

УДК 536.631:666.289

Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Er_5Ge_3 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Методом адиабатической калориметрии исследована теплоемкость Er_5Ge_3 в интервале 56.53—299.31 К. Рассчитаны значения основных термодинамических функций германида при низких температурах.

Уникальные электрофизические, химические и другие свойства германидов редкоземельных металлов (РЗМ), а также сплавов на их основе позволяют рассматривать их как перспективные материалы для различных областей техники [1]. Сведения о фазовых равновесиях в системах РЗМ—Ge, совместно с термодинамическими свойствами соединений составляют набор данных, необходимых для термодинамических расчетов реакций с участием германидов РЗМ, прогнозирования фазовых равновесий, установления закономерностей изменения термодинамических свойств и расчета этих характеристик для экспериментально неисследованных соединений. Термодинамические свойства соединений, образующихся в системах РЗМ—Ge, исследованы недостаточно. Особенно немногочисленны данные о температурных зависимостях термодинамических характеристик для широких областей температур.

Цель работы — экспериментальное исследование теплоемкости Er_5Ge_3 в области низких температур и расчет величин основных термодинамических функций германида. Низший германид эрбия является наиболее тугоплавким (конгруэнтно плавящимся при 2223 К) соединением в системе Er—Ge с областью гомогенности около 1 % ат. [2]. Стандартная энтальпия образования этого соединения, определенная методом высокотемпературной калориметрии, составляет -95.6 ± 2.0 кДж/г-ат [3]. Авторами [4—6] калориметрическим методом при 1973 К изучены энтальпии образования жидких сплавов Er—Ge в концентрационном интервале 0—45 % ат. Er. В работе [7] приведены величины термодинамических функций Er_5Ge_3 , при стандартных условиях $C_p(298.15 \text{ K}) = 26.19$ Дж/г-ат $^{-1}\text{K}^{-1}$, $S(298.15 \text{ K}) = 54.3$ Дж/г-ат $^{-1}\text{K}^{-1}$, $H(298.15 \text{ K}) - H(0 \text{ K}) = 6410$ Дж/г-ат $^{-1}$.

Образец для исследований был выплавлен из монокристаллического полупроводникового германия чистотой не хуже 99.99 % и металлического эрбия (99.98 %) в электродуговой печи в среде

аргона, очищенного плавлением титанового геттера. С целью обеспечения однородности образца и полноты реакции сплав трижды переворачивали и переплавляли на медной водоохлаждаемой подине. Состав шихты перед плавкой строго соответствовал стехиометрии Er_5Ge_3 в пределах точности взвешивания до 0.0001 г. С целью приведения сплава к равновесному состоянию он был помещен в контейнер из танталовой жести и отожджен в среде гелия при температуре 1300 °С в течение 50 ч. Фазовый состав определялся методом рентгеновского фазового анализа на установке ДРОН-3 с вращением образца в виде порошка и записью по точкам в персональный компьютер. Съемка проводилась фиксированным K_{α} -излучением меди при силе электрического тока на рентгеновской трубке 30 мА и отношении шаг сканирования/экспозиция в точке, равном 0.03°/5 с. Идентификация фаз сплава проведена путем сопоставления теоретических дифрактограмм, рассчитанных с помощью программ Powder Cell [8] и Poudgix [9] по кристаллографическим данным, приведенным в монографиях [10, 11] и оригинальной работе [2], посвященной строению диаграммы состояния системы Er—Ge. Результаты рентгенофазового анализа показали, что выплавленный сплав является однофазным, принадлежащим к структурному типу Mn_5Si_3 гексагональной сингонии с периодами кристаллической решетки $a=0.8351$, $c=0.6269$ нм.

Теплоемкость германида измерена адиабатическим методом с периодическим вводом тепла на низкотемпературной образцовой теплофизической установке (УНТО) [12]. Калибровка установки показала, что экспериментальные значения теплового эквивалента калориметра $A(T)$ описываются с погрешностью не более 0.20 % в интервалах 50—100, 100—200, 200—300 К соответствующими зависимостями (Дж·К $^{-1}$):

$$A(T) = 2.980 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1.550 - 3521 \cdot T^{-2}; \quad (1)$$

© Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, 2009

$$A(T) = 4.540 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5.302 - 16136 \cdot T^{-2}; \quad (2)$$

$$A(T) = -9.260 \cdot 10^{-4} \cdot T + 7.031 - 41270 \cdot T^{-2}. \quad (3)$$

Аттестация установки, проведенная по стандартному образцу термодинамических свойств (α -корунд), показала, что суммарная погрешность измерения теплоемкости на ней не превышает 0.4 % во всем температурном интервале. Экспериментальные значения теплоемкости Er_5Ge_3 , полученные на образце массой 19.4756 г, приведены в табл. 1. Данные табл. 1 были обработаны с помощью пакета специально созданных программ, позволяющих

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения теплоемкости (C_p^0 , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) Er_5Ge_3

T, К	C_p^0	T, К	C_p^0	T, К	C_p^0
56.53	138.93	149.75	196.48	251.63	206.99
61.18	148.41	158.22	197.11	256.34	207.22
69.88	162.33	167.37	199.32	261.09	207.35
80.75	172.34	176.92	200.80	268.47	207.66
86.72	177.61	186.35	201.85	275.83	208.08
95.08	181.83	196.21	203.44	282.07	208.48
103.06	184.57	206.51	203.96	286.03	208.83
110.48	187.73	216.73	204.91	289.31	208.91
118.84	189.63	228.33	205.54	292.77	209.06
127.00	191.52	232.56	205.59	296.23	209.28
133.82	193.42	239.15	205.97	299.31	209.64
141.41	195.00	246.64	206.28		

щих проводить сглаживание экспериментальных значений, экстраполяцию к 0 К температурной зависимости теплоемкости, расчет термодинамических функций [13]. Для расчета термодинамических функций германида экстраполяцию сглаженных величин теплоемкости к 0 К проводили с помощью модельного уравнения:

$$C_p^0(T) = \gamma T + D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + \sum_{i=0}^{n-1} E_i \left(\frac{\theta_{E_i}}{T}\right), \quad (4)$$

где γ — коэффициент электронной теплоемкости; $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ и $E_i\left(\frac{\theta_{E_i}}{T}\right)$ — теплоемкость по Дебаю и Эйнштейну соответственно; n — количество атомов

в формульном выражении вещества. Необходимо отметить, что при отсутствии данных по фоновому спектру соединения и с учетом наличия дополнительных вкладов в теплоемкость, кроме фононного и электронного, величины γ , θ_D и θ_{E_i} являются лишь подгоночными параметрами и не несут физического смысла. Минимизация отклонений сглаженных и рассчитанных по уравнению (4) значений теплоемкости Er_5Ge_3 достигнута при следующих параметрах: $\theta_{D_1} = 147$ К; $\theta_{E_1} = 122.4$ К; $\theta_{E_2} = 122.5$ К; $\theta_{E_3} = 122.6$ К; $\gamma = 21 \cdot 10^{-3}$ Дж·моль⁻¹·К⁻²; $n = 4$. Расчет термодинамических функций Er_5Ge_3 проведен на основе уравнения (4) и соотношений:

$$H^0(T) - H^0(0 \text{ К}) = \int_0^T C_p^0 dT; \quad (5)$$

$$S^0(T) = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT; \quad (6)$$

$$\Phi^0(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(0 \text{ К})}{T}. \quad (7)$$

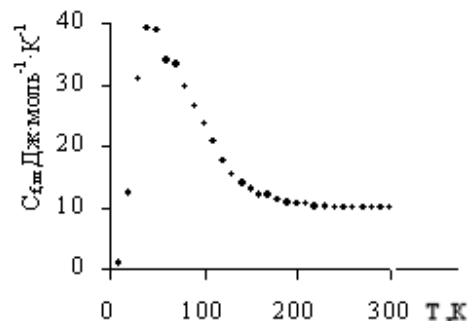
В табл. 2 приведены сглаженные, рассчитанные по уравнению (4) значения теплоемкости, а также найденные на основании термодинамических соотношений (5)—(7) величины энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса германида при фиксированных температурах. Среднее относительное отклонение сглаженной кривой теплоемкости (табл. 2) от экспериментальных данных (табл. 1) составило 0.07 %. Следует отметить, что найденные нами и в работе [7] стандартные величины теплоемкости и энтальпии Er_5Ge_3 согласуются в пределах 0.5 и 2 % соответственно, а величина стандартной энтропии, рассчитанная в [7], на 36.1 кДж·моль⁻¹·К⁻¹ выше, что объясняется учетом в [7] магнитного вклада в энтропию, связанного с магнитным разупорядочением Er_5Ge_3 при 35 К. Сравнение теплоемкости Er_5Ge_3 и изоструктурных ему германидов La_5Ge_3 [14], Lu_5Ge_3 [15] показывает, что во всей низкотемпературной области величин C_p^0 у германида эрбия выше. Такое различие в величинах теплоемкостей изоструктурных германидов можно объяснить наличием у Er_5Ge_3 дополнительного вклада в теплоемкость, обусловленного эффектом Штарка. Уменьшение объема элементарной ячейки и коэффициента электронной теплоемкости, а также увеличение температур Дебая [7] в ряду изоструктурных герма-

Т а б л и ц а 2

Теплоемкость, энтропия, приведенная энергия Гиббса ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) и энтальпия Er_5Ge_3 при низких температурах ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$)

T, K	C_p^o , сглаж.	C_p^o , расчет.	S^o	Φ^o	$H^o(T) - H^o(0 \text{ K})$
10	—	1.7	0.8	0.3	5
20	—	21.6	6.3	1.5	94
30	—	63.7	22.8	5.6	516
40	—	101.5	46.5	12.8	1351
50	—	128.5	72.3	22.1	2509
60	146.00	147.1	97.4	32.6	3893
70	161.85	160.0	121.1	43.5	5432
80	171.92	167.3	143.1	54.6	7080
90	179.16	176.1	163.5	65.6	8809
100	183.85	181.3	182.3	76.4	10598
110	187.45	185.4	199.8	86.8	12432
120	190.27	188.7	216.1	96.9	14303
130	192.68	191.3	231.3	106.7	16204
140	194.81	193.6	245.6	116.1	19129
150	196.67	195.5	259.0	125.2	20074
160	198.35	197.1	271.7	133.9	22038
170	199.98	198.6	283.7	141.4	24016
180	201.38	199.8	295.0	150.6	26008
190	202.58	201.0	305.8	158.4	28012
200	203.60	202.0	316.2	166.1	30027
210	204.41	203.0	326.1	173.5	32052
220	205.07	203.9	335.6	180.6	34087
230	205.64	204.7	344.6	187.6	36130
240	206.14	205.5	353.4	194.3	38181
250	206.67	206.2	361.8	200.8	40240
260	207.17	206.9	369.9	207.2	42035
270	207.70	207.6	377.7	213.3	44378
280	208.28	208.3	385.3	219.3	46456
290	208.94	208.9	392.6	225.2	48543
298.15	209.50	209.4	398.4 ± 3.2	229.8 ± 3.5	50248 ± 252

нидов от La_5Ge_3 до Lu_5Ge_3 позволяет представить изобарную теплоемкость Er_5Ge_3 в парамагнитной области как сумму регулярной части (фонный и электронный вклады) и вклада по Шоттки, обусловленного термическим возбуждением $4f$ -электронов на более высокие энергетические уровни, возникающие вследствие расщепления



Вклад в теплоемкость по Шоттки.

основных состояний ионов Er^{3+} электрическим полем кристалла. Регулярную часть Er_5Ge_3 находили как половину суммы изобарных теплоемкостей La_5Ge_3 [14] и Lu_5Ge_3 [15], взятых пропорционально в зависимости от положения Er в ряду La—Lu. Вклад в теплоемкость по Шоттки (рисунок), обусловленный эффектом Штарка, для Er_5Ge_3 найден как разность между соответствующими величинами его изобарной теплоемкости (табл. 2) и регулярной ее части (ниже 60 К взяты расчетные значения теплоемкости). Из рисунка видно, что максимум этой составляющей находится в интервале 40—50 К, что указывает на незначительные энергетические параметры расщепления основного состояния иона Er^{3+} электрическим полем кристалла.

РЕЗЮМЕ. Методом адиабатичної калориметрії досліджено теплоємність Er_5Ge_3 в інтервалі температур 56.53—299.31 К. Розраховано значення основних термодинамічних функцій германіду при низьких температурах.

SUMMARY. By adiabatic calorimetry method the heat capacity of Er_5Ge_3 in temperature range 56.53—299.31 K were investigated. The values of thermodynamic functions of germanide at low temperatures were calculated.

1. Самсонов Г.В., Бондарев В.Н. Германиды. -М.: Металлургия, 1968.
2. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И., Марценюк П.С. // Порошк. металлургия. -1989. -№ 7. -С. 41—46.
3. Meschel S.V., Kleppa O.J. // J. Chim. Phys. -1997. -94. -Р. 928—938.
4. Николаенко И.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1981.
5. Баталин Г.Н., Белобородова Е.А., Николаенко И.В. // Науч. сообщ. IV Всесоюз. конф. по строению

-
- и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. II. -Свердловск, 1980. -С. 449—452.
6. *Николаенко В.Н., Баталін Г.І., Белобородова О.А.* // Доп. АН УССР. Сер. Б. -1980. -№ 12. -С. 50—54.
 7. *Сафонов В.М.* Авторефер. дис. ... канд. физ.-мат. наук. -Свердловск, 1984.
 8. *Kraus W., Nolze G.* // J. Appl. Cryst. -1996. -№ 29. -Р. 301—303.
 9. *Lauquier J., Vochu B.* LMGP – Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, ENSP. -Laboratoire des Materiaux etdu Genic Physique, BP46. 38042 Saint Martin d'Hures, France. www : http : // and http : // www.cep14.ac.uk/tutorial/lmgp/.
 10. *Гладышевский Е.И.* Кристаллохимия силицидов и германидов. -М.: Металлургия, 1971.
 11. *Гладышевский Е.И., Бодак О.И.* Кристаллохимия интерметаллических соединений редкоземельных металлов. -Львов: Вищ. шк., 1982.
 12. *Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В., Моисеев Н.В.* // Журн. физ. химии. -1996. -70, № 7. -С. 1185—1189.
 13. *Болгар А.С., Крикля А.И., Суодис А.П., Блиндер А.В.* // Там же. -1998. -72, № 4. -С. 439—443.
 14. *Болгар А.С., Блиндер А.В., Горбачук Н.П.* // Журн. физ. химии. -1997. -71, № 4. -С. 583—586.
 15. *Горбачук Н.П., Болгар А.С.* // Порошк. металлургия. -2001, № 9/10. -С. 81—85.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
НАН Украины, Киев

Поступила 25.12.2008