

М.П. Горбачук

## Високотемпературні термодинамічні характеристики германідів $RGe_{2-x}$ рідкісноземельних металів

*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 дигерманідів рідкісноземельних металів. Наведені рівняння температурних залежностей теплоємності та розраховані величини ентальпій і ентропій плавлення для германідів  $RGe_{2-x}$ .

**Ключові слова:** германід, ентальпія, теплоємність, ентропія.

*Стаття постуила до редакції 12.04.2012; прийнята до друку 15.06.2012.*

### Вступ

Аналіз сучасного стану рівня використання сполук рідкісноземельних металів (РЗМ) з германієм [1 - 3] показує, що унікальні фізичні та фізико-хімічні властивості германідів створюють надійну основу для їх застосування в хімічній і металургійній галузях промисловості, в мікроелектроніці, напівпровідниковій і оптичній техніці. Обґрунтований вибір складів сплавів потребує знання природи фізико-хімічної взаємодії компонентів в широких температурних інтервалах, характеру їх поведінки в умовах експлуатації, особливо при підвищених температурах. Таку інформацію надають діаграми стану та термодинамічні характеристики сполук і сплавів. Експериментальне визначення термодинамічних властивостей сполук, особливо при високих температурах, являє собою трудомістке завдання. В цій роботі на основі раніше отриманих закономірностей зміни термодинамічних властивостей для ряду дигерманідів РЗМ запропоновано методи розрахунку цих характеристик для експериментально невивчених сполук.

### І. Характеристика сполук

Дигерманіди РЗМ відносяться до структурних типів  $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub>,  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>, AlB<sub>2</sub>. Сполуки цього складу від лантану до прометію мають область гомогенності не більше 2 % ат. Для них характерним є поліморфізм, наявність дефіциту атомів германію в кристалічній ґратці, тому вони описуються формулою  $RGe_{2-x}$ . Атоми РЗМ в цих структурах

утворюють координаційні многогранники у вигляді тригональних призм навколо атомів германію. Ці многогранники заповнюють простір без пропусків [4]. Причина дефектності кристалічних ґрадок в сполуках  $RGe_{2-x}$  пояснюється невідповідністю числа валентних електронів числу валентних зв'язків типу Ge - Ge, що перешкоджає найбільш щільному заповненню простору.

На кожен атом неметалу з чотирма валентними електронами припадає тільки три валентних зв'язки типу Ge - Ge. Баланс досягається шляхом утворення вакантних вузлів в підґраді, складеній з атомів германію [2]. Зміна структурного типу в ізоформульних рядах сполук  $RGe_{2-x}$  пояснюється впливом розмірного фактору. Згідно [2], механізм дії розмірного фактору можна описати наступним чином. Зменшення атомних радіусів РЗМ з нормальною валентністю (3+) при зростанні порядкового номеру (ефект лантаноїдного стиснення) призводить до зростання відношення атомних радіусів  $r_{Ge}/r_R$  і скороченню міжатомних відстаней R - R і Ge - Ge в кристалічних ґрадках сполук ізоформульного ряду  $LaGe_{2-x} - LuGe_{2-x}$ .

Вимушене розтягнення (на початку ряду) і стиснення (в кінці ряду) валентних зв'язків типу Ge-Ge в порівнянні з їх довжиною в ґраді чистого германію можливо для деяких структур тільки в визначених межах. За ними наступає зміна структурного типу або розрив ізоформульного ряду. В ізоформульному ряду германідів зі стехіометрією  $RGe_{2-x}$  при збільшенні відношення атомних радіусів  $r_{Ge}/r_R$  спостерігається перехід від структури типу  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub> до структури AlB<sub>2</sub>. При цьому трьохвимірний каркас, утворений валентними зв'язками типу Ge - Ge, перебудовується в систему плоских графітоподібних сіток, що дозволяє зменшити

жорсткість підградки, сформованої атомами германію. Структурні типи  $\alpha$ -ThSi<sub>2</sub>  $\alpha$ -GdSi<sub>2</sub> характерні для дигерманідів церієвої та початку іттрієвої підгруп ( $r_{Ge}/r_R = 0,730 - 0,755$ ), а AlB<sub>2</sub> – для сполук кінця церієвої та іттрієвої підгруп ( $r_{Ge}/r_R = 0,760 - 0,790$ ) [3]. Спосіб утворення германідів RGe<sub>2-x</sub> в ряду сполук LaGe<sub>2-x</sub>→LaGe<sub>2-x</sub> змінюється з конгруентного (LaGe<sub>2-x</sub> – NdGe<sub>2-x</sub>) на інконгруентний (PmGe<sub>2-x</sub> – LuGe<sub>2-x</sub>). Залежність температур плавлення дигерманідів від температур плавлення РЗМ має складний характер.

## II. Методика експериментальних досліджень термодинамічних властивостей дигерманідів RGe<sub>2-x</sub> при високих температурах

Ентальпію деяких дигерманідів РЗМ (R = La, Pr, Gd, Ho, Lu) виміряно нами вперше методом змішування від кімнатних до температур плавлення і рідкої фази [5 - 9]. Апроксимація експериментальних даних в інтервалі температур 298,15 – T<sub>пл.</sub> (T<sub>пл.</sub> – температура плавлення сполуки) здійснена за рівнянням Майєра-Келлі:

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

а рідкої фази – лінійною залежністю:

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

Диференціюванням (1) за температурою визначали температурну залежність теплоємності сполуки в інтервалі 298,15 – T<sub>пл.</sub>:

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

Коефіцієнти рівнянь (1 - 3) наведені в табл. 1. Їх величини для низькотемпературних модифікацій дигерманідів визначили методом найменших квадратів з накладанням двох граничних умов:

$$H^0(T) - H^0(298,15K) = 0 \quad \text{при } T = 298,15 \text{ K} \quad \text{і}$$

величини  $C_p(298,15K)$ , яка знаходилась з

низькотемпературних вимірювань теплоємності сполуки. З накладанням тільки першої граничної умови знайдені параметри (1) високотемпературних модифікацій дигерманідів та параметрів рівнянь (2). Температури поліморфних перетворень і плавлення знайдені як середнє двох температур, що відповідають останній експериментальній точці  $\alpha$ -фази або твердої фази і першій експериментальній точці  $\beta$ -фази або твердо-рідкої (рідкої) фаз,

**Таблиця 1**

Експериментально визначені коефіцієнти температурних залежностей ентальпії (Дж·моль<sup>-1</sup>) і теплоємності (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) дигерманідів РЗМ

Дигерманід	A · 10 <sup>3</sup>	B	C	-D	a	b
LaGe <sub>1,8</sub> ( $\alpha$ )	2,246	76,62	607137	25099	-	-
LaGe <sub>1,8</sub> ( $\beta$ )	1,324	80,59	265424	25035	123,42	36796
PrGe <sub>1,8</sub> ( $\alpha$ )	9,200	68,73	426450	22740	-	-
PrGe <sub>1,8</sub> ( $\beta$ )	2,801	89,08	2545970	35349	140,16	41789
GdGe <sub>1,5</sub> ( $\alpha$ )	0,182	64,17	211039	19855	-	-
GdGe <sub>1,5</sub> ( $\beta$ )	1,680	61,75	-376500	17298	107,90	32169
HoGe <sub>1,5</sub> ( $\alpha$ )	1,444	63,34	213190	20171	-	-
HoGe <sub>1,5</sub> ( $\beta$ )	8,422	64,25	399581	21246	118,04	35193
LuGe <sub>1,5</sub> ( $\alpha$ )	5,135	67,94	727613	23154	-	-
LuGe <sub>1,5</sub> ( $\beta$ )	9,948	62,75	521355	21343	119,30	35570

**Таблиця 2**

Експериментально визначені температури (K) фазових перетворень, ентальпії (кДж·моль<sup>-1</sup>) та ентропії (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) плавлення дигерманідів РЗМ.

Дигерманід	T <sub><math>\alpha \leftrightarrow \beta</math></sub>	T <sub>пл.</sub>	$\Delta H_{пл.}$	$\Delta S_{пл.}$	Література
LaGe <sub>1,8</sub>	706±18	1760±35	59,4±4,0	33,7±2,3	[5]
	693-728*	1773			[10]
PrGe <sub>1,8</sub>	893±5	1732±35	72,2±4,2	41,7±2,4	[6]
	821-888*	1779			[11]
GdGe <sub>1,5</sub>	1114±10	1719±40	56,3±4,6	32,8±2,7	[7]
	1106	1688			[12]
HoGe <sub>1,5</sub>	1178±15	1686±25	52,6±4,6	31,2±2,7	[8]
	1198	1673			[13]
LuGe <sub>1,5</sub>	1334±20	1590±25	50,2±3,6	31,6±2,3	[9]
	1303	1603			[14]

відповідно. Похибка визначення температури фазового перетворення включає в себе і похибку визначення температури оптичним мікропірометром (0,8 %).

Величина ентальпії фазового перетворення сполуки знаходилась як різниця ентальпій, розрахованих за рівняннями (1) і (2), в точці переходу (табл. 2). Слід відмітити на добру узгодженість температур фазових перетворень, визначених нами з калориметричних вимірювань і отриманих за даними диференційно-термічного аналізу (похибка біля 1 %) при вивченні фазових рівноваг в подвійних системах РЗМ-Ge.

### III. Розрахунок високотемпературних термодинамічних характеристик дигерманідів РЗМ

Аналіз температурного ходу теплоємності (3) експериментально досліджених дигерманідів [5 - 9] показує на її монотонне зростання впритул до температур плавлення. Тому ізобарна теплоємність їх може бути подана у вигляді суми основних вкладів:

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

де  $C_{ph}$  – фононна в гармонійному наближенні,  $C_e$  – електронна,  $C_a$  – ангармонійна,  $C_{f,m}$  – складова по Шотткі. Остання складова теплоємності у дигерманідів лантану, гадолінію та лютецію відсутня (основний стан іонів  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$  - синглет) [15] тому їх ізобарна теплоємність може бути подана трьома першими внесками рівняння (4). Однакові властивості і подібність зміни фізико-хімічних характеристик [1 - 3], що визначають величини трьох складових у рівнянні (4) дозволяє подати ізобарну теплоємність дигерманідів в області високих температур у вигляді суми регулярної частини та відповідного внеску по Шотткі ( $C_{f,m}$ ), зумовленого мультиплетною структурою термів трьохвалентних іонів РЗМ.

Для розрахунку високотемпературної теплоємності експериментально недосліджених дигерманідів запропоновано 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  $C_p(I)$ ,  $C_p(II)$  – грам-мольні теплоємності  $LaGe_{1,8}$  і  $GdGe_{1,5}$ ,  $GdGe_{1,5}$  і  $LuGe_{1,5}$  відповідно для германідів

Таблиця 3

Розрахункові та експериментальні значення теплоємності (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>)  $PrGe_{1,8}$

T, K	Розрахунок за (5)	Розрахунок за (3)	δ, %	T, K	Розрахунок за (5)	Розрахунок за (3)	δ, %
300	70,81	69,51	1,8	1000	85,34	92,14	-7,4
400	73,84	73,43	0,6	1100	86,32	93,14	-7,3
500	75,85	76,23	-0,5	1200	87,30	94,04	-7,2
600	77,60	78,59	-1,3	1300	88,16	94,86	-7,1
700	79,23	80,74	-1,8	1400	88,96	95,63	-7,0
800	80,86	82,79	-2,3	1500	89,64	96,36	-6,9
900	84,19	90,98	-7,4	1600	90,24	97,05	7,0

Таблиця 4

Розраховані коефіцієнти температурних залежностей (6) теплоємності (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) дигерманідів РЗМ

Дигерманід	$T_{\alpha \leftrightarrow \beta}$	$A \cdot 10^3$	B	-C
CeGe <sub>1,8</sub> (α)	833-763	15,383	70,12	316755
CeGe <sub>1,8</sub> (β)	[17]	0,056	88,95	3293250
NdGe <sub>1,8</sub> (α)	888-953	12,033	71,88	442534
NdGe <sub>1,8</sub> (β)	[18]	2,477	85,11	3002250
PmGe <sub>1,6</sub> (α)	700-973*	12,406	65,67	358612
PmGe <sub>1,6</sub> (β)	[3]	9,991	67,93	-374637
SmGe <sub>1,5</sub> (α)	1018	6,882	69,24	680799
SmGe <sub>1,5</sub> (β)	[19]	-0,228	80,99	4572990
TbGe <sub>1,5</sub> (α)	1133	9,122	61,38	185423
TbGe <sub>1,5</sub> (β)	[20]	3,917	73,52	5833170
DyGe <sub>1,5</sub> (α)	1163	7,266	62,62	219019
DyGe <sub>1,5</sub> (β)	[21]	9,131	65,91	3761010
ErGe <sub>1,5</sub> (α)	1216	-0,125	73,13	1191979
ErGe <sub>1,5</sub> (β)	[22]	11,816	65,96	3653730
TmGe <sub>1,5</sub>	-	9,890	64,62	401720

\* - оцінена величина

Таблиця 5

Розраховані температури (К), ентальпії (кДж·моль<sup>-1</sup>) та ентропії (Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) плавлення дигерманідів РЗМ

Дигерманід	T <sub>пл.</sub>	ΔH <sub>пл.</sub>	ΔS <sub>пл.</sub>
CeGe <sub>1,8</sub>	1786 [17]	65,8	36,8
NdGe <sub>1,8</sub>	1760 [18]	70,4	40,0
PmGe <sub>1,6</sub>	1553* [3]	63,6	70,9
SmGe <sub>1,5</sub>	1628 [19]	59,6	36,6
TbGe <sub>1,5</sub>	1693[20]	55,1	32,5
DyGe <sub>1,5</sub>	1678 [21]	53,8	32,1
ErGe <sub>1,5</sub>	1682 [22]	52,0	30,9
TmGe <sub>1,5</sub>	1545 [23]	51,4	33,2

\* - оцінка

церієвої та ітрієвої підгруп; n = 0 - 7 – порядковий номер РЗМ від La до Gd та від Gd до Lu; C<sub>f,m</sub> – мультиплетна компонента теплоємності по Шотткі. Перші два члени рівняння (5) являють собою регулярну частину теплоємності сполуки. Значення теплоємності низько – та високотемпературних модифікацій дигерманідів лантану, гадолінію та лютецію знаходили за рівнянням (3), а величини мультиплетної компоненти C<sub>f,m</sub> відповідного дигерманіду взяті з [16]. З метою перевірки надійності використання рівняння (5) для оцінки теплоємності дигерманідів РЗМ проведено порівняння розрахункових за ним величин теплоємності PrGe<sub>1,8</sub> з отриманими з експериментальних досліджень (табл. 3). Як видно з таблиці 3, максимальне відхилення розрахованих величин теплоємності від експериментальних не перевищує 2,3 % для низькотемпературної та 7,4 % - для високотемпературної модифікації.

Різниця, яка спостерігається, може бути обумовлена в першу чергу неврахуванням в розрахунках по (5) компоненти складової по Шотткі, обумовленої ефектом Штарка. Розрахунок цієї складової не є можливим у зв'язку з відсутністю даних по величинам і схемі розщеплення енергетичних рівнів іонів Pr<sup>3+</sup> електричним полем кристалу. З урахуванням того, що похибка визначення теплоємності сполуки за даними з ентальпії становить біля 4 – 5 %, запропонований спосіб її розрахунку для експериментально недосліджених дигерманідів РЗМ можна вважати цілком прийнятним. Розрахунок теплоємності для ряду дигерманідів проведено за рівнянням (5). Отримані дані подані у вигляді рівняння:

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

Коефіцієнти рівняння (6) розраховані методом

найменших квадратів і наведені в табл. 4. Середнє відносне відхилення величин теплоємності розрахованих за рівнянням (5) від апроксимованих за (6) становить (%): 0,18 і 0,05 (CeGe<sub>1,8</sub>); 0,09 і 0,02 (NdGe<sub>1,8</sub>); 0,08 і 0,08 (PmGe<sub>1,8</sub>); 0,24 і 0,06 (SmGe<sub>1,5</sub>); 0,07 і 0,02 (TbGe<sub>1,5</sub>); 0,11 і 0,01 (DyGe<sub>1,5</sub>); 1,20 і 0,01 (ErGe<sub>1,5</sub>); 0,20 (TmGe<sub>1,5</sub>), відповідно для низько – та високотемпературної модифікації дигерманіду. Розрахунок теплоємності для дигерманідів европію та ітербію не проводили у зв'язку з суттєвою відмінністю металохімічних властивостей цих металів від інших РЗМ [3].

Для оцінки ентальпій плавлення дигерманідів, температурні залежності ентальпій твердої та рідкої фаз у яких не визначені, використані значення ентальпій плавлення досліджених сполук (табл. 2). Ентальпія плавлення дигерманіду розрахована як сума, взятих в пропорційному співвідношенні, грам-мольних ентальпій плавлення найближчих сусідів в ряду RGe<sub>2-x</sub>. Ентропії плавлення визначені на основі розрахованих ентальпій плавлення та наведених в літературі температур плавлення (табл. 5).

## Висновки

На основі експериментальних результатів з високотемпературної теплоємності та ентальпії плавлення ряду дигерманідів РЗМ проведено аналіз складових теплоємності сполук RGe<sub>2-x</sub>.

Запропоновано рівняння для розрахунку теплоємності в інтервалі температур 298,15 – T<sub>пл.</sub>, обчислені ентальпії та ентропії плавлення восьми дигерманідів рідкісноземельних металів.

**Горбачук М.П.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] G.V. Samsonov, V.N. Bondarev. Germanidy (Metallurgija, Moskva, 1966).
- [2] Ju.I. Bujanov. Fazovye ravnovesija, stabil'nost' faz i metastabil'nye sostojanija v metallicheskih sistemah (Institut problem materialovedenija im I.N.Francevicha NANU, Kiev, 1993).
- [3] Ju.I. Bujanov, T.Ja. Velikanova, P.S. Marcenjuk, R.I. Polockaja, V.R. Sidorko. Fazovye ravnovesija i termodinamika obrazovanija faz v dvojnih sistemah redkozemel'nyh metallov s germancem (Institut problem materialovedenija im I.N.Francevicha NANU, Kiev, 1998).
- [4] E.I. Gladyshevskij. Kristallohimija silicidov i germanidov (Metallurgija, Moskva, 1971).
- [5] N.P. Gorbachuk, A.S. Bolgar, A.V. Blinder, O.V. Boeckaja. Porshoshkovaja metallurgija 5(6), 70 (1998).

- [6] N.P. Gorbachuk, A.S. Bolgar. Poroshkovaja metallurgija 5(6), 54 (2000).
- [7] N.P. Gorbachuk, A.S. Bolgar. Poroshkovaja metallurgija 9(10), 41 (1999).
- [8] N.P. Gorbachuk, V.R. Sidorko, L.M. Kulikov, S.N. Kirienko, I.M. Obushenko, S.K. Shackih. Ukrainskij himicheskij zhurnal 74(3), 76 (2008).
- [9] N.P. Gorbachuk, S.N. Kirienko, V.R. Sidorko, I.M. Obushenko. Poroshkovaja metallurgija 7(8), 76 (2007).
- [10] V.N. Cremenko, Ziong Kuok Shi, Ju.I. Bujanov, A.M. Harkova. Dok. AN URSSR. Ser. B (9), 819 (1972).
- [11] V.N. Eremenko, Ziong Kuok Shi, Ju.I. Bujanov, A.M. Harkova. Izv. AN SSSR. Neorgan. Materially 11(1), 160 (1975).
- [12] V.N. Eremenko, V.G. Batalin, Ju.I. Bujanov, I.M. Obushenko. Poroshkovaja metallurgija (2), 40 (1980).
- [13] V.N. Cremenko, I.M. Obushenko, Ju.I. Bujanov. Dop AN URSSR.Ser.A. (7), .87 (1980).
- [14] V.N. Eremenko, K.A. Meleshevich, Ju.I. Bujanov, V.M. Petjuh. Dokl. AN USSR.Ser.A. (5), 78 (1987).
- [15] M.A. El'jashevich. Spektry redkih zemel' (UNTTL, Moskva, 1953).
- [16] A.I. Kriklja. Termodinamicheskie svojstva sul'fidov RZM cerievoj podgruppy. Dis...Kand.him.nauk (Kiev, 1986).
- [17] V.N. Cremenko, Ziong Kuok Shi, Ju.I. Bujanov, A.M. Harkova. Dop. AN URSSR.Ser.B. (12), 1080 (1972).
- [18] V.N. Eremenko, V.G. Batalin, Ju.I. Bujanov. Izv. AN SSR. Neorgan. Materially, 10(8), 1384 (1974).
- [19] V.N. Cremenko, V.G. Batalin, Ju.I. Bujanov. Dop. AN URSSR. Ser. B. (5), 413 (1977).
- [20] V.N. Eremenko, K.A. Meleshevich, Ju.I. Bujanov, P.S. Marcenjuk. Ukr. him.zhurn. 54(10), 1019 (1988).
- [21] V.N. Cremenko, V.G. Batalin, Ju.I. Bujanov, I.M. Obushenko. Dop. AN URSSR. Ser. B. (6), 516 (1977).
- [22] V.N. Eremenko, I.M. Obushenko. Izv. AN SSR. Cvet metallurgija (3), 59 (1981).
- [23] V.N. Eremenko, K.A. Meleshevich, Ju.I. Bujanov, P.S. Marcenjuk. Poroshkovaja metalurija (7), 41 (1989).

N.P. Gorbachuk

## **High Temperatures Thermodynamic Characteristics of rare – earth Metals Germanides $RGe_{2-x}$**

*I.N. Frantcevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Science of Ukraine,  
3 Krzhizhanovsky str, 03142, Kyiv, e-mail: [bas@ipms.kiev.ua](mailto:bas@ipms.kiev.ua)*

A procedure of the heat capacity and enthalpies of melting estimation of REM digermanides is suggested. The temperatures dependences of heat capacity and enthalpies, entropies of melting for the germanides  $RGe_{2-x}$  (R=Ce, Nd, Pm, Sm, Tb, Dy, Er, Tm) were obtained.

**Keywords:** germanide, enthalpy, heat capacity, entropy.