

ОЦЕНКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИЛИЦИДОВ И ГЕРМАНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ $R_5Si(Ge)_3$

Горбачук Н.П., Кириенко С.Н., Копань А.Р.

Институт проблем материаловедения им.И.Н. Францевича НАН Украины,
03680, Киев-142, Кржижановского 3, Украина. E-mail: bas@ipms.kiev.ua

В настоящей работе нами на основе полученных ранее экспериментальных данных по высокотемпературным термодинамическим характеристикам низших силицидов и германидов некоторых РЗМ проведена оценка этих свойств для экспериментально неисследованных соединений этих составов. Анализ изменения высокотемпературной теплоемкости изоформульных соединений $R_5Si(Ge)_3$, ($R=La, Pr, Gd, Ho, Er, Lu$) и энтальпий из плавления в ряду от соединений лантана до лютеция позволяет представить их изобарную теплоемкость в виде суммы основных вкладов: $C_p = C_{ph} + C_e + C_a + C_{f,m}$, (1) где C_{ph} – фонного в гармоническом представлении, C_e – электронного, C_a – ангармонического и $C_{f,m}$ – мультиплетной компоненты вклада по Шоттки.

Теплоемкость силицидов (германидов) лантана, гадолиния и лютеция определяется первыми тремя вкладами ввиду отсутствия у них составляющей теплоемкости по Шоттки. С учетом подобия изменения физико-химических характеристик, определяющих первые три вклада в теплоемкость в уравнении (1) [1-4], изобарная теплоемкость других соединений может быть рассчитана как сумма регулярной части и соответствующего вклада по Шоттки ($C_{f,m}$), обусловленного мультиплетной структурой термов трехвалентных ионов R^{3+} . Расчет теплоемкости экспериментально неисследованных соединений проводили по уравнению:

$$C_p(T) = C_p(I) \cdot (7-n)/7 + C_p(II) \cdot n/7 + C_{f,m}, \quad (2)$$

где $C_p(I)$, $C_p(II)$ – изобарная теплоемкость силицида (германида) лантана и гадолиния либо гадолиния и лютеция, соответственно для соединений цериевой и иттриевой подгруппы, $C_{f,m}$ – мультиплетная компонента составляющей по Шоттки, n – порядковый номер РЗМ от La до Gd или от Gd до Lu. Рассчитанные по (2) величины теплоемкости соединений в интервале температур 298,15 – $T_{пл}$ представлены в виде уравнения:

$$C_p(T) = AT + B + CT^2. \quad (3)$$

Энтальпии плавления экспериментально неисследованных соединений рассчитаны как сумма взятых в пропорциональном соотношении энтальпий плавления близлежащих соседей в ряду РЗМ. Коэффициенты уравнения (3), температуры и энтальпии плавления экспериментально неисследованных силицидов и германидов РЗМ приведены в таблице.

Таблица. Параметры температурных зависимостей теплоемкости ($Dж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$) низших силицидов и германидов РЗМ

Соединение	$A \cdot 10^3$	B	$-C \cdot 10^{-5}$	$T_{пл}$	$\Delta H_{пл}$
Nd_5Si_3	35,58	218,1	21,87	1720	161,4
Pm_5Si_3	50,10	209,7	14,48	1740	181,0
Sm_5Si_3	28,87	245,0	35,72	1725	200,7
Tb_5Si_3	41,12	217,2	27,98	2063	264,0
Dy_5Si_3	51,28	193,9	4,289	2153	288,0
Ho_5Si_3	50,86	188,5	-2,06	2193	312,0
Tm_5Si_3	56,77	185,0	1,94	2289	352,0
Nd_5Ge_3	24,26	236,2	35,11	1853	221,0
Pm_5Ge_3	41,92	223,2	21,98	1913	226,0
Sm_5Ge_3	11,84	267,5	51,27	1973	231,0
Tb_5Ge_3	23,58	238,7	39,99	2163	257,0
Er_5Ge_3	41,58	202,7	-7,04	2223	279,0
Tm_5Ge_3	51,94	194,5	-4,11	2233	298,0

Литература

- Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. – М.:Металлургия, 1979.-220с.
- Самсонов Г.В., Бондарев В.Н. Германиды. – М.: Металлургия, 1968.-220с.
- Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Лузан С.П. и др. Особенности взаимодействия редкоземельных металлов с кремнием.-Киев, 1997.-95с.-(Препр. // НАН Украины. Ин-т пробл. материаловедения; 97-5)
- Буянов Ю.И., Великанова Т.Я. и др. Фазовые равновесия и термодинамика образования фаз в двойных системах редкоземельных металлов с германием. Ин-т пробл. материаловедения им И.Н. Францевича НАН Украины, Киев.98с.(1998)-Препр.98-2.