

М.П. Горбачук

Термодинамічні характеристики моногерманідів рідкісноземельних металів при високих температурах

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижанівського, 3, м.
Київ-142, 03142, Україна, E-mail: bas@ipms.kiev.ua*

Запропонована методика розрахунку теплоємності та ентальпії плавлення моногерманідів рідкісноземельних металів. Наведені рівняння температурних залежностей теплоємності та розраховані величини ентальпії і ентропії плавлення для германідів CeGe, NdGe, PmGe, SmGe, TbGe, TmGe.

Ключові слова: германід, ентальпія, теплоємність, ентропія.

Стаття постуила до редакції 30.08.2010; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

Завдяки комплексу фізико-хімічних властивостей сполуки рідкісноземельних металів (РЗМ) з германієм розглядаються як перспективні матеріали для використання в металургії, хімічній промисловості, оптичній техніці, мікроелектроніці і т.д. [1, 2]. Реалізація можливостей цих речовин, обґрунтований вибір сплава з необхідними характеристиками потребують знання природи фізико-хімічної взаємодії компонентів в широких областях температур і концентрацій, характеру поведінки в експлуатаційних умовах. Термодинамічні властивості речовини як фундаментальні властивості, що відображають природу хімічного зв'язку, разом з даними фазових рівноваг дозволяють не тільки здійснювати оцінки і можливості високотемпературних реакцій з участю цих речовин на основі розрахунку результуючого впливу зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу, але і прогнозувати фазові діаграми та термодинамічні властивості експериментально недосліджених систем і сполук, відповідно. Експериментальне визначення термодинамічних характеристик сполук в широких температурних інтервалах являє собою дуже трудомістке завдання. Тому в цій роботі на основі раніше отриманих закономірностей зміни термодинамічних властивостей для ряду моногерманідів РЗМ розраховано ці характеристики для експериментально невивчених сполук.

I. Характеристика сполук

Моногерманіди РЗМ – є найбільш тугоплавкими

сполуками в відповідних системах РЗМ – Ge. Вони утворюються за перитектичною реакцією. В ізоформульному ряду германідів зі стехіометрією LnGe (Ln – лантаноїд) відбувається зміна структурного типу: при збільшенні відношення r_{Ge}/r_{Ln} (r_{Ge} , r_{Ln} – атомні радіуси германію і лантаноїду) здійснюється перехід FeB → CrB. В процесі цього переходу трьохвимірний каркас, складений з валентних зв'язків типу Ge – Ge, перебудовується в систему плоских смуг з трикутними комірками [3]. При цьому відбувається зниження жорсткості підґратки, що утворена атомами германію. За даними [4], структурний тип FeB існує при співвідношенні атомних радіусів $r_{Ge}/r_{Ln} = 0,730 - 0,751$, а CrB – при співвідношенні $0,749 - 0,835$. Структуру типу FeB мають моногерманіди від La до Pr, а типу CrB – від Pr до Tm. Після моногерманіду TmGe настає розрив ізоформульного ряду. Моногерманіди РЗМ при температурах вище кімнатних – парамагнетики та характеризуються подібністю фізико-хімічних властивостей [1, 2, 4].

II. Методика та результати досліджень

Ентальпії моногерманідів LnGe (Ln = La, Pr, Gd, Dy, Ho, Er) виміряні нами вперше методом змішування від кімнатних температур до температур плавлення і вище [5 - 10]. Апроксимацію експериментальних даних в інтервалі температур $298,15 - T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавлення) здійснювали рівнянням Майєра – Келлі:

$$H^0(T) - H^0(298,15K) = AT^2 + BT + CT^{-1} + D \quad (1)$$

а рідкої фази – лінійною залежністю:

Таблиця 1

Коефіцієнти температурних залежностей ентальпії (Дж·моль⁻¹) і теплоємності (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) моногерманідів РЗМ

Германід	A·10 ³	B	C	-D	a	-b
LaGe	3,180	51,98	241016	16590	86,01	25642
PrGe	9,051	47,29	85719	15191	104,21	31070
GdGe	5,774	45,87	34755	14305	87,67	26139
DyGe	8,829	48,33	416342	16591	96,09	28650
HoGe	8,474	47,13	226747	15565	88,91	26507
ErGe	8,612	46,62	201911	15341	88,48	26381

$$H^0(T) - H^0(298,15K) = aT + b \quad (2)$$

Температурні залежності теплоємності моногерманідів в інтервалі температур 298,15 – T_{пл.} отримані шляхом диференціювання (1) за температурою:

$$C_p(T) = 2AT + B - CT^{-2} \quad (3)$$

Коефіцієнти рівнянь (1 - 3) наведені в табл. 1. Температури плавлення визначені нами як середнє двох температур, що відповідають останній експериментальній точці твердої фази і першій точці твердо – рідкої або рідкої фази. Похибка їх визначення включає в себе і похибку вимірювання їх оптичним пірометром (0,8 %). Величини ентальпії плавлення отримано як різницю ентальпій, розрахованих за рівняннями (1) і (2), при температурі плавлення.

III. Теплоємність моногерманідів РЗМ

Монотонний характер росту теплоємностей шести досліджених моногерманідів дозволяє подати їх ізобарну теплоємність як суму основних внесків:

$$C_p(T) = C_{ph} + C_a + C_e + C_{f,m} \quad (4)$$

де C_{ph} – фононного в гармонійному наближенні, C_a – ангармонійного, C_e – електронного, C_{f,m} – складової за Шоткі. Для LaGe і GdGe внесок в теплоємність за Шоткі відсутній і їх теплоємність визначається першими трьома членами рівняння (4). Для інших германідів характерна наявність складової теплоємності за Шоткі, обумовленої термічним збудженням 4-f електронів металу на вищі енергетичні рівні, які виникають в результаті розщеплення атомних термів спіні – орбітальною взаємодією, що приводить до появи мультиплетної структури цих термів [11]. В дійсності реальна енергетична схема іонів РЗМ ускладнюється тим, що кожен мультиплетний рівень розщеплюється на групу близькорозташованих станів під впливом електричного поля кристалу (ефект Штарка). Характер і величина розщеплення залежить від природи рівня і симетрії кристалічного поля, в якому знаходиться іон РЗМ. Штарківське розщеплення рівнів значно менше мультиплетного в зв'язку зі слабкою збуджуючою дією електричного поля кристалу на глибокорозташовану 4f – оболонку. Тому зміщення «центра ваги» мультиплетного рівня

даного іона РЗМ при переході від одного кристалу до іншого незначне (не більше 100 см⁻¹). Таким чином, мультиплетна структура термів тривалентних іонів РЗМ мало залежить від тієї кристалічної основи, в якій вони знаходяться, і в розрахунках може прийматися такою ж, як і для вільних іонів при відсутності результатів експериментальних досліджень оптичних властивостей конкретних речовин. Температурні залежності мультиплетної компоненти C_{f,m} для тривалентних іонів РЗМ розраховані в [12]. При зниженні температури, коли переходи між мультиплетними рівнями не реалізуються, штарківська структура основного стану призводить до появи додаткового вкладу C_{f,m}, зумовленого переходами між її компонентами. Для іонів La³⁺, Gd³⁺, Lu³⁺ цей внесок відсутній, оскільки основний стан їх – синглет і не розщеплюється енергетичним полем кристалу. Проведені в [12] оцінки показують, що внесок в теплоємність пов'язаний з ефектом Штарка (C_{f,m}) досягає максимальних значень в області температур 0 – 300 К та стає дуже малим при температурах 1000 К і вище. Інша компонента, обумовлена переходами на більш високі мультиплетні рівні (C_{f,m}) є переважаючою в області середніх і високих температур. Таким чином, з урахуванням подібності зміни фізико – хімічних характеристик [1 – 4], що визначають перші три доданки рівняння (4), ізобарна теплоємність інших германідів в області середніх і високих температур може бути оцінена як сума регулярної частини і відповідного внеску за Шоткі (C_{f,m}), обумовленого мультиплетною структурою термів тривалентних іонів РЗМ. Для розрахунку теплоємності експериментально недосліджених моногерманідів церієвої та ітрієвої підгрупи використано рівняння:

$$C_p(T) = C_p(I) \cdot \frac{7-n}{7} + C_p(II) \cdot \frac{n}{7} + C_{f,m} \quad (5)$$

де C_p(I), C_p(II) – відповідно теплоємності моногерманідів лантану, гадолінію та гадолінію, лютецію; n = 0 – 7 – порядковий номер РЗМ від La до Gd і від Gd до Lu; C_{f,m} – величина мультиплетної компоненти теплоємності за Шоткі. Величини теплоємності моногерманідів лантану та гадолінію знаходилась за рівнянням (3), а значення C_{f,m} позичені з [12]. Сполуки LuGe не існує, а для розрахунку теплоємностей моногерманідів ітрієвої підгрупи за рівнянням (5) потрібні значення C_p для цього складу. Гіпотетичне рівняння температурної

Таблиця 2

Експериментальні та розранкові значення теплоємності (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) PrGe і HoGe

T, K	PrGe			HoGe		
	експ.	розн. за (5)	δ, %	експ.	розн. за (5)	δ, %
300	51,77	50,60	-2,2	49,69	49,33	-0,7
400	53,99	52,49	-2,8	52,49	51,50	-1,9
500	56,00	54,22	-3,2	54,69	53,12	-2,9
600	57,91	56,00	-3,3	56,67	54,51	-3,8
700	59,78	57,81	-3,3	58,63	55,82	-4,8
800	61,63	59,59	-3,3	60,33	57,09	-5,4
900	63,47	61,31	-3,4	62,10	58,38	-6,0
1000	65,30	62,95	-3,6	63,85	59,68	-6,5
1100	67,13	64,51	-3,9	65,58	61,02	-6,9
1200	68,95	65,98	-4,3	67,31	62,39	-7,3
1300	70,77	67,35	-4,8	69,03	63,78	-7,7
1400	72,59	68,74	-6,4	70,74	65,20	-7,8
1500	74,40	69,82	-6,2	72,45	66,63	-8,0
1600	76,22	70,92	-6,9	74,16	68,08	-8,2

залежності теплоємності LuGe було отримано на основі даних з теплоємності германідів Lu₅Ge₃ [13] і LuGe_{1,5} [14]. Значення теплоємності LuGe знаходили за допомогою лінійних рівнянь з ізотерм грам-мольної теплоємності германідів лютецію, а коефіцієнти залежності C_p(T) розраховувались методом найменших квадратів. Таким чином була знайдена гіпотетична залежність теплоємності LuGe (C_p(T) = 10,834·10⁻³ T + 51,70 – 460674 T⁻²).

Для перевірки вірогідності рівняння (5) для оцінки теплоємності експериментально недосліджених моногерманідів було здійснено обчислення C_p за рівнянням (5) для моногерманідів празеодиму, диспрозію, гольмію та ербію і проведено порівняння з літературними даними [6, 8 – 10]. Розраховані за запропонованим нами рівнянням (5) і рівнянням (3) значення теплоємності германідів PrGe і HoGe (для прикладу) наведені в табл. 2. З таблиці видно, що максимальне відхилення розрахованих від експериментальних величин теплоємності складає 6,9 % (PrGe) і 8,2 % (HoGe). Для моногерманідів DyGe і ErGe ця різниця не перевищує 8,8 і 8,7 %, відповідно. Основна причина такого відхилення, за нашою думкою, може бути пояснена неухваленням в розрахунках компоненти складової теплоємності за Шоткі, обумовленої ефектом Штарка. Розрахунок цієї складової не є можливим в зв'язку з відсутністю даних по величинам і схемі розщеплення

енергетичних рівнів іонів РЗМ електричним полем кристалу. Однак, з урахуванням того, що похибка визначення теплоємності за даними з ентальпії складає біля 5%, запропонований спосіб її розрахунку можна вважати цілком прийнятним для оцінки високотемпературної теплоємності експериментально недосліджених германідів LnGe. За рівнянням (5) проведено розрахунок теплоємності моногерманідів інших РЗМ. Отримані дані в інтервалі температур 298,15 К – T_{пл.} подані у вигляді рівняння:

$$C_p(T) = AT + B + CT^{-2} \quad (6)$$

Коефіцієнти в (6) розраховані методом найменших квадратів і наведені в табл. 3. Середнє відхилення розрахованих за рівнянням (5) величин теплоємності від апроксимованих за рівнянням (6) склало (%): 0,9 (CeGe); 0,7 (NdGe); 0,3 (PmGe); 0,5 (SmGe); 0,7 (TbGe); 0,3 (TmGe). В таблиці не наведені коефіцієнти температурних залежностей теплоємності EuGe в зв'язку з суттєвими відмінностями фізичних і металохімічних властивостей Європію від інших рідкісноземельних металів.

IV. Ентальпії плавлення моногерманідів РЗМ

З наявних в літературі даних видно, що температури плавлення моногерманідів церієвої підгрупи близькі між собою. Моногерманіди GdGe і TbGe мають найвищі температури плавлення. В межах ітрієвої підгрупи спостерігається поступове зменшення T_{пл.} від германіду TbGe до TmGe. Величини ентальпій плавлення, визначені нами експериментально, зростає у германідів зі структурою FeB від LaGe до PrGe, і поступово зменшується від PrGe до ErGe, що належать до структурного типу CrB (табл. 4.). Очевидно, зв'язки різноіменних атомів в германідах зі структурою FeB більш енергетично

Таблиця 3

Коефіцієнти температурних залежностей теплоємності (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) моногерманідів РЗМ

Германід	A·10 ³	B	-C
CeGe	8,703	53,57	609492
NdGe	11,760	52,06	584957
PmGe	15,741	48,63	326494
SmGe	11,385	55,31	772613
TbGe	16,152	46,07	241515
TmGe	12,525	48,65	225766

Таблиця 4
Температури (К), ентальпії (кДж·моль⁻¹) та ентропії (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) плавлення монгерманідів РЗМ

Германід	T _{пл.}	ΔH _{пл.}	ΔS _{пл.}
LaGe	1709±37 [5] 1643 [15]	39,7±2,3	23,2±1,3
CeGe	1706 [16]	47,0	27,5
PrGe	1689±40 [6] 1673 [17]	54,4±2,8	32,2±1,7
NdGe	1670 [18]	52,6	31,5
PmGe	1673 [4]	50,8	30,4
SmGe	1673 [19]	49,1	29,3
GdGe	1841±35 [7] 1843 [20]	45,5±2,8	24,7±1,5
TbGe	1853 [21]	45,4	24,5
DyGe	1811±30 [8] 1803 [22]	45,3±3,4	25,0±1,9
HoGe	1765±35 [9] 1748 [23]	36,3±2,9	20,5±1,6
ErGe	1716±30 [10] 1724 [24]	35,4±3,0	20,6±1,7
TmGe	1606 [25]	33,0*	20,5*

рівноцінні, порівняно з тими які мають структуру

CrV. Підтвердженням цьому є розраховані нами величини стрибка теплоємності в процесі плавлення моногерманіду [5 – 10] (%): 37 (LaGe), 34 (PrGe), 31 (GdGe), 20 (DyGe), 16 (HoGe), 16 (ErGe), що є доказом меншої зміни структури ближнього порядку в напрямку від LaGe до TmGe, яка визначає теплоємність розплавів. Для оцінки ентальпій плавлення моногерманідів РЗМ, ентальпії яких для твердої і рідкої фаз експериментально не визначені, використано значення ентальпій плавлення моногерманідів LaGe, PrGe, GdGe, DyGe. Ентальпія плавлення германіду розрахована як пів-сума взятих в пропорційному співвідношенні ентальпій плавлення найближчих сусідів в ряду LnGe, для яких ця величина експериментально визначена (табл. 4.). Ентропії плавлення визначені на основі розрахованих ентальпій плавлення і наведених в табл.4 температур плавлення.

Висновки

На основі експериментально визначених температурних залежностей теплоємності та ентальпії плавлення шести моногерманідів РЗМ проведено аналіз складових теплоємності моногерманідів.

Отримано рівняння для оцінки теплоємності в інтервалі температур 298,15 К – T_{пл.} і обчислені ентальпії та ентропії плавлення для шести моногерманідів рідкісноземельних металів.

Горбачук М.П. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] Г.В. Самсонов, В.Н. Бондарев. *Германиды*. Металлургия, М. 220 с. (1966).
- [2] Б.М. Рудь, Т.Г. Куценюк, Ю.Б. Падерно. Физические свойства германидов редкоземельных металлов // *Порошковая металлургия* (4), сс. 34-37 (1969).
- [3] Ю.И. Буянов. Кристаллографический механизм перехода от структуры типа алмаза к структурам типа α – ThSi₂ и AlB₂ // *Фазовые равновесия, стабильность фаз и метастабильные состояния в металлических системах*. Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, Киев. сс.133-143 (1993).
- [4] Ю.И. Буянов, Т.Я. Великанова, П.С. Марценюк, Р.И. Полоцкая, В.Р. Сидорко. *Фазовые равновесия и термодинамика образования фаз в двойных системах редкоземельных металлов с германием*. Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, Киев. 98 с. (1998) – Препр. 98-2.
- [5] Н.П. Горбачук, А.С. Болгар, А.В. Блиндер, О.В. Боецкая. Энтальпии германидов лантана при температурах 300-2012 К // *Порошковая металлургия*, 5(6), сс. 70-74 (1998).
- [6] Н.П. Горбачук, А.С. Болгар. Термодинамические свойства германидов празеодима при 55 – 1940 К // *Порошковая металлургия*, 5(6), сс. 54-60 (2000).
- [7] Н.П. Горбачук, А.С. Болгар. Термодинамические свойства германидов гадолиния при температурах 298,15 – 2155 К // *Порошковая металлургия*, 9(10), сс. 41-44 (1999).
- [8] Н.П. Горбачук, А.С. Болгар. Исследование энтальпии и расчет термодинамических функций Dy₅Ge₃, DyGe, DyGe₂ при температурах 298,15 – 2217 К // *Порошковая металлургия*, 5(6), сс. 73-78 (2001).
- [9] Н.П. Горбачук, В.Р. Сидорко, С.Н. Кириенко, И.М. Обушенко. Термодинамические свойства моногерманита гольмия // *Порошковая металлургия*, 7(8), сс. 95-101 (2008).
- [10] Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, С.В. Тищенко. Теплоемкость и энтальпия ErGe // *II Международная конференция «Материаловедение тугоплавких соединений»*, Киев, 18-20 мая, с. 28 (2010).
- [11] М.А. Ельяшевич. *Спектры редких земель*. УНТТЛ, М.456 с. (1953).
- [12] Крикля А.И. *Термодинамические свойства сульфидов РЗМ цериевой подгруппы*. Дис. ... канд.хим.наук. К. 197с. (1986).

- [13] Н.П. Горбачук, А.С. Болгар. Теплоемкость и энтальпия Lu_5Ge_3 при температурах 55 – 2355 К // *Порошковая металлургия*, **9**(10), сс. 81-85 (2001).
- [14] Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко. Термодинамические свойства $\text{LuGe}_{1.5}$ в интервале температур 54,95 – 1791 К // *Порошковая металлургия*, **7**(8), сс. 76-81 (2007).
- [15] В.М. Єременко, Зионг Куок Ши, Ю.І. Буянов, А.М. Харкова. Діаграма фазових рівноваг системи лантан – германій // *Доп. АН УРСР. Сер. Б.*, (9), сс.819-823 (1972).
- [16] В.М. Єременко, Зионг Куок Ши, Ю.І. Буянов, А.М. Харкова. Діаграма станів системи церій – германій // *Доп. АН УРСР. Сер. Б.*, (12), сс. 1080-1084 (1972).
- [17] В.Н. Єременко, Зионг Куок Ши, Ю.І. Буянов, А.М. Харкова. Диаграмма состояния системы Pr – Ge // *Изв. АН ССР. Неорган. материалы*, **11**(1), сс. 160-162 (1975).
- [18] В.Н. Єременко, В.Г. Баталін, Ю.І. Буянов. Диаграмма состояния системы Nd – Ge // *Изв. АН ССР. Неорган. материалы*, **10**(8), сс. 1384-1388 (1974).
- [19] В.Н.Єременко, В.Г. Баталін, Ю.І. Буянов. Діаграма станів системи самарій – германій // *Доп. АН УРСР. Сер.Б.*,(5), сс. 413-416 (1977).
- [20] В.Н. Єременко, В.Г. Баталін, Ю.І. Буянов, И.М. Обушенко. Диаграмма состояния системы гадолиний – германій // *Порошковая металлургия*, (2), сс. 40-45 (1980).
- [21] В.Н. Єременко, К.А. Мелешевич, Ю.І. Буянов, П.С. Марценюк. Диаграмма состояния системы тербий – германій // *Укр. хим. журн.*, **54** (10), сс. 1019-1023 (1988).
- [22] В.Н. Єременко, В.Г. Баталін, Ю.І. Буянов, І.М. Обушенко. Діаграма стану системи диспрозій – германій // *Доп. АН УРСР. Сер.Б.*,(6), сс. 516-521 (1977).
- [23] В.Н. Єременко, І.М. Обушенко, Ю.І. Буянов. Діаграма стану системи гольмій – германій // *Доп. АН УРСР. Сер.А.*,(7), сс. 87-91 (1980).
- [24] В.Н. Єременко, И.М. Обушенко. Диаграмма состояния системы эрбий – германій // *Изв. АН ССР. Цвет. металлургия*, (3), сс. 59-62 (1981).
- [25] В.Н. Єременко, К.А. Мелешевич, Ю.І. Буянов, П.С. Марценюк. Строение сплавов и диаграмма состояния системы тулий – германій // *Порошковая металлургия*, (7), сс. 41-46 (1989).

N.P. Gorbachuk

Thermodynamic Characteristics of The Rare – Earth Metals Monogermanides at High Temperatures

*I.N. Frantzevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Science of Ukraine,
3 Krzhizhanovsky str, 03142, Kyiv, E-mail: bas@ipms.kiev.ua*

A procedure of the heat capacity and enthalpies of melting estimation of REM monogermanides is suggested. The temperature dependences of heat capacity and enthalpies, entropies of melting for the germanides CeGe, NdGe, PmGe, SmGe, TbGe, TmGe were obtained.

Key words: germanide, enthalpy, heat capacity, entropy.