

УДК 536.63

ТЕПЛОЁМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
SmFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> В ОБЛАСТИ 350–1000 КЛ. Т. Денисова<sup>1,\*</sup>, член-корреспондент РАН А. Д. Изотов<sup>2</sup>, Ю. Ф. Каргин<sup>3</sup>,  
Л. А. Иртыго<sup>1</sup>, В. В. Белецкий<sup>1</sup>, Н. В. Белоусова<sup>1</sup>, В. М. Денисов<sup>1</sup>

Поступило 19.04.2019 г.

Германат SmFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> получен твердофазным синтезом из стехиометрических смесей исходных оксидов многоступенчатым обжигом в интервале температур 1273–1473 К. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на теплоёмкость оксидного соединения. На основании зависимости  $C_p = f(T)$  рассчитаны его термодинамические свойства.

*Ключевые слова:* германат железа—самария, твердофазный синтез, дифференциальная сканирующая калориметрия, высокотемпературная теплоёмкость, термодинамические свойства.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524876640-643>

Германатные соединения торвейтитового и торвейтитоподобного типов перспективны для использования в радиоэлектронике, оптических преобразователях и др. [1–3]. С этим, по-видимому, связан интерес исследователей к подобным материалам [3–6]. Следует отметить, что соединения RFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R – редкоземельный элемент) обладают моноклинной кристаллической структурой, а пространственная группа зависит от радиуса редкоземельного иона  $r^{3+}$ : для La–Gd характерна пр. гр.  $P2_1/c$ , а Tb–Yb, Y –  $P2_1/m$  [2, 3]. К подобным соединениям относится и SmFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Для него имеются данные о кристаллической структуре и магнитных свойствах [4, 6], теплоёмкости при низких температурах (2–20 К) [6]. Фазовые взаимоотношения в системах R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub> не исследованы. Имеются только данные по изотермическим сечениям системы Fe–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Fe<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> при 1173 и 1273 К [7]. В то же время для оптимизации условий синтеза и уточнения фазовых равновесий методами термодинамики необходимы сведения об их термодинамических свойствах при высоких температурах.

В настоящей работе впервые измерена высокотемпературная теплоёмкость SmFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в области 350–1000 К. Полученные экспериментальные данные позволили вычислить термодинамические

функции оксидного соединения (изменения энтальпии, энтропии и приведённой энергии Гиббса). Установленная корреляция между ионными радиусами и параметрами элементарной ячейки соединений RFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (La–Gd) позволила впервые оценить параметры структуры соединения PmFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, которое ещё не получено.

Германат SmFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> получен твердофазным синтезом из Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ос.ч) и GeO<sub>2</sub> (99,996%). Для этого стехиометрическую смесь из предварительно прокалённых при  $T = 1173$  К оксидов перетирала в агатовой ступке и прессовали в таблетки. Затем их обжигали на воздухе при 1273 К (40 ч), 1373 К (100 ч) и 1473 К (60 ч). Для увеличения полноты протекания твердофазного взаимодействия таблетки через каждые 20 ч перетирала и снова прессовали. Согласно [8] высокие температуры твердофазного синтеза германатов PЗЭ приводят к испарению GeO<sub>2</sub> и отклонению состава от стехиометрии. Учитывая это, синтез проводили в тиглях с крышкой. Время синтеза и введение дополнительного количества GeO<sub>2</sub> подбирали экспериментально. Состав полученных образцов контролировали с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD, "PANalytical", Нидерланды, CuK<sub>α</sub>-излучение). Регистрацию дифрактограмм выполняли в угловом интервале  $2\theta = 10–110^\circ$  с шагом  $0,013^\circ$ . Дифрактограмма синтезированного SmFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> показана на рис. 1. Параметры решётки полученного соединения определены аналогично [9].

Измерение теплоёмкости SmFeGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> проводили на приборе STA 449 C Jupiter ("NETZSCH", Германия). Методика экспериментов подобна описанной в [10]. Полученные результаты обрабатывали с по-

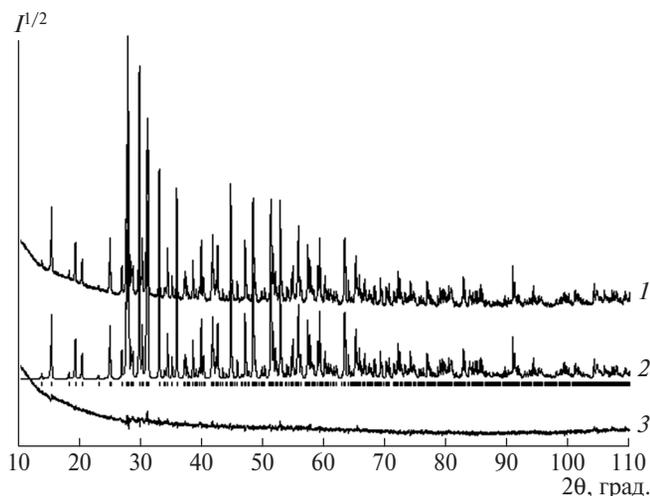
<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Российской Академии наук, Москва

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова

Российской Академии наук, Москва

\*E-mail: antluba@mail.ru



**Рис. 1.** Профили рентгенограмм  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  при комнатной температуре: 1 — экспериментальный, 2 — расчётный, 3 — разностный; штрихи указывают расчётные положения рефлексов.

мощью пакета программ NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Sistat Sigma Plot 12 (“Systat Software Inc.”, США). Ошибка экспериментов не превышала 2%.

Параметры решётки синтезированного  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  в сравнении с данными других авторов

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  (пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ )

Параметры	Наши данные	[4]	[6]
$a$ , Å	7,1737(1)	7,18	7,1752(2)
$b$ , Å	6,6053(2)	6,59	6,6080(2)
$c$ , Å	12,8903(3)	12,93	12,8912(3)
$\beta$ , град.	117,140(1)	117,3	117,110(1)
$V$ , Å <sup>3</sup>	543,54(2)		544,07(2)

приведены в табл. 1. Видно, что наблюдается хорошее согласие их между собой.

Авторы работы [6] считают, что зависимость объёма элементарной ячейки соединений  $\text{RFeGe}_2\text{O}_7$  от ионного радиуса РЗЭ имеет линейный характер. При этом они объединили данные для обеих пространственных групп ( $P2_1/c$  и  $P2_1/m$ ) на одну прямую  $V = f(r^{3+})$ . По нашему мнению, эти результаты нужно представлять отдельно. Подтверждением этому служат данные, приведённые на рис. 2. В этом случае линейный характер имеют и зависимости  $a(b, c, V) = f(r^{3+})$ . Полученные результаты хорошо описываются линейными уравнениями

$$a = (5,47 \pm 0,08) + (1,51 \pm 0,07)r^{3+}, \quad (1)$$

$$b = (5,84 \pm 0,05) + (0,67 \pm 0,04)r^{3+}, \quad (2)$$

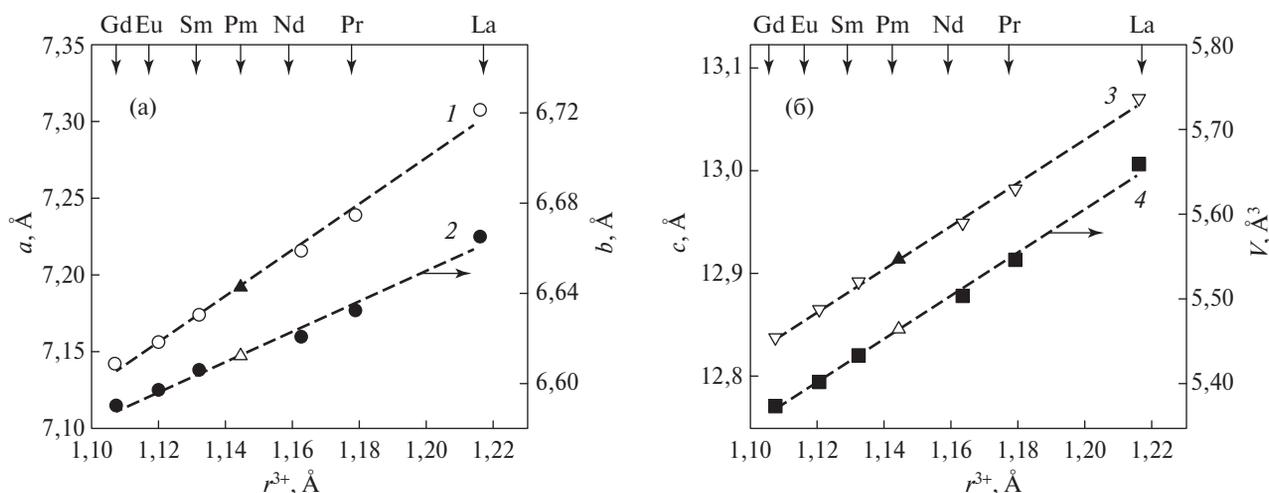
$$c = (10,52 \pm 0,06) + (2,09 \pm 0,05)r^{3+}, \quad (3)$$

$$V = (252,4 \pm 10,38) + (257,1 \pm 9,00)r^{3+}. \quad (4)$$

Коэффициенты уравнений (1)–(4) равны соответственно 0,9931; 0,9961; 0,9988 и 0,9976. Наличие зависимостей (1)–(4) позволяет оценить параметры элементарной ячейки для соединения  $\text{PmFeGe}_2\text{O}_7$ , которое к настоящему времени ещё не получено:  $a = 7,19$  Å,  $b = 6,61$  Å,  $c = 12,91$  Å,  $V = 546,5$  Å<sup>3</sup>.

При построении графиков, приведённых на рис. 2, использовались следующие значения параметров элементарных ячеек: La и Pr [5], Nd — получено нами (хорошо соответствуют результатам [5]), Sm, Eu, Gd — получено нами (хорошо соответствуют [4]). Значения радиусов РЗЭ заимствованы из работы [11].

На рис. 3 показано влияние температуры на теплоёмкость  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ . На зависимости  $C_p = f(T)$  нет экстремумов. Это позволяет допустить, что в ин-



**Рис. 2.** Зависимость параметров элементарной ячейки  $a$  (1),  $b$  (2),  $c$  (3),  $V$  (4) от ионного радиуса редкоземельных элементов цериевой подгруппы. Для  $\text{PmFeGe}_2\text{O}_7$  показаны расчётные значения.

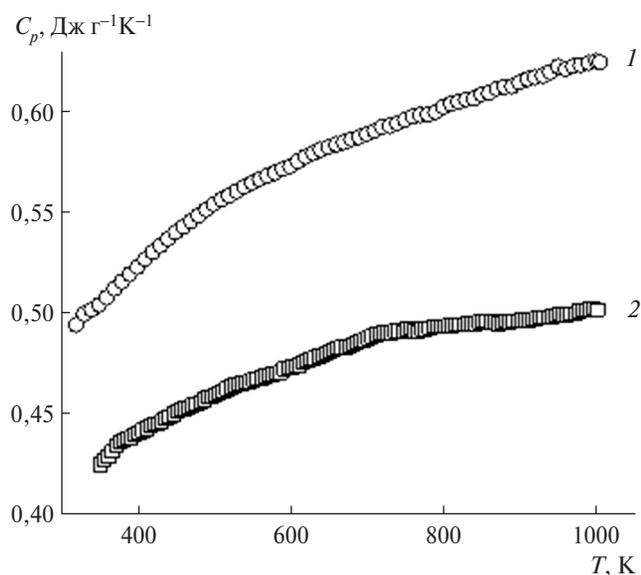


Рис. 3. Температурные зависимости удельной теплоёмкости  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  (1) и  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (2).

тервале температур 350–1000 К у  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  нет полиморфных превращений. По данным результатам получены температурные зависимости молярной теплоёмкости, которые могут быть описаны уравнением Майера—Келли

$$C_p = a + bT + T^{-2} = (252,2 \pm 0,48) + (41,91 \pm 0,50) \cdot 10^{-3}T - (41,38 \pm 0,39) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (5)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (5) равен 0,9998, а максимальное отклонение от сглаживающей кривой 0,31%.

На рис. 3 для сравнения приведены данные по теплоёмкости  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  [12]. Для того чтобы не учитывать различие в молярных массах соединений,

на этом рисунке приведены значения удельной теплоёмкости. Видно, что замещение части самария на железо приводит к увеличению теплоёмкости.

С использованием уравнения (5) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ . Эти результаты приведены в табл. 2.

Расчёт теплоёмкости  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  при 298 К методом Неймана—Коппа [13] даёт значение  $C_p$  на 2,1% меньше экспериментальной величины, рассчитанной по уравнению (5), в то время как инкрементный метод Кумока [14] — на 2,5% выше.

**Источник финансирования.** Работа выполнена при финансовой поддержке исследований в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2017–2019 гг. Проект 4.8083.2017/8.9 “Формирование банка данных термодинамических характеристик сложнооксидных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., Емельченко Г.А. Германыты редкоземельных элементов. М.: Наука, 1980. 152 с.
2. Cascales C., Fernandez-Diaz M.T., Monge M.A., Bucio L. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 1885–2003.
3. Juarez-Arellano E.A., Campa-Molina J., Ulloa-Godinez S., et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2005. V. 848. P. FF6.15.1–FF6.15.8.
4. Миль Б.Д., Казей З.А., Рейман С.И. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1987. Т. 28. № 4. С. 95–98.

Таблица 2. Термодинамические свойства  $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$

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)	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(350 \text{ К})$ , Дж/(моль·К)
350	233,0	—	—	—
400	243,1	11,91	31,81	2,02
450	250,5	24,26	60,89	6,97
500	256,5	36,95	87,61	13,71
550	261,5	49,90	112,3	21,57
600	265,8	63,09	135,2	30,10
650	269,6	76,47	156,7	39,02
700	273,0	90,04	176,8	48,14
750	276,2	103,8	195,7	57,36
800	279,2	117,6	213,6	66,57
850	282,0	131,7	230,6	75,73
900	284,8	145,9	246,9	84,79
950	287,4	160,2	262,3	93,73
1000	289,9	174,6	277,1	102,5

5. *Vucio L., Cascales C., Alonso J.A., Rasines I.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996. V. 8. P. 2641–2653.
6. *Дрокина Т.В., Петраковский Г.А., Великанов Д.А., Молокеев М.С.* // *ФТТ.* 2014. Т. 56. № 6. С. 1088–1092.
7. *Штин С.В., Лыкасов А.А.* // *Изв. вузов. Цв. металлургия.* 2013. № 5. С. 12–16.
8. *Becker U.W., Felsche J.* // *J. Less-Common Metals.* 1987. V. 128. P. 269–280.
9. *Денисова Л.Т., Изотов А.Д., Каргин Ю.Ф.* // *ДАН.* 2017. Т. 477. № 3. С. 313–315.
10. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73.
11. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr.* 1976. V. A32. P. 751–767.
12. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 2. С. 193–196.
13. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidysky D., et al.* // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 295. P. 27–46.
14. *Кумок В.Н.* В кн.: *Прямые и обратные задачи химической термодинамики.* Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.

## HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF $\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$ IN THE RANGE 350–1000 K

L. T. Denisova<sup>1</sup>, Corresponding Member of the RAS A. D. Izotov<sup>2</sup>, Y. F. Kargin<sup>3</sup>,  
L. A. Irtugo<sup>1</sup>, V. V. Beletskiy<sup>1</sup>, N. V. Belousova<sup>1</sup>, V. M. Denisov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Nonferrous Metals and Materials Science, Siberian Federal University,  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation*

<sup>3</sup>*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation*

Received April 19, 2019

$\text{SmFeGe}_2\text{O}_7$  germanate was obtained by solid-state reactions from stoichiometric mixtures of starting oxides with multistage firing within 1273–1473 K. The effect of temperature on the heat capacity of the compound was studied using differential scanning calorimetry. Based on the dependence  $C_p = f(T)$ , its thermodynamic properties are calculated.

**Keywords:** germanate samarium-iron, differential scanning calorimetry, solid-state reactions, high-temperature heat capacity, thermodynamic properties.