

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І. М. Францевича

На правах рукопису

ГОРБАЧУК МИКОЛА ПЕТРОВИЧ

УДК 546.651+546.662:281:536.63722

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИЛІЦИДІВ ЛАНТАНУ,
ПРАЗЕДИМУ ТА ГАДОЛІНІЮ

02.00.04 - Фізична хімія

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата хімічних наук

Київ-1994

7529007

Дисертаційну роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича АН України

Науковий керівник:
доктор хімічних наук,
професор, лауреат Держав-
ної премії України

А.С.Болгар

Офіційні опоненти:
доктор хімічних наук, професор
кандидат хімічних наук, с.н.с.

О.А.Білобородова
В.Р.Сидорко

Провідна установа: Львівський державний університет
ім.І.Франка (м.Львів)

Захист відбудеться "26" квітня 1994р. о "14" год.
на засіданні спеціалізованої ради Д 016.23.03 при
Інституті проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича
АН України (252680, ГСП, м.Київ, вул.Кржижанівського,3)

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту
проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича АН України

Автореферат відправлено "25" березня 1994р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради
доктор технічних наук

І.В.Уварова

ЛНБ України ім.В.Стефаніка
00801795 (U)

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Науково-технічний прогрес та рішення на його основі питань механізації, автоматизації, роботизації всіляких технологічних процесів - є однією з головних умов соціально-економічного розвитку суспільства. У зв'язку з цим пошук нових матеріалів, властивості яких відповідають підвищеним вимогам, обумовленим інтенсифікацією робочих процесів та розширенням їх параметрів, в значній мірі визначає розвиток різних галузей техніки.

Маючи комплекс унікальних фізико-хімічних властивостей силіциди рідкоземельних металів можуть розглядатися як одні з перспективних матеріалів для потреб напівпровідникової та оптичної техніки, мікроелектроніки, хімічної та металургійної технології. Для розробки промислових технологій синтезу цих сполук, визначення оптимальних режимів та умов їх одержання та експлуатації необхідна інформація про їх термодинамічні характеристики. Крім практичного значення термодинамічні властивості мають і теоретичний інтерес, оскільки є фундаментальними характеристиками речовини, які відображають особливості її кристалічної будови і енергію міжатомної взаємодії.

Відомості щодо термодинамічних властивостей силіцидів РЗМ церієвої підгрупи і гадолінію, що є в літературі, відносяться переважно до низькотемпературної області або до вузьких температурних інтервалів. Тому експериментальне дослідження термодинамічних характеристик силіцидів РЗМ та встановлення закономірностей їх зміння в широких областях температур та концентрацій - є актуальною задачею і має значний практичний та науковий інтерес.

Мета роботи - систематичне експериментальне дослідження теплоємності і ентальпії силіцидів лантану, празеодиму та гадолінію; одержання температурних залежностей їх основних термодинамічних функцій у широкому інтервалі температур; встановлення характеру зміння термодинамічних характеристик в залежності від співвідношення метал-кремній в сполуці і особливостей електронної будови металу, що утворює силіцид; кількісна оцінка різних складових теплоємності та аналіз їх впливу на рівень і характер зміння загальної теплоємності сполук; розробка критеріїв розрахунку ентальпії і теплоємності недосліджених силіцидів в широкій області температур.

Наукова новизна. Вперше в інтервалі температур 5-300 К досліджено теплоємність семи, а при температурах 60-300 К - трьох силіцидів РЗМ. Розширено температурний інтервал дослідження теплоємності

La_5Si_3 , від 20 К до 300 К, а також уточнені термодинамічні характеристики Gd_5Si_3 та Gd_5Si_4 . На основі експериментальних даних визначено основні термодинамічні функції тринадцяти силіцидів РЗМ при стандартних умовах та знайдено коефіцієнти електронної теплоємності силіцидів лантану. Уперше виміряно ентальпію тринадцяти сполук від кімнатної до температур плавлення та рідких фаз. Визначено температури, ентальпії, ентропії поліморфних перетворень дисиліцидів празеодиму та гадолінію і плавлення всіх досліджених сполук. Одержано температурні залежності основних термодинамічних функцій досліджених речовин для твердої та рідкої фаз.

Встановлено закономірності змінення теплоємності і ентальпії силіцидів лантану, празеодиму та гадолінію в залежності від співвідношення метал-кремній для сполук одного й того ж металу, а також від особливостей електронної будови утворюючого силіцид металу. У широкій області температур проаналізовано складові теплоємності, обумовлені різними видами енергії, та зроблено висновок, що для ізоформульних багатоатомних сполук, які не мають складової теплоємності по Шотткі, різниця у величинах C_p в області високих температур визначається електронним вкладом. На основі експериментальних результатів знайдено емпіричну залежність, що зв'язує величини ентальпії силіцидів зі значенням цих характеристик для елементів, що їх утворюють, та одержано температурні залежності ентальпії чотирнадцяти раніше не досліджених силіцидів РЗМ церієвої підгрупи в області температур 300-1500 К.

Практична цінність роботи. Отримані на основі результатів дослідів термодинамічні функції 13 силіцидів РЗМ при температурах 5(60)-2200 К та розраховані температурні залежності ентальпії 14 раніше експериментально недосліджених сполук можуть бути рекомендовані до практичного використання як довідкові величини для проведення термодинамічних розрахунків в різних галузях науки і техніки, термодинамічного аналізу реакцій, що протікають з участю досліджених речовин, з метою розробки нових оптимальних технологічних процесів в галузі металургії, неорганічної хімії, вирішення питань, пов'язаних з процесами теплообміну, направленою пошуку матеріалів з новими перспективними властивостями та оптимізації умов їх експлуатації. Ці результати також можуть послужити основою для перевірки різних модельних уявлень про природу хімічного зв'язку у силіцидах.

Дані про термодинамічні властивості силіцидів РЗМ церієвої підгрупи введено до банку даних автоматизованої системи термодинамічних розрахунків "АСТРА" СКТБ ІС ІПМ ім.І.М.Францевича АН України.

Основні положення, висунуті до захисту.

1.Результати уперше виконаного експериментального дослідження теплоємності і ентальпії тринадцяти силіцидів РЗМ у широкій області температур.

2.Експериментально визначені температури, ентальпії та ентропії поліморфних перетворень дисиліцидів празеодиму і гадолінію та плавлення всіх досліджених силіцидів.

3.Розраховані температурні залежності основних термодинамічних функцій (теплоємності, ентальпії, ентропії, приведеної енергії Гіббса) досліджених речовин у широкій області температур.

4.Встановлені закономірності змінення теплоємності та ентальпії силіцидів лантану, празеодиму та гадолінію в залежності від вмісту кремнію в сполучі і від особливостей електронної будови металу.

5.Результати розкладання теплоємності досліджених силіцидів лантану на складові, обумовлені різними вкладками енергії.

Апробація роботи. Основні результати роботи було докладено та обговорено на III Школі-семінарі "Термодинаміка металічних сплавів і розрахунки фазових рівноваг" (Київ, 1992 р.); XII Семінарі "Теорія електронної будови і властивості тугоплавких сполук та металів" (Херсон, 1993 р.).

Обсяг роботи. Дисертацію викладено на 224 сторінках машинописного тексту, вона містить 37 малюнків та 46 таблиць. Дисертація складається з вступу, чотирьох глав, загальних висновків і списку літератури, який нараховує 135 назв.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, викладено мету роботи, наукову новизну та основні положення висунуті до захисту.

У першій главі стисло викладено особливості електронної та кристалічної будови силіцидів РЗМ церієвої підгрупи і гадолінію, узагальнено літературні відомості щодо їх фізичних, фізико-хімічних та термодинамічних властивостей. Зроблено висновок, що термодинамічні характеристики досліджуваних речовин практично не вивчені.

У другій главі критично проаналізовано методи вивчення, методи вимірювання ентальпії та теплоємності твердих тіл у широкому інтервалі температур. Виходячи з особливостей фізико-хімічних властивостей силіцидів РЗМ, зроблено висновок, що оптимальним методом для вивчення їх теплоємності в області низьких температур є адіабатичний метод з періодичним введенням тепла, а для вивчення ентальпії в області середніх та високих температур - метод змішування. Викладено методику статистичної обробки експериментальних даних.

Теплоємність силіцидів РЗМ у температурному інтервалі 5-300 К виміряно адіабатичним методом на низькотемпературних зразкових теплофізичних установках (УНТО), атестованих по $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та електролітичній міді, переплавленій і відшліфованій у вакуумі. Похибка вимірювань не перевищувала 2,5%, 0,8% і 0,38% відповідно для інтервалів температур 5-25 К, 25-60 К та 60-300 К. Ентальпії силіцидів в інтервалі 300-1200 К досліджено на високотемпературному диференціальному калориметрі (ВДК) фірми "SETARAM", а при температурах вище 1200 К - на високотемпературній вакуумній калориметричній установці (ВКУ). Вимірювання на ВДК виконано з використанням компактних зразків масою 0,1-0,2 г, а на ВКУ - на зразках у вигляді порошку, що вміщений у подвійні тонкостінні запаяні танталові ампули. Атестація ВДК та ВКУ по стандартних зразках COTC-1a ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) і COTC-3 (молібден) показала, що вони дозволяють одержувати значення ентальпії речовин з похибкою, що не перевищує 1,5%. В області перекривання інтервалів досліджень результати, одержані на ВДК та ВКУ, узгоджуються між собою в межах похибки вимірювань.

Для одержання значень основних термодинамічних функцій при стандартних умовах експериментальні дані по низькотемпературній теплоємності досліджених речовин були екстрапольовані до 0 К з використанням модельного рівняння, що має вигляд:

$$C_p(T) = \gamma T + D(\Theta_D/T) + \sum_{i=1}^{n-1} E_i(\Theta_{E_i}/T) + \beta T^2 \quad (I)$$

де γ - коефіцієнт електронної теплоємності; $D(\Theta_D/T)$ та $E_i(\Theta_{E_i}/T)$ - теплоємність по Дебаю і Ейнштейну, відповідно; n - кількість атомів у хімічній формулі речовини; β - стала, яка враховує решту вкладів в теплоємність, окрім магнітного. Варіацією параметрів (I) домагалися мінімізації середньоквадратичного відхилення значень теплоємності

силіцидів розрахованих по (1) від експериментальних. Програми екстраполяції теплоємностей до 0 К та розрахунку основних термодинамічних функцій при 298,15 К реалізовані на ЕОМ IBM/PC/AT 286.

Апроксимацію експериментальних даних з ентальпії силіцидів РЗМ в інтервалі температур 298,15-Т_{пл.} проводили за рівнянням Майєра-Келлі:

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

Виходячи з (2) та відомих термодинамічних співвідношень температурні залежності теплоємності, ентропії і приведені енергії Гіббса мають наступний вигляд:

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

$$S^{\circ}(T) = 2AT + B \ln T + 0,5CT^{-2} + E \quad (4)$$

$$\Phi^{\circ}(T) = AT + B \ln T - DT^{-1} - 0,5CT^{-2} + (E-B) \quad (5)$$

Вище температур плавлення для кожної сполуки було стримано по декілька значень ентальпії, які були апроксимовані лінійною залежністю:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15K) = aT + b \quad (6)$$

Коефіцієнти температурних залежностей (2-5) розраховували методом найменших квадратів з накладенням двох граничних умов: нульового значення ентальпії при 298,15 К та стандартного значення теплоємності силіцида, що забезпечило узгодження високотемпературних значень теплоємності з низькотемпературними. З використанням тільки першої граничної умови знайдені коефіцієнти залежностей (2-5) для Gd₂Si₄, який при 330 К зазнає магнітне фазове перетворення, для β-модифікацій дисиліцидів празеодиму та гадолінію і залежності (6) - для усіх досліджених речовин. Програма статистичної обробки даних з ентальпії реалізована на ЕОМ IBM/PC/AT 286.

У третій главі наведені результати атестації досліджених препаратів, експериментальні дані з теплоємності та ентальпії силіцидів лантану, празеодиму та гадолінію, їх статистична обробка та співставлення отриманих результатів з літературними даними.

Вивчені силіциди були отримані з рідкоземельних металів та кремнію дуговою плавкою з вольфрамовим безвитратним електродом у атмосфері очищеного аргону. Вихідні метали марок Лам-І, Пр-І, ГдМ-І містили, крім головного компоненту, домішки інших РЗМ у кількості не більше 0,2%. Сума інших контрольованих домішок не перевищувала 0,05%. Вміст домішок у кремнії марки КСП-3 не перевищував 0,1%. З ціллю зняття внутрішніх напруг та гомогенізації, отримані препарати

піддавали відпаленню в атмосфері високочистого аргону. Силіциди лантану відпалювали на протязі 100 годин при температурі 1400 К; силіциди празеодиму та гадолінію складів Me_5Si_3 , Me_5Si_4 , $MeSi_2$ - на протязі 100 годин при температурах 1450-1750 К, а моносиліциди празеодиму та гадолінію - на протязі 10 годин при температурах 1700-1750К. Результати атестації досліджених силіцидів приведені в табл.І*.

За даними рентгенофазового аналізу синтезовані препарати були однофазні, за виключенням La_3Si_2 , який містив біля 10% домішку La_5Si_4 . Враховуючи похибки хімічного ($\pm 0,3-0,5$ мас.%) та рентгенофазового аналізів для вивчених речовин були прийняті формульні вирази (табл.І) з відповідними молекулярними масами.

Температурні залежності теплоємності досліджених силіцидів наведені на мал.І. З малюнку можна побачити, що в області низьких тем-

Таблиця І

Хімічний склад (мас.%) та періоди ґратки (нм) досліджених силіцидів

| Силіцид | Хімічний склад | | | | Періоди ґратки | | |
|---------------|----------------|------|------|-------|----------------|--------|--------|
| | Me | Si | O | N | a | b | c |
| La_5Si_3 | 89,2 | 10,7 | 0,07 | 0,005 | 0,7982 | - | 1,4100 |
| La_3Si_2 | 88,0 | 11,9 | 0,02 | 0,007 | 0,7884 | - | 0,4503 |
| La_5Si_4 | 86,0 | 13,9 | 0,04 | 0,007 | 0,8048 | - | 1,5580 |
| $LaSi$ | 83,1 | 16,8 | 0,04 | 0,009 | 0,8463 | 0,4021 | 0,6072 |
| $LaSi_2$ | 71,2 | 28,7 | 0,05 | 0,010 | 0,4328 | - | 1,3880 |
| Pr_5Si_3 | 89,1 | 10,5 | 0,21 | - | 0,7871 | - | 1,3863 |
| Pr_5Si_4 | 86,1 | 13,6 | 0,24 | - | 0,7939 | - | 1,5024 |
| $PrSi$ | 83,2 | 16,6 | 0,16 | - | 0,8251 | 0,3942 | 0,5940 |
| $PrSi_{1.8}$ | 73,4 | 26,4 | 0,14 | - | 0,4192 | - | 1,3738 |
| Gd_5Si_3 | 90,2 | 9,6 | 0,15 | - | 0,8508 | - | 0,6392 |
| Gd_5Si_4 | 87,3 | 12,5 | 0,13 | - | 0,7552 | 1,4538 | 0,7737 |
| $GdSi$ | 84,7 | 15,0 | 0,20 | - | 0,8011 | 0,3864 | 0,5756 |
| $GdSi_{1.88}$ | 74,7 | 25,1 | 0,17 | - | 0,4104 | 0,3980 | 1,3439 |

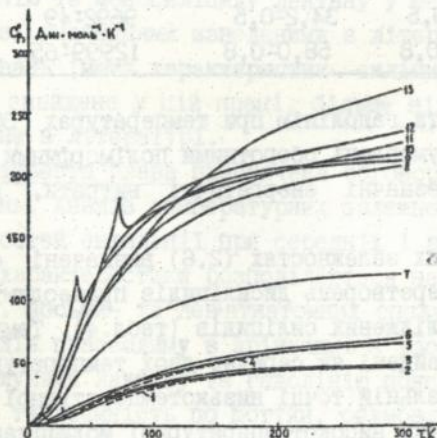
ператур відбувається перетворення силіцидів Pr_5Si_3 , Gd_5Si_3 , $PrSi_{1.8}$, $GdSi_{1.88}$ відповідно при температурах (К): $39,57 \pm 0,19$;

*Синтез, хімічний та рентгенофазовий аналізи виконані в ІІМ АН України за участю к.х.н. К.А.Мелешевича, к.х.н. В.І.Корнілової, інж. О.Т.Хорп'якова

73,78±0,79; II,25±0,16; 24,7I±0,36 з магнітоупорядженого у парамагнітний стан. Температури перетворень, знайдені нами, задовільно узгоджуються з літературними даними.

Термодинамічні функції досліджених сполук при стандартних умовах (табл.2) отримано графічним інтегруванням температурних залежностей теплоємності. Коефіцієнти електронної теплоємності γ , які використано в (I), визначено для силіцидів лантану з експериментальних даних по теплоємності в інтервалі 5-15 K методом найменших квадратів на основі залежності $C_p=f(T^2)$. Відповідно вони дорівнюють (мДж моль⁻¹·K⁻²): 27±16 - La₃Si₃; 27±10 - La₂Si₄; 16±10 - La₃Si₂; 6,0±0,6 - LaSi; 6,1±1,2 - LaSi₂. Знайдені величини γ для La₂Si₃ та LaSi₂ задовільно узгоджуються з літературними даними. Великі похибки визначення γ обумовлені значним розкидом експериментальних значень C_p у області низьких температур.

Співставлення отриманих нами значень теплоємності La₂Si₃ з наведеними в літературі для інтервалу 2-20 K виявляє, що вони узгоджуються в межах 1,5%, а значення C_p (298,15K) для Gd₅Si₃ та Gd₅Si₄ відповідно на 3,8% вище і на 7% нижче літературних даних. Різниця, мабуть, пов'язана з різним фазовим складом досліджених препаратів!



Мал.1. Температурні залежності теплоємності досліджених силіцидів:

- 1-GdSi; 2-LaSi; 3-PrSi;
- 4-PrSi_{1,5}; 5-GdSi_{1,66};
- 6-LaSi₂; 7-La₃Si₂;
- 8-La₂Si₃; 9-Gd₅Si₃;
- 10-Pr₅Si₃; 11-La₂Si₄;
- 12-Pr₅Si₄; 13-Gd₅Si₄.

Температурні залежності ентальпії досліджених речовин в інтервалі температур 298,15-T_{пл.} приведені на мал.2, а коефіцієнти температурних залежностей основних термодинамічних функцій (2-6) -

в табл.3. При довірливій ймовірності 0,95 середній відносний довірливий інтервал значень ентальпії силіцидів апроксимованих рівняннями (2) та (6) не перевищує відповідно 1% і 1,5%. Незначні стрибки ента-

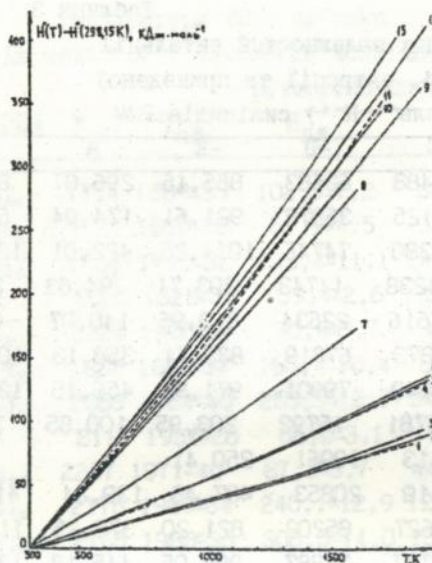
Таблиця 2

Теплоємність, ентропія, приведена енергія Гіббса (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) та ентальпія (Дж·моль⁻¹) силіцидів лантану, празеодиму і гадолінію при 298,15 К

| Силіцид | $C_p(298,15K)$ | $S^\circ(298,15K)$ | $\Phi^\circ(298,15K)$ | $H^\circ(298,15K)-H^\circ(OK)$ |
|---------------------------------|----------------|--------------------|-----------------------|--------------------------------|
| La ₃ Si ₃ | 207,00±0,79 | 323,1±2,6 | 175,2±2,6 | 44089±220 |
| La ₃ Si ₂ | 121,28±0,46 | 199,9±1,6 | 110,2±1,6 | 26275±134 |
| La ₆ Si ₄ | 223,81±0,85 | 339,8±2,7 | 181,6±2,7 | 47166±236 |
| LaSi | 47,50±0,18 | 66,6±0,5 | 33,8±0,5 | 9766±49 |
| LaSi ₂ | 68,49±0,26 | 88,8±0,7 | 43,9±0,6 | 13389±67 |
| Pr ₃ Si ₃ | 216,70±0,83 | 396,9±3,2 | 228,9±3,4 | 50070±250 |
| Pr ₃ Si ₄ | 234,15±0,89 | 435,9±3,5 | 260,0±3,9 | 52394±262 |
| PrSi | 47,86±0,18 | 73,4±0,6 | 39,0±0,6 | 10258±52 |
| PrSi _{1,5} | 66,66±0,25 | 99,3±0,8 | 54,5±0,8 | 13360±67 |
| Gd ₃ Si ₃ | 211,85±0,81 | 384,9±3,8 | 218,6±3,5 | 49597±248 |
| Gd ₃ Si ₄ | 266,57±1,10 | 362,8±2,9 | 186,3±2,8 | 52608±263 |
| GdSi | 46,93±0,18 | 66,7±0,5 | 34,2±0,5 | 9692±49 |
| GdSi _{1,5} | 66,38±0,25 | 101,6±0,8 | 58,0±0,8 | 12999±65 |

льпії дисиліцидів празеодиму та гадолінію при температурах 308 К і 778 К, відповідно, (мал.2) обумовлені оборотними поліморфними перетвореннями і вказують на незначні енергетичні витрати, які їх супроводжують

Базуючись на температурних залежностях (2,6) визначені ентальпії та ентропії поліморфних перетворень дисиліцидів празеодиму і гадолінію та плавлення усіх досліджених силіцидів (табл.4). Температури поліморфних перетворень знайдені як середнє двох температур, відповідних останній експериментальній точці низькотемпературної модифікації силіциду та першої точки високотемпературної модифікації, а температури плавлення - як середнє двох температур, відповідних останній експериментальній точці твердої фази і першій точці рідкої фази або суміші рідкої та твердої фаз. В таблиці наведено також максимальні температури дослідів (T_{max}), здійснених для рідких фаз силіцидів. Відзначимо, що знайдені нами з вимірювань ентальпії, темпе-



Мал.2. Температурні залежності ентальпії досліджених силіцидів:

- 1-LaSi; 2-GdSi; 3-PrSi;
- 4-GdSi_{1,00}; 5-LaSi₂;
- 6-PrSi_{1,0}; 7-La₉Si₂;
- 8-La₅Si₃; 9-Gd₅Si₃;
- 10-La₅Si₄; 11-Pr₅Si₃;
- 12-Gd₅Si₄; 13-Pr₅Si₄.

ратури поліморфних перетворень та плавлення силіцидів празеодиму і гадолінію та моносиліциду лантану у межах похибки визначення співпадають зі значеннями наведеними в літературі і отриманими на основі вимірювань інших характеристик силіцидів, а температура плавлення LaSi₂, знайдена у цій праці, більше ніж на 100 K перевищує значення наведене в літературі.

Четверта глава присвячена обговоренню отриманих результатів досліджень. Аналіз температурних залежностей теплоємності силіцидів та залежностей ентальпії при середніх і високих температурах показує, що ці характеристики розподіляються на чотири області: для двох-, трьох-, восьми- та дев'ятиатомних сполук. Перевищення теплоємності силіцидів празеодиму в зрівнянні з ізоструктурними та одноформульними сполуками лантану та гадолінію пояснюються наявністю у перших вкладу в теплоємність по Шоттки, обумовленого в області низьких температур термічним збудженням f-електронів на більш високі енергетичні рівні, які виникають внаслідок розщеплення основного стану Pr³⁺ полем ґратки силіциду, а в області високих температур - за рахунок мультиплетної структури термів йонів празеодиму. Відсутність літературних даних з енергетики розщеплення основного стану йона празеоди-

Таблиця 3

Коефіцієнти температурних залежностей ентальпії
(Дж·моль⁻¹), теплоємності, ентропії та приведеної
енергії Гіббса (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) силіцидів РЗМ

| Силіцид | A·10 ³ | B | C | -D | -E | a | b |
|---------------------------------|-------------------|--------|---------|-------|---------|--------|--------|
| La ₅ Si ₃ | 5,995 | 205,94 | 223488 | 62683 | 855,15 | 296,07 | 88273 |
| La ₃ Si ₂ | 8,482 | 117,71 | 38125 | 35978 | 921,61 | 174,04 | 51889 |
| La ₅ Si ₄ | 6,573 | 235,82 | 1148380 | 74745 | 1014,25 | 422,01 | 125822 |
| LaSi | 4,299 | 46,88 | 114238 | 14743 | 203,71 | 94,63 | 28215 |
| LaSi ₂ | 6,900 | 69,05 | 397616 | 22534 | 310,96 | 140,07 | 41762 |
| Pr ₅ Si ₃ | 18,898 | 213,63 | 728873 | 67819 | 835,71 | 358,13 | 106776 |
| Pr ₅ Si ₄ | 18,240 | 242,91 | 1745640 | 79901 | 971,91 | 456,15 | 136001 |
| PrSi | 5,942 | 47,76 | 305781 | 15792 | 203,95 | 100,85 | 30067 |
| PrSi _{1,8} (α) | 17,140 | 59,37 | 219113 | 19961 | 250,41 | - | - |
| PrSi _{1,8} (β) | 8,784 | 67,19 | 12119 | 20853 | 487,48 | 139,24 | 41513 |
| Gd ₅ Si ₃ | 11,820 | 209,98 | 460627 | 85202 | 821,20 | 378,25 | 112774 |
| Gd ₅ Si ₄ | 12,010 | 236,61 | 975737 | 74887 | 998,05 | 445,18 | 132729 |
| GdSi | 5,327 | 44,27 | 45660 | 13825 | 188,93 | 101,43 | 30242 |
| GdSi _{1,88} (α) | 6,409 | 66,29 | 331314 | 21444 | 281,76 | - | - |
| GdSi _{1,88} (β) | 2,048 | 78,04 | 200769 | 24122 | 340,67 | 129,59 | 38637 |

му полем ґратки відповідного силіциду не дозволяє провести теоретичний розрахунок вкладу по Шоттки, однак, його оцінка як різниці значень C_p силіцидів празеодиму та ізоструктурних їм силіцидів лантану та гадолінію, які мають близькі фізичні характеристики, показує, що максимуми цієї складової можливо знаходяться нижче 60 К, що вказує на невеликі енергетичні параметри розщеплення основного стану Pr^{3+} полем кристалічних ґраток у силіцидах.

Оцінка магнітних складових теплоємності нижчих та вищих силіцидів празеодиму і гадолінію як різниці між експериментальними та знайденими по (I) значеннями C_p , а також розрахунок методом графічного інтегрування ентропій магнітних перетворень базуючись на залежності $C_{m, T}/T=f(T)$ дає наступні значення останніх (Дж·моль⁻¹·К⁻¹): I7; I6; 6; I7 відповідно для Pr₅Si₃, Gd₅Si₃, PrSi_{1,8}, GdSi_{1,88}.

Таблиця 4

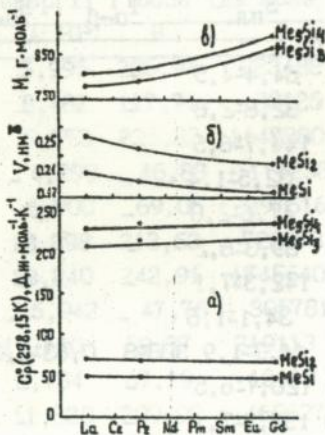
Температури (К), ентальпії (кДж моль⁻¹) та ентропії (Дж моль⁻¹·К⁻¹) плавлення досліджених силіцидів і поліморфних перетворень дисиліцидів

| Силіцид | T _{max} | T _{пл.} | H _{пл.} | S _{пл.} | T _{α↔β} | H _{α↔β} | S _{α↔β} |
|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| La ₅ Si ₃ | 1714 | 1589±35 | 102,3±7,2 | 64,4±4,5 | - | - | - |
| La ₅ Si ₂ | 1737 | 1580±35 | 51,9±4,5 | 32,8±2,8 | - | - | - |
| La ₅ Si ₄ | 1936 | 1716±32 | 248,4±11,1 | 144,7±6,5 | - | - | - |
| LaSi | 2065 | 1829±34 | 59,4±2,6 | 32,5±1,4 | - | - | - |
| LaSi ₂ | 2226 | 1908±34 | 90,9±3,7 | 47,6±2,0 | - | - | - |
| Pr ₅ Si ₃ | 1822 | 1685±37 | 150,4±10,4 | 89,3±6,2 | - | - | - |
| Pr ₅ Si ₄ | 2055 | 1784±40 | 253,9±12,7 | 142,3±7,1 | - | - | - |
| PrSi | 2117 | 1934±28 | 66,0±3,1 | 34,1±1,6 | - | - | - |
| PrSi _{1,8} | 2257 | 1971±40 | 87,3±3,7 | 44,3±1,9 | 308±8 | 0,63±0,02 | 2,0±0,1 |
| Gd ₅ Si ₃ | 2175 | 1989±34 | 240,1±12,9 | 120,7±6,5 | - | - | - |
| Gd ₅ Si ₄ | 2165 | 1986±36 | 308,5±14,0 | 155,3±7,1 | - | - | - |
| GdSi | 2231 | 2099±30 | 80,1±3,3 | 38,1±1,6 | - | - | - |
| GdSi _{1,88} | 2177 | 1851±33 | 73,8±3,5 | 39,9±1,9 | 778±8 | 3,7±0,5 | 4,7±0,6 |

Низьке значення ентропії магнітного перетворення PrSi_{1,8} та складна залежність C_M(T) до температури Кюрі, мабуть, обумовлені складною магнітною структурою цієї речовини.

Порівняння значень стандартних теплоємностей одноформульних та ізоструктурних силіцидів лантану і гадолінію свідчать, що якщо для моно- та дисиліцидів спостерігається задовільна кореляція цих характеристик з зменшенням об'єму елементарної комірки (мал.3), то для багатоатомних сполук змінення C_p(298,15 К) більше корелює зі зміною маси атомів металу, який утворює силіцид. З одного боку зменшення об'єму елементарної комірки внаслідок ефекту лантаноїдного стиснення призводить до зсуву фонних частот в бік більших енергій і, як наслідок, більш повільному зростанню теплоємності з температурою. Але протилежний вплив на теплоємність повинно справляти збільшення маси атомів, яке призводить до зменшення характеристичних частот окремих коливань. Очевидно, обидва ефекти впливають на рівень C_p(298,15 К), але перевага того чи іншого призводить до спостерігаємих результатів. Крім названих причин, відмінності можуть бути обумовлені різною

кристалічною будовою силіцидів, різними електронними вкладками в загальну теплоємність, а також різними значеннями складової, яка обумовлена тепловим розширенням, оцінка якої на основі літературних даних



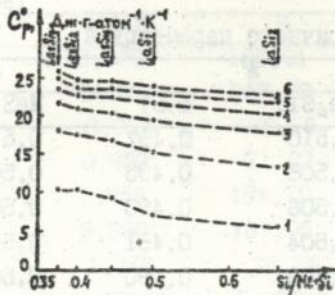
Мал.3. Кореляція змінення значень стандартної теплоємності досліджених силіцидів (а), об'єму елементарної комірки моноата дисиліцидів (б) і молекулярної маси силіцидів з малим вмістом кремнію (в)

з к.т.р. показує, що вона перевищує похибку вимірювань теплоємності при кімнатних температурах.

Базуючись на аналізі ізотерм теплоємності, розрахованої на усереднений г-атом, силіцидів лантану (мал.4), празеодиму та гадолінію в залежності від питомого вмісту кремнію в сполучі встановлено, що при фіксованих температурах ці залежності мають лінійний або близький до нього характер. Зменшення цих характеристик з збільшенням вмісту кремнію в сполучі, мабуть, обумовлено збільшенням долі ковалентної складової в загальній енергії зв'язку силіцидів за рахунок ускладнення структурних комплексів з атомів кремнію, які пов'язані жорсткими ковалентними зв'язками.

Ізотерми ентальпії силіцидів, віднесеної до усередненого г-атому в сполучі, виявляють характер змінення подібний до ізотерм теплоємності. Той факт, що при температурах 500 К ці величини практично не залежать від питомого вмісту кремнію вказує на те, що вже при температурах ненабагато вище кімнатних фононний спектр силіцидів практично збуджено. Базуючись на співставленні експериментальних (мал.2) і адитивних значень ентальпії досліджених сполук отримано емпіричне рівняння (7), в якому $(H^\circ(T) - H^\circ(298,15K))_{Me_xSi_y}$ - експериментально визначена ентальпія силіциду складу Me_xSi_y ; $x(H^\circ(T) -$

$H^\circ(298,15K)_{Me} + y(H^\circ(T) - H^\circ(298,15K))_{Si}$ - адитивне значення ентальпії



Мал.4. Ізотерми теплоємності силіцидів лантану:
1-50 К; 2-100 К;
3-150 К; 4-200 К;
5-250 К; 6-298,15 К.

пії того ж силіциду, яке включає помножені на кількість відповідних атомів, довідникові значення ентальпій металу та кремнію.

$$(H^\circ(T) - H^\circ(298,15K))_{Me_xSi_y} = (x(H^\circ(T) - H^\circ(298,15K))_{Me} + y(H^\circ(T) - H^\circ(298,15K))_{Si}) \cdot \frac{A}{1-A} \quad (7)$$

Для коефіцієнту А маємо:

$$A = (H^\circ(T) - H^\circ(298,15K))_{Me_xSi_y} \cdot (x(H^\circ(T) - H^\circ(298,15K))_{Me} + y(H^\circ(T) - H^\circ(298,15K))_{Si})^{-1} \quad (8)$$

Відповідно (7) ентальпія силіциду залежить тільки від ентальпій елементів, які його утворюють та емпіричного параметру А. Розрахунок А при температурах 300-1500 К для усіх досліджених речовин показав, що значення А у межах 3,5% співпадає для одноформульних сполук (табл.5). Базуючись на цьому і у зв'язку з подібністю змінення електрофізичних та фізико-хімічних властивостей ізоstrukturних силіцидів церієвої підгрупи з використанням виразу (7) розраховані значення ентальпії І4 раніше недосліджених силіцидів в інтервалі 300-1500 К, коефіцієнти температурних залежностей яких, апроксимованих рівнянням (2), наведені у табл.6.

Той факт, що у межах церієвої підгрупи єдиним виразом (7) можна описати ентальпію ізоstrukturних та ізоформульних силіцидів дозволяє гадати, що при температурах вище 300 К рівень ентальпії більше залежить від кристалічної структури сполуки і, мабуть, менше - від розмірів та електронної будови атому металу, який утворює силіцид.

Аналіз даних табл.4 показує, що ентальпії плавлення силіцидів, віднесені до усередненого г-атому у сполуці, корелюють з температурами плавлення. При цьому спостерігається уповільнення темпу зростання усереднених ентальпій плавлення з збільшенням вмісту кремнію в

сполучі при переході від силіцидів лантану до сполук празеодиму та далі - гадолінію. Найбільше зростання цих характеристик в рядах 130-

Таблиця 5

Значення емпіричного параметру А

| Т, К | А | | | |
|------|---------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------|
| | Me ₅ Si ₃ | Me ₅ Si ₄ | MeSi | MeSi _{2-x} |
| 300 | 0,511 | 0,510 | 0,497 | 0,510 |
| 400 | 0,508 | 0,508 | 0,495 | 0,509 |
| 500 | 0,505 | 0,506 | 0,493 | 0,508 |
| 600 | 0,503 | 0,504 | 0,491 | 0,507 |
| 700 | 0,501 | 0,502 | 0,490 | 0,506 |
| 800 | 0,499 | 0,500 | 0,499 | 0,505 |
| 900 | 0,497 | 0,498 | 0,498 | 0,504 |
| 1000 | 0,495 | 0,496 | 0,487 | 0,503 |
| 1100 | 0,493 | 0,494 | 0,486 | 0,502 |
| 1200 | 0,491 | 0,492 | 0,485 | 0,501 |
| 1300 | 0,489 | 0,491 | 0,484 | 0,500 |
| 1400 | 0,488 | 0,490 | 0,484 | 0,499 |
| 1500 | 0,487 | 0,489 | 0,484 | 0,499 |

Формульних сполук виявляють силіциди складів Me₅Si₃ і MeSi, а найменше - дисиліциди. Такий характер змінення ентальпій та температур плавлення залежить, як ми вважаємо, як і від розмірів атому металу, який утворює силіцид, тобто від ступеню перекриття електронних об'єктів атомів металу між собою та з атомами кремнію, так і від типу кристалічної ґратки силіциду, тобто від відносної кількості зв'язків Me-Me та Me-Si. Зменшення розмірів атомів металу при переході від ізоформульних силіцидів лантану до силіцидів гадолінію призводить до укріплення зв'язків атомів металу між собою та з атомами кремнію і, мабуть, до ослаблення зв'язків Si-Si. Збільшення відносного вмісту кремнію у силіцидах, які утворені одним металом, веде до зменшення долі зв'язків Me-Me і Me-Si та посиленню Si-Si. Беручи до уваги вищевикладене, очевидно, перехід від сполук лантану складів Me₅Si₃ і Me₅Si₄ до аналогічних сполук гадолінію призводить до змінення перекриття електронних об'єктів, що може вплинути на рівень електронної складової теплоємності. Той факт, що силіциди та германіди РЗМ є структурними аналогами і характеризуються подібним характером змін-

Коефіцієнти температурних залежностей ентальпій

(Дж·моль⁻¹) недосліджених силіцидів

| Силіцид | A · 10 ² | B | C | -D |
|---------------------------------|---------------------|--------|----------|-------|
| Ce ₃ Si ₃ | 3,270 | 185,81 | -76598 | 58049 |
| Ce ₃ Si ₄ | 3,287 | 213,20 | 609803 | 68531 |
| CeSi | 0,866 | 42,53 | 69632 | 13685 |
| CeSi ₂ | 0,932 | 71,83 | 653726 | 24439 |
| Nd ₃ Si ₃ | 5,858 | 154,70 | -1782050 | 45355 |
| Nd ₃ Si ₄ | 5,888 | 181,95 | -1100180 | 55792 |
| NdSi | 1,378 | 36,34 | -271427 | 11149 |
| NdSi _{1,5} | 1,491 | 59,60 | 141794 | 19572 |
| Sm ₃ Si ₃ | 2,541 | 243,26 | 3304480 | 85871 |
| Sm ₃ Si ₄ | 2,572 | 217,68 | 3998100 | 96399 |
| SmSi | 0,768 | 52,95 | 682201 | 18758 |
| SmSi ₂ (α) | 3,455 | 45,18 | -289411 | 15572 |
| SmSi ₂ (β) | -0,212 | 108,96 | 4941840 | 48872 |
| EuSi | 1,018 | 39,51 | -143433 | 12203 |
| EuSi ₂ (α) | 4,594 | 35,18 | -316552 | 13511 |
| EuSi ₂ (β) | 1,278 | 64,48 | -43122 | 20216 |

ння багатьох фізичних та хімічних властивостей, а також закономірності зміння температур і ентальпій плавлення силіцидів, встановлені у цій роботі, та германідів, наведені в літературі, дозволяють вважати, що при переході до силіцидів ітрієвої підгрупи буде спостерігатися повільне збільшення температур плавлення сполук зі зменшенням вмісту кремнію в них.

Аналіз температурних залежностей теплоємності в області середніх та високих температур показує, що теплоємність сполук празеодиму вища ніж у ізоформульним їм сполук лантану та гадолінію, що пояснюється наявністю додаткового вкладу по Шоттки у перших. Для моно- і дисиліцидів лантану та гадолінію значення $C_p^{\circ}(T)$ співпадають у межах похибки вимірювань, а перевищення теплоємності Gd₃Si₃ і Gd₃Si₄ над La₃Si₃ і La₃Si₄ в інтервалі 300-1500 К збільшується з 3 до 9% та від 2 до 6% відповідно. Монотоний характер зміння $C_p^{\circ}(T)$ силіцидів впритул до температур плавлення вказує на відсутність в них помітного вкладу в загальну теплоємність складової, обумовленої виникнен-

ям термічних вакансій. Тому, ізобарна теплоємність досліджених речовин в області середніх та високих температур може бути подана у вигляді суми складових:

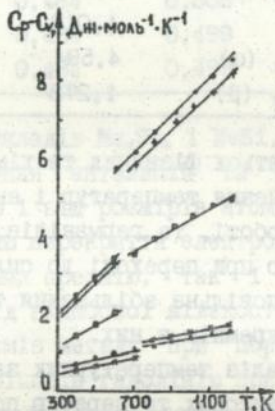
$$C_p = C_{ph} + C_e + (C_p - C_v) + C_f \quad (9)$$

де C_{ph} , C_e , $(C_p - C_v)$, C_f - відповідно фононна у гармонічному наближенні, електронна, складова, зумовлена тепловим розширенням та складова по Шоттки (для силіцидів празеодиму). Теоретичний розрахунок членів правої частини (9) було здійснено для силіцидів лантану. Складова C_{ph} сполук, яку знайдено як суму другого та третього членів (I), стає практично рівною $3Rn$ при температурах 500-700 К. Вклад $(C_p - C_v)$ (мал.5) знайдено з використанням рівняння:

$$C_p - C_v = (3\alpha)^2 \cdot V \cdot T \cdot V_T, \quad (10)$$

де α - лінійний коефіцієнт теплового розширення; V - об'єм молу речовини; V_T - ізотермічний модуль стиснення. Температурні залежності V_T знайдено по формулі Вотчмена, а значення $V(298,15 \text{ К})$ - по формулі Ейнштейна.

Оцінка електронного вкладу в теплоємність як різниці між експериментально знайденими значеннями C_p та розрахованими вкладами C_{ph} і $(C_p - C_v)$ показала, що при температурах аномального змінення електрофізичних властивостей цих сполук коефіцієнти електронної теплоємності силіцидів лантану нижче визначених з низькотемпературних вимірювань. Різниця збільшується від 15% для дисиліциду до 50% для нижчого силіциду. Виконані нами розрахунки та літературні відомості про складну будову зони провідності силіцидів РЗМ дозволяють думати, що величини C_e та характер їх температурних залежностей в області середніх та високих температур визначаються відносною кількістю зв'язків Me-Me та Me-Si в сполуці а також, можливо, долею участі електронів кремнію в формуванні зони провідності цих речовин,



Мал.5. Температурні залежності складових теплоємностей, які обумовлені тепловим розширенням: ● - La_5Si_3 ; + - La_5Si_4 ; □ - La_5Si_2 ; x - LaSi ; ▲ - LaSi_2

воляють думати, що величини C_e та характер їх температурних залежностей в області середніх та високих температур визначаються відносною кількістю зв'язків Me-Me та Me-Si в сполуці а також, можливо, долею участі електронів кремнію в формуванні зони провідності цих речовин,

оскільки вказані зв'язки формуються найбільш високоенергетичними станами електронів кремнію та металу. Приймаючи, що для Gd_5Si_3 , як і для La_5Si_3 , при температурах вище 500 К складова C_{ph} дорівнює $3Rn$, нами, виходячи з експериментальних даних по C_p^0 та даних по к.т.р., екстрапольованих в область середніх температур, оцінені вклади ($C_p - C_v$) і C_e для цієї сполуки в інтервалі 500-800 К. Розрахунки показали, що C_e для Gd_5Si_3 приблизно у півтора рази вище ніж для La_5Si_3 , що, мабуть, пов'язано зі зміцненням зв'язків Me-Si та Me-Me, які відповідають за формування зони провідності силіциду.

В И С Н О В К И

1. В області температур 5-2200 К проведено систематичне експериментальне дослідження теплоємності і ентальпії тринадцяти силіцидів лантану, празеодиму та гадолінію. Вперше виміряно теплоємність десяти сполук в інтервалі 5(60)-300 К, розширено температурний інтервал досліджень теплоємності La_5Si_3 від 20 К до 300 К, і уточнені термодинамічні характеристики Gd_5Si_3 та Gd_5Si_4 . Вперше визначено коефіцієнти електронної теплоємності трьох силіцидів лантану та уточнені їх значення для La_5Si_3 та $LaSi_2$.

2. Базуючись на модельному представленні, яке враховує вклади в теплоємність твердого тіла, обумовлені різними видами енергії, проведено екстраполяцію температурних залежностей теплоємності досліджених речовин до 0 К і знайдені значення їх основних термодинамічних функцій при стандартних умовах.

3. При температурах 50-300 К для силіцидів одного і того ж металу встановлено близьке до лінійного зменшення теплоємності, розрахованої на усереднений г-атом, при збільшенні відносного вмісту кремнію в сполуці, що обумовлено збільшенням ковалентної складової у загальній енергії зв'язку силіцидів. Встановлено, що в рядах ізоструктурних сполук теплоємність силіцидів празеодиму вища, що пов'язано з наявністю вкладу по Шоттки.

4. Вперше виміряно ентальпію тринадцяти сполук від кімнатних до температур плавлення і рідкої фази, а також визначено їх температури, ентальпії та ентропії плавлення і поліморфного перетворення дисиліцидів. Отримані та рекомендуються до практичного вжитку температурні залежності основних термодинамічних функцій силіцидів лантану.

празедому і гадолінію для твердої та рідкої фаз.

5. Проаналізовано вклади в теплоємність силіцидів, обумовлені різними видами енергії та зроблено висновок, що в області середніх і високих температур для ізоформульних багатоатомних сполук, які не мають вклади в теплоємність по Шоттки, визначаючим різницю у значеннях теплоємності є електронний вклад.

6. Запропоновано емпіричне співвідношення, яке пов'язує ентальпію силіциду РЗМ зі значенням цієї характеристики для утворюючих його елементів. З використанням отриманого рівняння розраховано температурні залежності ентальпії чотирнадцяти раніше експериментально недосліджених силіцидів РЗМ церієвої підгрупи в інтервалі температур 300-1500 К.

Основні результати дисертації викладено в наступних публікаціях:

1. Горбачук Н.П., Крикля А.И., Блиндер А.В. Термодинамические свойства моно- и дисилицида лантана // Современные достижения в области физического материаловедения. - Киев: ИГМ АН Украины. - 1992. - С. 122-126.
2. Теплоемность силицидов лантана при низких температурах / А.С. Болгар, Н.П. Горбачук, Н.В. Моисеев и др.: Ин-т проблем материаловедения АН Украины. - Киев, 1992. - 10 с.: ил. - Библиогр.: 8 назв. - Рус. - Деп. в ВИНИТИ 4.09.92, № 2727-В92.
3. Високотемпературные термодинамические характеристики силицидов лантана / А.С. Болгар, Н.П. Горбачук, А.В. Блиндер и др.; Ин-т проблем материаловедения АН Украины. - Киев, 1992. - 9 с.: ил. - Библиогр.: 7 назв. - Рус. - Деп. в ГНТБ Украины 13.04.93, № 816-Ук93.
4. Теплоемность моно- и дисилицидов празеодима и гадолиния при низких температурах / А.С. Болгар, Н.П. Горбачук, А.В. Блиндер и др. // Современные проблемы материаловедения. - Киев: ИГМ АН Украины. - 1993. - С. 37-46.
5. Энтальпия и теплоемность силицидов празеодима в широкой области температур / А.С. Болгар, Н.П. Горбачук, А.В. Блиндер и др.; Ин-т проблем материаловедения АН Украины. - Киев, 1993. - 12 с.: ил. - Библиогр.: 12 назв. - Рус. - Деп. в ГНТБ Украины 06.12.93, № 2419-Ук93.
6. Термодинамические свойства силицидов гадолиния в широкой области температур / А.С. Болгар, Н.П. Горбачук, А.В. Блиндер и др.; Ин-т проблем материаловедения АН Украины. - Киев, 1993. - 13 с.: ил. - Библиогр.: 13 назв. - Рус. - Деп. в ГНТБ Украины 06.12.93,

№2420-Ук93.

7. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. Термодинамические характеристики силицидов лантана при высоких температурах // Порошковая металлургия. - 1994. - №3-4. - С.51-55.

Институт проблем металлургии
и физики металлов
Уральского государственного
университета
620002 Челябинск, Россия

Институт проблем металлургии
и физики металлов
Уральского государственного
университета
620002 Челябинск, Россия

16227

Підп. до друку *227*. . Формат 60x84/16. Папір офс.
Друк. офс. Умов. друк. л. *13* . Умов. фарб.-відб. *13*
Обл.-вид. л. *10* . Тираж *100* прим. Зам. *227*.

Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича АН України
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.
Дільниця Оперативної поліграфії
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича АН України
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.

462631

AB 29.864

AB 29.864