

В. И. ГОРЯЧЕВА, А. В. НИКОЛЬСКАЯ,  
член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТИМОНИДА ГАДОЛИНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

Антимонид гадолия ( $GdSb$ ) является представителем мало изученного класса соединений  $A^{III}B^V$ , где  $A^{III}$  является редкоземельным металлом (РЗМ), а  $B$  соответственно элемент  $V$  в группе. Соединения этого типа кристаллизуются в кубической решетке типа  $NaCl$  (1). Свойства этих соединений начали изучаться лишь в последнее десятилетие. Интерес к ним пробудился в связи с поисками среди них материалов, полезных для различных областей новой техники. На основании изучения оптических свойств, тонких пленок ряда арсенидов, антимонидов и фосфида самария доказан полупроводниковый характер изученных соединений (2). Изучались также электрические (3, 4) и магнитные (5) свойства этих соединений.

Что касается термодинамических характеристик соединений  $A^{III}B^V$  на основе редкоземельного металла, то сведения о них чрезвычайно скудные. В работе (6) методом количественной термографии определены энтальпии образования арсенидов РЗМ при 300—450°С. Эти данные использовались в дальнейшем в работе (2) для термодинамических вычислений, имевших целью оценку общего давления пара арсенидов РЗМ при 2300°К; в работе приведен весь цифровой материал, полученный на пути этих расчетов. Там указаны величины энтальпии образования арсенидов как из твердых компонентов при 298°К, так и из газообразных атомов для реакции  $Ln(g) + 0,5As_2(g) = LnAs(тв)$  и для этой же реакции энергии Гиббса и общие давления паров при 2300°К.

Из экспериментальных работ известны также работы Джинджерича по изучению испарения и нестехиометрии соединений  $PtB^V$  ( $B = P, As, Sb, Bi$ ); использовался метод Кнудсена в сочетании с масс-спектрометром, обнаружены широкие области гомогенности изученных фаз (7). Определена парциальная энтальпия фосфора в области нестехиометрии  $PtP_{1-x}$  (8). Миронов и др. (9) изучали термическую устойчивость фосфида празеодима при 25—1450° в вакууме, в потоках аргона, водорода и на воздухе. В работе (4) сообщаются данные о теплоемкости (100°К) и температуре Дебая антимонида лантана ( $LaSb$ ).

Целью нашей работы было получение термодинамических характеристик: энтальпии  $\Delta H$ , энергии Гиббса  $\Delta G$  и энтропии  $\Delta S$  образования антимонида гадолия. К настоящему времени известна лишь частичная фазовая диаграмма системы гадолий — сурьма (рис. 1), составленная по совокупности работ (10, 11); она приведена в работе Гамбино (14). На диаграмме, кроме фаз состава  $GdSb$  и  $Gd_4Sb_3$ , подтвержденных рентгенографически, указывается еще одна фаза состава  $Cd_5Sb_3$ , образующаяся по перитектике при 1400°С, она установлена на основании д.т.а.

Соединение  $GdSb$  (1 : 1) обладает структурой  $NaCl$  и плавится конгруэнтно при 2150°С. Фаза  $Gd_4Sb_3$  со структурой  $Gd_4Bi_3$  (или анти- $Th_3P_4$ ) плавится инконгруэнтно при 1750°С.

Область диаграммы, богатая сурьмой, детально не исследовалась. Известно лишь (12), что эта область для сурьмяных систем с некоторыми РЗМ, преимущественно с более легкими, характеризуется наличием в них диантимонидов РЗМ  $Sb_2$ ; диантимонид гадолия в этой работе получить не могли. В дальнейшем работой Итоу и Холла (13) было подтверждено.

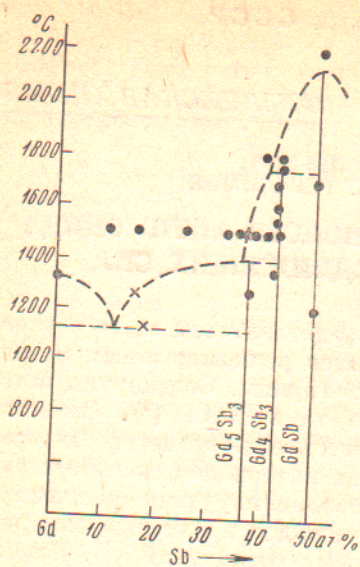


Рис. 1

тектическая смесь хлоридов Li и K) из стружки гадолиния в процессе обработки расплава хлористым водородом или хлором.

Ячейки (рис. 2) собирали в сосудах, изготовленных из стекла типа пирекс с запаянным в них алундовым тиглем (1); последний и являлся резервуаром для собственно ячейки. В работе было уделено особое внимание тщательной осушке солей, применявшихся в качестве электролита. Для этой цели нами использовалась методика (14). Кроме того, принимались специальные меры предосторожности в дальнейшем при загрузке ячейки электролитом, предотвращавшие возможность попадания влаги в электролит на этом этапе сборки ячейки. С этой целью прошедший специальную обработку расплав солей разливался в ампулы из стекла пирекс, которые тут же запаивались, и электролит, затвердевший уже в ампулах, сохранялся в них до опытов. Перед сборкой ячейки ампула разбивалась и кусок электролита помещался в широкую трубку (2) сосуда (5), в который уже были впаяны токоотводы (3) с электродами (4).

Прибор быстро присоединялся к вакуумной системе и эвакуировался до давления  $4 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. Далее, не прекращая откачки, в течение суток сосуд постепенно нагревался до  $200^\circ\text{C}$ , а затем, осторожным нагреванием трубки (2) расплавляли электролит, который стекал в тигель, после чего прибор переплавлялся и помещался в уже нагретую печь. Глубина печи была достаточной для того, чтобы ячейка находилась в изотермических условиях.

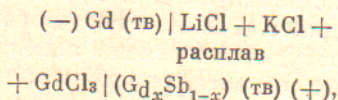
Электроды-сплавы использовали в виде таблеток (диаметр 6 и толщина 2—4 мм), запрессованных на вольфрамовой проволоке. Электрод из чистого гадолиния готовили из большого куска гадолиния; в просверленное в штабике отверстие плотно вставлялся вольфрамовый токоотвод.

В работе использовали сурьму марки СУ 00 и гадолиний первого сорта (98,74%), примеси в котором приходится в основном на другие РЗМ. При-

что диантимонид гадолиния действительно не образуется при давлениях ниже 20 кбар, авторам удалось получить это соединение лишь при давлении около 60 кбар и температуре  $1100^\circ\text{C}$ . Фаза  $\text{GdSb}_2$  идентифицирована (13) рентгенографически, как обладающая структурой типа  $\text{LaSb}_2$ .

Исследование термодинамических свойств антимонида гадолиния проведено нами методом э.д.с. с жидким электролитом.

Были измерены э.д.с. концентрационных электрохимических цепей вида:



где  $x$  — атомная доля гадолиния.

Хлорид гадолиния получался непосредственно в расплаве электролита (эв-

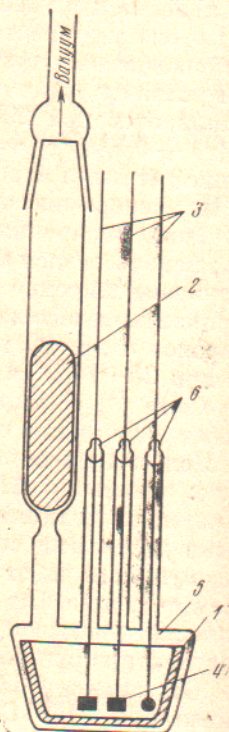


Рис. 2

готовление сплавов проводилось в две стадии по методике (15). Первая стадия заключалась в синтезе неравновесного продукта, получаемого из гадолиния и сурьмы в эвакуированных двухсекционных ампулах из пирекса. Вторая стадия заключалась в длительном отжиге предварительно приготовленного сплава, запрессованного в таблетки. Отжиг таблеток проводился в двойных эвакуированных ампулах из кварца. Режим отжига: не менее 10 суток при 1100°, затем следовало медленное понижение температуры до 500° и при этой температуре сплав выдерживался еще 20 суток.

Измерения э.д.с. проводились в интервале 395—560° при прямом и обратном ходе по температуре. Изучено 6 сплавов с концентрацией от 23,8 до 53,5 ат. % Gd.

Э.д.с. ячеек измеряли обычным компенсационным методом, использовался потенциометр Р-307 с микровольтмикроамперметром Ф 116/2 в качестве нуль-прибора.

Температуру ячейки измеряли хромель-алюмелевой термопарой на потенциометре КП-59 с точностью  $\pm 1^\circ$ . Регулировку температуры в печи осуществляли автоматически с точностью  $\pm 1^\circ$ .

Для всех изученных сплавов, за исключением сплава состава 53,5 ат. % гадолиния, значения э.д.с.  $f(T)$  укладываются на одну прямую, что дает указание на существование в области концентраций от 23,8 до 52,0 ат. % Gd единственного гетерогенного поля GdSb — Sb. По нашим данным, граница сосуществующей с сурьмой фазы сдвинута по отношению к составу 1:1 в сторону гадолиния; она лежит вблизи состава  $Gd_{0,52}Sb_{0,48}$ , более точно указать граничный состав фазы на основании нашей работы не представляется возможным.

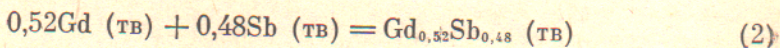
Для характеристики сплавов был проведен рентгенофазовый анализ образцов до опыта. Рентгенограммы снимались методом порошка в камере РКД-57 на  $Cu K_\alpha$ -излучении. При анализе сплавов состава от 23,8 до 52,0 ат. % гадолиния были найдены линии сурьмы; из этих рентгенограмм нам не удалось рассчитать параметра решетки GdSb из-за нечеткости линий — рентгенограммы были загромаждены линиями сурьмы. Такой расчет мы провели из рентгенограммы сплава 53,5 ат. % Gd, который не показал линий сурьмы. Этот сплав относится к следующей фазовой области, в которой моноантимонид гадолиния является преимущественной фазой и отвечает составу фазы со стороны гадолиния; постоянная решетка такой фазы совпадает с литературными данными для GdSb (1):  $a = 6,22 \text{ \AA}$ .

Вся совокупность экспериментальных значений э.д.с. (102 точки) для сплавов, принадлежащих фазовой области Sb —  $Gd_{0,52}Sb_{0,48}$  обрабатывалась совместно методом наименьших квадратов. Выведено уравнение линейной зависимости э.д.с. от температуры:

$$E_{\text{мв}} = 910,95 - 0,050 T \pm 2\sqrt{0,20 + 1,21 \cdot 10^{-4} (T - 731)^2}. \quad (1)$$

Погрешности отдельного значения величины  $E$  и коэффициентов уравнения оценены как доверительные интервалы при 95% вероятности.

На основании уравнения (1) и известных термодинамических соотношений рассчитывались изобарно-изотермический потенциал  $\Delta G$ , энтальпия  $\Delta H$  и энтропия  $\Delta S$  реакции:



для интервала температур 395—560° С.

В расчетах валентность гадолиния принималась равной трем.

$$\Delta H = -32,77 \pm 0,60 \text{ ккал/г-ат,}$$

$$\Delta S = -1,80 \pm 0,79 \text{ кал/град \cdot г-ат,}$$

$$\Delta G = -32,77 + 1,80 \cdot 10^{-3} T \pm [10,4 \cdot 10^{-4} + 0,63 \cdot 10^{-6} (T - 731)^2]^{1/2} \text{ ккал/г-ат.}$$

Термодинамические характеристики антимолида гадолиния получены впервые. Известная из литературы энтальпия образования арсенида гадолиния, определенная при той же температуре, равна  $-37,2 \pm 1,6$  ккал/г-ат<sup>(6)</sup>. Такое соотношение величин энтальпий образования арсенидов и антимолидов закономерно, т. е.  $\Delta H$  арсенидов обычно больше, чем  $\Delta H$  антимолидов того же металла.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
3 VIII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Iandelli, Rend. Acc. Lincei, 37, 160 (1964). <sup>2</sup> S. E. R. Hiscocks, J. B. Mullin, J. Materials Sci., 4, 962 (1969). <sup>3</sup> F. J. Reid, L. K. Matson et al., J. Electrochem. Soc., III, 943 (1964). <sup>4</sup> Е. В. Гончарова, Т. Б. Жукова, З. И. Лопатина, Неорганические материалы, 4, 44 (1968). <sup>5</sup> G. Busch, J. Appl. Phys., 38, 1386 (1967). <sup>6</sup> R. Hanks, M. M. Factor, Trans. Farad. Soc., 63, 1130 (1967). <sup>7</sup> K. Gingerich, Proc. Conf. Rare Earth Res., 3rd Clearwater Florida 1963, 1964, p. 245, Chem. Abstr., 64, 7396c (1966). <sup>8</sup> K. Cingerich, J. Am. Chem. Soc., 87, 1660 (1965). <sup>9</sup> К. Е. Миронов, И. Г. Васильева и др., Неорганические материалы, 4, 1869 (1968). <sup>10</sup> S. Methfessel, E. Kneller, Appl. Phys. Letters, 2, 115 (1963). <sup>11</sup> R. J. Gambino, J. Less-common Metals, 12, 344 (1967). <sup>12</sup> R. Wang, M. Steinfink, Inorg. Chem., 6, 1685 (1967). <sup>13</sup> N. L. Eatough, H. T. Hall, Inorg. Chem., 8, 1439 (1969). <sup>14</sup> H. A. Latininen, W. S. Ferguson, J. Electrochem. Soc., 104, 516 (1957). <sup>15</sup> Н. Х. Абрикосов, В. Ш. Заргарян, Неорганические материалы, 1, 1462 (1965).