теплоемкости в виде соотношения (2) позволяет по известным термодинамическим уравнениям рассчитать изменения энтальпии  $H^0(T) - H^0(350 \text{ K})$ , энтропии  $S^0(T) - S^0(350 \text{ K})$  и приведенной энергии Гиббса. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

На рис. 3 показаны данные по теплоемкости и других исследованных нами оксидов  $\text{Er}_2(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{O}_7$ . Для того, чтобы не учитывать молярные массы образующихся соединений, на этом рисунке приведены значения удельной теплоемкости. Результаты по влиянию температуры на теплоемкость  $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  получены нами ранее [10]. Из рис. 3 следует, что теплоемкости промежуточных фаз  $\text{Er}_2(\text{Ge}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})_2\text{O}_7$ ,  $\text{Er}_2(\text{Ge}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2(\text{Ge}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_2\text{O}_7$  несмотря на то, что они двухфазны, закономерно изменяются с ростом температуры и зависимости  $c_p = f(T)$  имеют подобный вид, как и для

однофазных соединений  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  и  $\text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Согласно [14], теплоемкость гетерогенных систем описывается уравнением

$$c_p = \sum m_i c_p^i + T \left( \sum m_i \left( \frac{dx_i}{dT} \right)^2 \right), \quad (3)$$

где  $m_i, c_p^i$  — масса и теплоемкость  $i$ -фазы смеси, производная  $dx_i/dT$  определяет зависимость граничного состава  $i$ -фазы от температуры; второе слагаемое в правой части уравнения (3) описывает скачок теплоемкости  $\Delta c_p$  на границе раздела фаз. Из рис. 4 следует, что изменение структуры и состава твердых растворов не сопровождается резким изменением теплоемкости ( $\Delta c_p \approx 0$ ), что, по мнению [15], свидетельствует о слабой зависимости состава граничных растворов от температуры.

**Рис. 4.** Изотермы теплоемкости оксидов системы  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7 - \text{Er}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ : 1 — 400, 2 — 500, 3 — 600, 4 — 700, 5 — 800, 6 — 900, 7 — 1000 К.

#### 4. Заключение

Твердофазным методом получены оксидные соединения системы  $Er_2Ge_2O_7-Er_2Sn_2O_7$ . Установлено, что промежуточные составы  $Er_2(Ge_xSn_{1-x})_2O_7$  ( $x = 0.8, 0.5, 0.2$ ) двухфазны. Измерена теплоемкость оксидных соединений ( $x = 1.0, 0.8, 0.5, 0.2$ ) методом дифференциальной сканирующей калориметрии в зависимости от температуры и состава. Установлено, что для двухфазных твердых растворов и однофазных образцов  $Er_2Ge_2O_7$  и  $Er_2Sn_2O_7$  вид зависимости  $c_p = f(T)$  в области температур 350–1000 К подобен. Рассчитаны термодинамические свойства  $Er_2Ge_2O_7$ .

#### Список литературы

- [1] И.А. Бондарь, Н.В. Виноградова, Л.Н. Демьянец, Ж.А. Ежова, В.В. Илюхин, В.Ю. Кара-Ушанов, Л.Н. Комиссарова, Е.В. Лазаревски, Б.Н. Литвин, П.П. Мельников, Д.А. Мурашов, В.П. Орловский, К.К. Палкина, М.А. Петрова, И.А. Розанов, Н.Н. Чудинова, А.А. Фотиев. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. Наука, М. (1983). 288 с.
- [2] Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев, Г.А. Емельченко. Германаты редкоземельных элементов. Наука, М. (1980). 152 с.
- [3] В.П. Попов, М.А. Петрова. Неорган. материалы **9**, 1, 61 (1973).
- [4] U.W. Becker, J. Felsche. J. Less-Common Metals **128**, 269 (1987).
- [5] V.J. Kennedy, B.A. Hunter, C.J. Howard. J. Solid State Chem. **130**, 58 (1977).
- [6] J. Lian, K.V. Helean, V.J. Kennedy, L.M. Wang, A. Navrotsky, R.C. Ewing. J. Phys. Chem. B **110**, 2243 (2006).
- [7] Л.Т. Денисова, Ю.Ф. Каргин, В.М. Денисов. Неорган. материалы **53**, 9, 975 (2017).
- [8] V. Bondah-Jagalu, S.T. Bramwell. Canad. J. Phys. **79**, 1381 (2001).
- [9] J. Alam, Y.M. Jana, A.A. Biswas. J. Magn. Magn. Mater. **361**, 175 (2014).
- [10] Л.Т. Денисова, А.Д. Изотов, Л.А. Иртюго, Ю.Ф. Каргин, В.В. Белецкий, В.М. Денисов. ДАН **472**, 2, 165 (2017).
- [11] Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, Ю.Ф. Каргин, В.В. Белецкий, В.М. Денисов. Неорган. материалы **53**, 1, 71 (2017).
- [12] В.М. Денисов, Л.Т. Денисова, Л.А. Иртюго, В.С. Биронт. ФТТ **52**, 7, 1274 (2010).
- [13] X. Li, W.M. Li, K. Matsubayashi, Y. Sato, C.Q. Jin, Y. Uwatoke, T. Kawae, A.M. Hallas, C.R. Wiebe, A.M. Arevalo-Lopez, J.P. Attfield, J.S. Gardner, R.S. Freitas, H.D. Zhou, J.-G. Cheng. Phys. Rev. B **89**, 064409-1 (2014).
- [14] В.К. Филиппов. Вестн. ЛГУ **22**, 64 (1980).
- [15] А.Л. Емелина, М.А. Быков, М.Л. Ковба, К.С. Гавричев. Неорган. материалы **46**, 9, 1140 (2010).

Редактор Т.Н. Василевская