

УДК 546

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГЕРМАНАТОВ РЕД-
КОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$)**

Л.А. Иртюго, к.х.н., доцент кафедры физической и неорганической химии, Е.Ю. Сивкова, ЦМ18-22М, магистрант, 1 курс, Л.Г. Чумилина к.х.н., доцент кафедры физической и неорганической химии
Сибирский федеральный университет
г. Красноярск

Германаты редкоземельных элементов находят применение в металлургии, электронике, высокотемпературном материаловедении в связи с тем, что обладают такими свойствами как термическая устойчивость, ионная проводимость, ферромагнетизм и прочее [1,2].

Синтез германатов проводили методом твердофазных реакций. Перетертые и спрессованные стехиометрические смеси исходных оксидов (ос.ч) GeO_2 и Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) отжигали в диапазоне температур 1273 – 1473 К с промежуточными перетираниями через каждые 20 ч. Общее время синтеза составило 200 ч.

Фазовый состав полученных образцов подтверждали с помощью РФА. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры решетки полученных соединений

Соединение	Параметры решетки			Пр. группа	Лит. ссылка
	a, Å	b, Å	c, Å		
$\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	6.8541(1)	6.8541(1)	12.4634(2)	$\text{P4}_1\text{2}_1\text{2}$	Наст. раб. [3]
	6.855(2)	6.855(2)	12.471(3)	$\text{P4}_1\text{2}_1\text{2}$	
$\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	6.8269(1)	6.8269(1)	12.4289(2)	$\text{P4}_1\text{2}_1\text{2}$	Наст. раб. [4]
	6.828(5)	6.828(5)	12.43(1)	$\text{P4}_1\text{2}_1\text{2}$	
$\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	6.8068(1)	6.8068(1)	12.3812(2)	$\text{P4}_1\text{2}_1\text{2}$	Наст. раб. [5]
	6.8083(8)	6.8083(8)	12.3795(2)	$\text{P4}_1\text{2}_1\text{2}$	

Структуру полученных соединений исследовали методом КР-спектроскопии (Nicolet Almega XP (Thermo Scientific)). В качестве когерентного источника излучения использовали диодный лазер ($\lambda = 785$ нм). На рис. 1 приведены КР-спектры германатов гольмия и тербия.

В КР-спектрах германатов с одинаковой структурой ($\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$) наблюдаются схожие спектральные профили, при этом отмечается некоторое смещение соответствующих полос при замещении атома РЗЭ, что связано с изменением массы атома при замещении в структуре кристаллической решетки, а соответственно и изменением частоты колебаний.

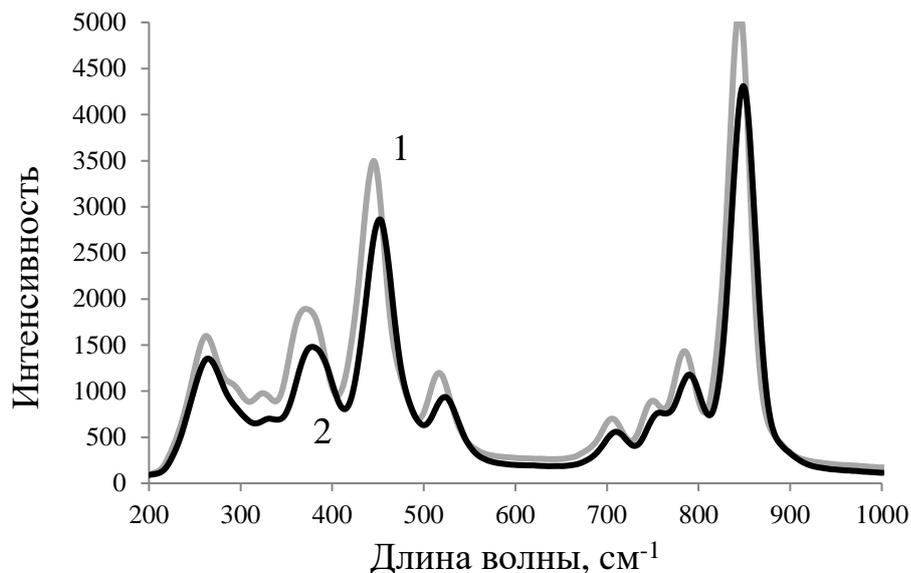


Рис.1. КР-спектры $Tb_2Ge_2O_7$ (1) и $Ho_2Ge_2O_7$ (2)

Теплоемкость германатов $Ln_2Ge_2O_7$ исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (STA 449 Jupiter (NETZSCH)). Эксперименты проводили в платиновых тиглях с крышкой, со скоростью нагрева 20 К/мин, в атмосфере воздуха со скоростью подачи 20 мл/мин. В качестве образца сравнения использовали синтетический сапфир $\alpha-Al_2O_3$. Полученные данные обрабатывали в программном пакете NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Результаты представлены на рис.2.

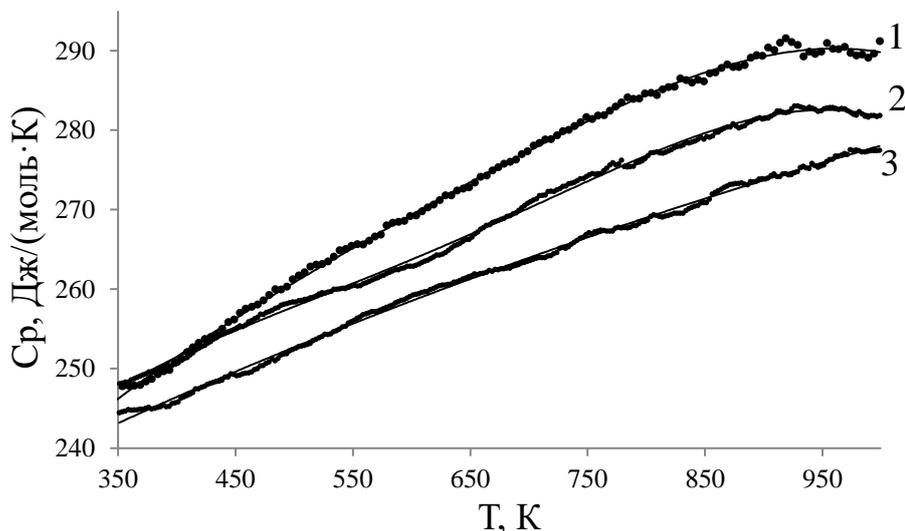


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости $Ho_2Ge_2O_7$ (1), $Tb_2Ge_2O_7$ (2) и $Dy_2Ge_2O_7$ (3)

В диапазоне температур 350-1000К теплоемкость $Tb_2Ge_2O_7$, $Dy_2Ge_2O_7$ и $Ho_2Ge_2O_7$ закономерно увеличивается без каких-либо аномалий. Экспериментальные данные теплоемкости описаны уравнениями:

$$C_p(\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7) = 183,2 + 0,0576 \cdot T - 2 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 6 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (1)$$

$$C_p(\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7) = 216,25 + 0,0923 \cdot T - 4 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 5 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (2)$$

$$C_p(\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7) = 219,23 + 0,0534 \cdot T + 1 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 8 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (3)$$

С использованием соотношений (1-3) по известным термодинамическим уравнениям рассчитали изменение энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(400\text{К})$ и энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(400\text{К})$. Полученные значения представлены в таблице 2.

Таблица 2. Термодинамические свойства германатов

T, К	C_p , Дж/(моль*К)	$H^\circ(T) - H^\circ(400 \text{ К})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(400 \text{ К})$, Дж/(моль*К)
Tb₂Ge₂O₇			
400	250,8	23,51	73,00
600	262,9	67,40	168,2
800	276,8	106,7	235,8
1000	282,4	138,5	287,1
Dy₂Ge₂O₇			
400	247,1	24,08	65,64
600	256,1	74,59	164,1
800	260,6	126,5	236,9
1000	260,3	179,2	294,4
Ho₂Ge₂O₇			
400	253,2	24,51	66,67
600	270,6	77,07	168,9
800	285,4	132,9	247,1
1000	290,4	191,0	310,5

Список литературы:

1. *Pampuch, R.* Role of ceramics in a self-sustaining environment / R. Pampuch, K. Haberko. – Faenza: Techna, 1997. – 206 p.
2. *Wachtman, J.B.* Mechanical properties of ceramics / J.B. Wachtman, W.R. Cannon, M.J. Matthewson. – Hoboken: Wiley, 2009. – 496 p.
3. *Becker, U.W.* Phases and Structural Relations of the Rare Earth Germanates $\text{Re}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, Re=La-Lu / U. W. Becker, J. Felsche. // J. Less-Common Met. – 2017. – V.128. – P. 269-280.
4. *Geller, S.* The crystal structure of terbium pyrogermanate $\text{Tb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ / S. Geller, J.M. Gaines. // Crystalline Materials. – 1987. – V. 180. – № 1-4. – P. 243–248.
5. *Morosan, E.* Structure and magnetic properties of the $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ pyrogermanate / E. Morosan, J.A. Huang. // Physical Review. – 2008. – V.77. – P.224–423.