

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

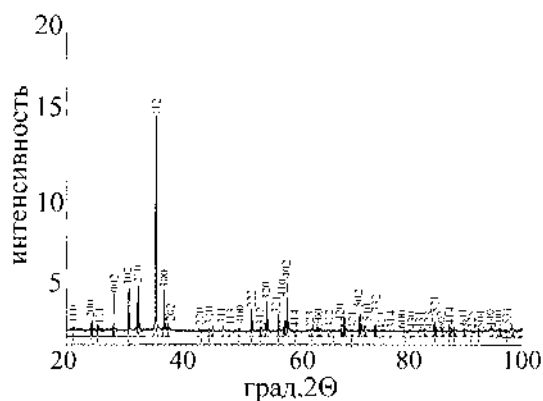
ТЕПЛОЕМКОСТЬ Ho_5Ge_3 ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Впервые методом адиабатической калориметрии исследована теплоемкость Ho_5Ge_3 в интервале 51.53—300.04 К. Рассчитаны значения основных термодинамических функций германида при низких температурах.

Комплекс уникальных электрофизических, химических и других свойств германидов редкоземельных металлов (РЗМ), а также содержащих их сплавов является основой для создания новых материалов, перспективных для применения в различных областях промышленности. 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. Из 17 возможных систем РЗМ—Ge к настоящему времени экспериментально построены диаграммы состояния для 16 [1] и спрогнозирована для системы Pm—Ge [2]. Термодинамические свойства соединений, образующихся в системах РЗМ—Ge, исследованы недостаточно. Особенно немногочисленны данные о температурных зависимостях термодинамических характеристик для широких областей температур.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование теплоемкости Ho_5Ge_3 в области низких температур и расчет величин основных термодинамических функций германида. Низший германид гольмия является наиболее тугоплавким, конгруэнтно плавящимся при 2223 К соединением [3] с областью гомогенности около 1 % ат. Стандартная энтальпия образования этого соединения, определенная методом высокотемпературной калориметрии, составляет -91.8 ± 1.7 кДж/г-ат [4]. Оцененная по модели Миеды $\Delta_f H^\circ$ эта величина менее экзотермична и равна -74 кДж/г-ат [5]. Авторами работ [6, 7] калориметрическим методом при 1973 К изучены энтальпии образования жидких сплавов Ho—Ge в концентрационном интервале 0—50 % ат. Ho. На основании этих данных в рамках теории “окруженного атома” рассчитана энтальпия смешения во всей концентрационной области [7]. Другие сведения о термодинамических свойствах соединений в системе Ho—Ge в литературе отсутствуют.

Образец для исследований был выплавлен из монокристаллического полупроводникового германия чистотой не менее 99.99 % и металлического гольмия (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 Ho_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 отожжен в среде гелия при температуре 1100 °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. Съёмка проводилась фиксированным K_α -излучением меди при силе электрического тока на рентгеновской трубке 30 мА и отношении шаг сканирования / экспозиция в точке, равном $0.03^\circ / 5$ с. Идентификация фаз сплава проведена путем сопоставления теоретических дифрактограмм, рассчитанных с помощью программ Powder Cell [8] и Poudrix [9] по кристаллографическим данным, приведенным в монографиях [10, 11] и оригинальной работе [3], посвященной строению диаграммы состояния системы Ho—Ge. Как видно из рис. 1, выплавлен-

Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма Ho_5Ge_3 .

ный сплав является однофазным, принадлежащим к структурному типу Mn_5Si_3 гексагональной сингонии с периодами кристаллической решетки $a = 0.8418$, $c = 0.6381$ нм.

Теплоемкость германида измерена адиабатическим методом с периодическим вводом тепла на низкотемпературной образцовой теплофизической установке (УНТО) [12]. С целью уменьшения времени на установление теплового равновесия калориметр установки объемом 10 см^3 был несколько модернизирован. В его дно была впаяна медная посеребренная ампула диаметром 3.8 мм и высотой 20 мм для размещения термометра сопротивления. В качестве последнего использован железо-родиевый термометр сопротивления ТСЖРН-3 (заводской № 96), изготовленный и проградуированный в НПО ВНИИФТРИ. Погрешность измерений температуры в диапазоне 0.5—300 К не превышала 0.01 К. Калибровка установки показала, что экспериментальные значения теплового эквивалента калориметра $A(T)$ описываются с погрешностью не более 0.20 % в интервалах 50—90, 90—200, 200—300 К соответствующими зависимостями ($\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}$):

$$A(T) = 3.460 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0.850 - 2511.00 \cdot T^{-2}; \quad (1)$$

$$A(T) = 5.070 \cdot 10^{-2} \cdot T + 4.993 - 14525.97 \cdot T^{-2}; \quad (2)$$

$$A(T) = 1.783 \cdot 10^{-2} \cdot T + 5.926 - 26173.80 \cdot T^{-2}. \quad (3)$$

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 Ho_5Ge_3 , полученные на образце массой 24.7988 г, приведены в табл. 1. Данные табл. 1 были обработаны с помощью пакета специально созданных программ, позволяющих 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:

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

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения теплоемкости Ho_5Ge_3

T , К	C_p^o , $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	T , К	C_p^o , $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	T , К	C_p^o , $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
51.53	126.34	117.40	179.82	220.90	200.56
53.96	132.39	124.67	183.78	231.61	202.02
57.85	137.50	132.01	185.34	240.17	203.69
61.60	142.08	140.65	187.84	247.10	202.86
65.52	147.19	150.52	189.41	253.90	203.48
70.41	153.65	159.95	190.87	261.56	203.89
75.93	158.76	168.66	193.58	272.69	204.31
80.62	160.85	176.59	193.37	282.52	204.84
86.45	165.92	179.67	195.97	287.23	205.36
92.91	168.98	188.93	196.81	292.31	205.77
101.20	172.83	198.89	198.89	296.77	206.07
109.70	176.59	209.81	199.10	300.04	206.40

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 (4) значений теплоемкости Ho_5Ge_3 достигнута при следующих параметрах (4): $\theta_D = 125$ К; $\theta_{E_1} = 92$ К; $\theta_{E_2} = 84$ К; $\theta_{E_3} = 250$ К; $\gamma = 18 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$; $n = 4$.

Расчет термодинамических функций Ho_5Ge_3 проведен на основе уравнения (4) и соотношений:

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

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

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

В табл. 2 приведены сглаженные, рассчитанные по уравнению (4) значения теплоемкости, а также найденные на основании термодинамических соотношений (5—7) величины энтальпии, эн-

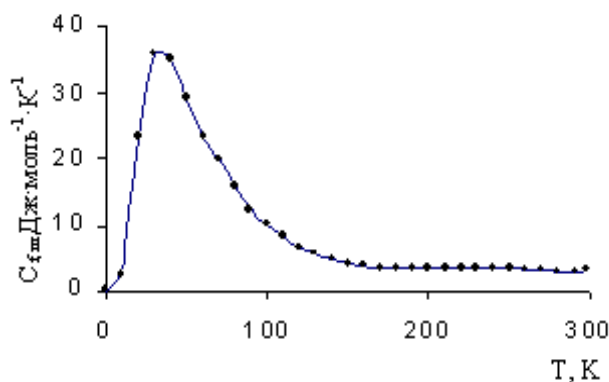
Т а б л и ц а 2

Теплоемкость, энтропия, приведенная энергия Гиббса (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) и энтальпия Ho₅Ge₃ при низких температурах (Дж·моль⁻¹)

T, К	C _p ^o (сглаженная)	C _p ^o (рассчитанная)	S ^o	Φ	H ^o (T) – H ^o (0 К)
10	—	3.52	1.2	0.4	8
20	—	37.14	12.2	2.9	186
30	—	76.54	35.0	9.6	764
40	—	104.72	61.2	19.2	1678
50	—	124.92	86.8	30.2	2832
60	140.31	140.08	111.0	41.7	4160
70	152.62	151.72	133.5	53.2	5621
80	161.15	160.80	154.4	64.5	7186
90	167.57	167.96	173.7	75.6	8831
100	172.61	173.68	191.7	86.3	10540
110	177.22	178.34	208.5	96.7	12301
120	181.41	182.16	224.2	106.7	14104
130	184.85	185.34	238.9	116.3	15942
140	187.53	188.02	252.7	125.5	17809
150	189.76	190.30	265.8	134.5	19701
160	191.83	192.30	278.1	143.1	21614
170	193.79	194.02	289.9	151.4	23546
180	195.61	195.56	301.0	159.4	25494
190	197.27	196.92	311.6	167.4	27457
200	198.72	198.16	321.7	174.6	29432
210	199.90	199.24	331.4	181.8	31419
220	201.00	200.30	340.7	188.8	33417
230	201.93	201.24	349.6	195.6	35425
240	202.69	202.12	358.2	202.2	37442
250	203.26	202.94	366.5	208.6	39467
260	203.75	203.70	374.5	214.9	41500
270	204.25	204.44	382.2	220.9	43541
280	204.84	205.12	389.6	226.8	45589
290	205.48	205.78	396.8	232.5	47643
298.15	206.21	206.29	402.5	237.1	49323
	± 0.83		± 3.3	± 3.6	± 247

тропии и приведенной энергии Гиббса германида при фиксированных температурах. Среднее относительное отклонение сглаженной кривой теплоемкости (табл. 2) от экспериментальных данных (табл. 1) составило 0.14 %. Теплоемкость Ho₅Ge₃ в исследованном интервале температур не обнаруживает аномалий, характерных для фазовых переходов, хотя по аналогии с другими низшими германидами РЗМ для этого соединения следует ожи-

дать магнитного упорядочения. Согласно [14] оно наступает при 10 К. Сравнение теплоемкости Ho₅Ge₃ и изоструктурных ему германидов La₅Ge₃ [15], Lu₅Ge₃ [16] показывает, что во всей низкотемпературной области величин у германида гольмия она значительно выше. При температурах выше 220 К теплоемкости Ho₅Ge₃ и La₅Ge₃ становятся близкими между собой. Германиды Pr₅Ge₃ [17], Dy₅Ge₃ [18] и Gd₅Ge₃ [19] характеризуются значительно более высоким уровнем изобарной теплоемкости. Такое различие в величинах теплоемкостей изоструктурных германидов можно объяснить, во-первых, наличием у германидов Pr₅Ge₃, Ho₅Ge₃, Gd₅Ge₃ дополнительного и разного по величине вклада в теплоемкость по Шоттки, обусловленного эффектом Штарка, а во-вторых, магнитным упорядочением Pr₅Ge₃, Dy₅Ge₃ и Gd₅Ge₃ при температурах ниже, соответственно, 39 [20], 50 [21] и 78, 195 К [19]. Принимая во внимание тот факт, что при низких температурах теплоемкость парамагнитных германидов La₅Ge₃ и Lu₅Ge₃ может быть описана суммой электронной и решеточной составляющих, нами проведена оценка вклада в теплоемкость по Шоттки для Ho₅Ge₃, обусловленного термическим возбуждением 4f-электронов на более высокие энергетические уровни, возникающим вследствие расщепления основных состояний ионов Ho³⁺ электрическим полем кристалла. Регулярную часть теплоемкости Ho₅Ge₃ (сумма электронного и решеточного вкладов) находили как половину суммы изобарных теплоемкостей La₅Ge₃ [15] и Lu₅Ge₃ [16]. Вклад в теплоемкость по Шоттки (рис. 2), обусловленной эффектом Штарка, для Ho₅Ge₃ найден как разность между соответствующими величинами его изобарной теплоемкости (табл. 2) и регулярной ее части. Из рис. 2 видно, что максимум этой составляющей находится в интервале 30—40 К, что ука-

Рис. 2. Вклад в теплоемкость по Шоттки Ho₅Ge₃.

зывает на незначительные энергетические параметры расщепления основного состояния иона Ho^{3+} электрическим полем кристалла.

РЕЗЮМЕ. Вперше методом адиабатичної калориметрії досліджено теплоємність Ho_5Ge_3 в інтервалі температур 51.53—300.04 К. Розраховано значення основних термодинамічних функцій германіду при низьких температурах

SUMMARY. In the first time by adiabatic calorimetry method the heat capacity of Ho_5Ge_3 in temperature range 51.53—300.04 K were investigated. The values of thermodynamic functions of germanide at low temperatures were calculated.

1. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Марценюк П.С. и др. Фазовые равновесия и термодинамика образования фаз в двойных системах редкоземельных металлов с германием. -Киев, 1998. (Препр. / НАН Украины. Ин-т пробл. материаловедения; № 98-2).
2. Баталин В.Г. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1977.
3. Еременко В.Н., Обушенко І.М., Буянов Ю. І. // Доп. АН УРСР. Сер. А. -1980. -№ 7. -С. 87—91.
4. Meschel S.V., Kleppa O.I. // J. Alloys and Compounds. -1997. -246. -Р. 52—56.
5. Niessen A.K., de Boer F.R., Boom R. et al. // Calphad. -1983. -7, № 1. -Р. 51—70.
6. 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.
7. Николаенко И.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1981.

8. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. -1996. -№ 29. -Р. 301—303.
9. LMGP – Suite of Programs for the interpretation of X – ray Experiments, by Jean Lauquier and Bernard Vochu, ENSP / Laboratoire des Materiaux et du Genic Physique, BP46. 38042 Saint Martin d'Hures, France. <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. Bushow K.H.J., Fast J.F. // J. Phys. St. Sol. -1967. -№ 21. -Р. 593—596.
15. Болгар А.С., Блиндер А.В., Горбачук Н.П. // Журн. физ. химии. -1997. -71, № 4. -С. 583—586.
16. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Порошк. металлургия. -2001. -№ 9/10. -С. 81—85.
17. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Там же. -2000. -№ 5/6. -С. 54—60.
18. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Там же. -2001. -№ 5/6. -С. 70—73.
19. Горбачук Н.П., Болгар А.С. // Там же. -2001. -№ 1/2. -С. 71—75.
20. Савицкий Е.М., Терехова В.Д. Металловедение редкоземельных металлов. -М.: Наука, 1975.
21. Сафонов В.Н., Гельд П.В., Бармин С.М. и др. // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по термодинамике металлических сплавов. -М., 1985. -С. 12.

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

Поступила 29.06.2006