

9. Risby T.H., Yergey A.L. // J. Phys. Chem. -1976. -80. -P. 2839—2845.
10. Miketova P., Abbas-Hawks C., Voorhees K.J., Hadfield T. // J. Anal. Appl. Pyrol. -2003. -67. -P. 109—122.
11. Bergna H.E., Roberts W.O. Colloidal silica: fundamentals and applications. New-York: CRC Press, 2006.
12. Nicholl S.I., Talley J.W. // Chemosphere. -2006. -63. -P. 132—141.
13. Kulyk T.V., Lipkovska N.A., Barvinchenko V.N. et al. // J. Coll. Interf. Sci. -2009. -339. -P. 60—68.
14. Земляков А.Е., Цикалова В.Н., Цикалов В.В. и др. // Биооргани. химия. -2006. -32, № 4. -С. 424—431.
15. Земляков А.Е., Цикалова В.Н., Цикалов В.В. и др. // Там же. -2005. -31, № 6. -С. 637—634.
16. Кулик Т.В., Паляниця Б.Б., Азизова Л.Р., Тарнавский С.С. // Масс-спектрометрия. -2008. -№ 5(2). -С. 125—132.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ
Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського,
Сімферополь

Надійшла 24.01.2010

УДК 536.631+652:651.281

Н.П. Горбачук

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЦИДОВ Ln_5Si_3 ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ

На основе экспериментально определенных температурных зависимостей энтальпий соединений Ln_5Si_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$) проведен расчет температурных зависимостей теплоемкости и энтальпий плавления для других силицидов цериевой подгруппы.

ВВЕДЕНИЕ. Силициды редкоземельных металлов (РЗМ), благодаря своим свойствам, могут быть использованы как зеркальные покрытия для работы в агрессивных средах и при повышенных температурах, как холловские датчики, резистивные материалы в элементах микроэлектроники, выпрямляющие и омические контакты, инфракрасные детекторы, рабочие тела в экологически чистых холодильных устройствах, работающих вблизи комнатных температур и т.д. [1, 2]. Сведения о свойствах вещества, в том числе и термодинамических, являющихся фундаментальными свойствами, отражающими природу химической связи, совместно с данными о фазовых равновесиях позволяют не только проводить оценки высокотемпературных реакций с участием этих веществ на основе расчета результирующего влияния изменения изобарно-изотермического потенциала, но и прогнозировать фазовые диаграммы и термодинамические свойства экспериментально неисследованных систем и соединений.

В настоящей работе нами на основе полученных ранее экспериментальных данных по термодинамическим свойствам некоторых силицидов РЗМ цериевой подгруппы проведен расчет темпе-

ратурных зависимостей теплоемкости, а также энтальпии и энтропии плавления экспериментально неисследованных силицидов состава Ln_5Si_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}$).

Силициды Ln_5Si_3 цериевой подгруппы — одни из наиболее тугоплавких инконгруэнтно плавящихся соединений в соответствующих бинарных системах $\text{Ln}-\text{Si}$. Они кристаллизуются в гексагональной кристаллической решетке типа Cr_5V_3 [3]. При температурах выше 298.15 К все они парамагнитны и характеризуются подобием изменения физико-химических свойств [1, 3, 4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. Энтальпии трех силицидов La_5Si_3 , Pr_5Si_3 и Gd_5Si_3 измерены нами впервые методом смешения в интервале температур от комнатной до плавления и жидкой фазы [5—7]. Экспериментальные значения энтальпий соответствующие твердофазному состоянию вещества аппроксимировались уравнением Майера–Келли:

$$H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = AT^2 + BT + CT^{-1} + D, \quad (1)$$

а выше температур плавления — линейной зависимостью:

$$H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = aT + b. \quad (2)$$

Для согласования низко- и высокотемпературных значений теплоемкости коэффициенты уравнения (1) определялись методом наименьших квадратов с учетом двух дополнительных условий [8]: $H^0(T) - H^0(298.15 \text{ K}) = 0$ при $T=298.15 \text{ K}$ и значения $C_p^0(298.15 \text{ K})$, полученного из низкотемпературных измерений теплоемкости и равного (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) [9]: 207.00 (La₅Si₃), 216.70 (Pr₅Si₃), 211.85 (Gd₅Si₃). Температурные зависимости теплоемкости силицидов La₅Si₃, Pr₅Si₃, Gd₅Si₃ получены путем дифференцирования соответствующих уравнений Майера–Келли (1) и имеют вид:

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

Коэффициенты уравнений (1)–(3) приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты температурных зависимостей энтальпий (Дж·моль⁻¹) и теплоемкостей (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) силицидов лантана, празеодима и гадолиния

Силицид	$A \cdot 10^3$	B	C	$-D$	a	$-b$
La ₅ Si ₃	5.995	205.94	223488	62683	296.07	88273
Pr ₅ Si ₃	18.898	213.63	728873	67819	358.13	106776
Gd ₅ Si ₃	11.821	209.98	460627	65202	378.25	112774

РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ, ЭНТАЛЬПИЙ ПЛАВЛЕНИЯ СИЛИЦИДОВ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Теплоемкость исследованных силицидов монотонно растет вплоть до температур плавления, поэтому она может быть представлена суммой основных вкладов:

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

где C_{ph} — фонная в гармоническом приближении; C_a — ангармоническая; C_e — электронная; $C_{f,m}$ — составляющая по Шоттки.

Для силицидов La₅Si₃ и Gd₅Si₃ вклад в теплоемкость по Шоттки отсутствует и их изобарная теплоемкость определяется первыми тремя членами уравнения (4). Для других силицидов характерно наличие составляющей теплоемкости по Шоттки, обусловленной термическим возбуждением 4f-электронов металла на более высокие энергетические уровни, возникающие в результате расщепления атомных термов спин-орбитальным взаимодействием, приводящим к появлению мультиплетной структуры этих термов [10]. В действительности реальная энергетическая схема ионов РЗМ усложняется тем, что каждый мультиплетный уровень претерпевает расщепление на группу близлежащих состояний под действием электрического поля кристалла (эффект Штарка). Характер и величина расщепления зависит от природы уровня и симметрии кристаллического поля, в котором находится ион РЗМ. Штарковское расщепление уровней значительно меньше мультиплетного в связи со слабым возмущающим действием электрического поля кристалла на глубоколежащую 4f-оболочку. Поэтому смещение “центра тяжести” мультиплетного уровня данного иона РЗМ при переходе от одного кристалла к другому незначительно (100 см⁻¹). Таким образом, мультиплетная структура термов трехвалентных ионов РЗМ слабо зависит от той кристаллической основы, в которой они находятся, и в расчетах может приниматься такой же, как для свободных ионов при отсутствии результатов экспериментальных исследований оптических свойств конкретных веществ.

Температурные зависимости мультиплетной компоненты $C_{f,m}$ для трехвалентных ионов РЗМ рассчитаны в работе [11]. При понижении температуры, когда переходы между мультиплетными уровнями не реализуются, штарковская структура основного состояния приводит к появлению дополнительного вклада $C_{f,ш}$ обусловленного переходами между ее компонентами. Для ионов La³⁺, Gd³⁺ этот вклад отсутствует, поскольку у этих ионов основное состояние — синглет и не расщепляется электрическим полем кристалла. Проведенные в [11] оценки показывают, что вклад в теплоемкость, связанный с эффектом Штарка ($C_{f,ш}$), достигает максимальных значений в области температур 0—300 К и становится исчезающе мал при температурах 1000 К и выше. Другая же часть компоненты, связанная с переходами на более высокие мультиплетные уровни ($C_{f,m}$), является преобладающей в области средних и высоких температур.

Таким образом, с учетом подобия изменения физико-химических характеристик [1—4, 12], определяющих первые три вклада в уравнении (4), изобарная теплоемкость других изоструктурных силицидов цериевой подгруппы в области средних и высоких температур может быть рассчитана как сумма регулярной части и соответствующего вклада по Шоттки ($C_{f,m}$), обусловленного мультиплетной структурой термов трехвалентных ионов РЗМ. Для расчета теплоемкости экспериментально не исследованных силицидов взято уравнение:

$$C_p(T) = C_p(\text{La}_5\text{Si}_3) \cdot \frac{7-n}{7} + C_p(\text{Gd}_5\text{Si}_3) \cdot \frac{n}{7} + C_{f,M}, \quad (5)$$

где $C_p(\text{La}_5\text{Si}_3)$, $C_p(\text{Gd}_5\text{Si}_3)$ — соответственно теплоемкости силицидов лантана и гадолиния; $n=0-7$ — порядковый номер РЗМ от La до Gd; $C_{f,M}$ — мультиплетная компонента теплоемкости по Шоттки.

Величины теплоемкости силицидов лантана и гадолиния находились по уравнению (3), а величины $C_{f,M}$ для силицидов Pr_5Si_3 , Nd_5Si_3 , Pm_5Si_3 и Sm_5Si_3 взяты из работы [11].

Рассчитанные по (5) и найденные на основе экспериментальных данных по энтальпии по уравнению (3) значения теплоемкости Pr_5Si_3 приведены в табл. 2, из которой видно, что рассчитанные величины теплоемкости несколько ниже эксперимен-

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и рассчитанные значения теплоемкости (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) Pr_5Si_3

T, К	Расчет по уравнениям		δ, %
	(5)	(3)	
300	208.6	216.9	-3.8
400	212.7	224.2	-5.1
500	217.5	229.6	-5.2
600	223.3	234.3	-4.7
700	229.5	238.6	-3.8
800	235.7	242.7	-2.9
900	241.7	246.8	-2.0
1000	247.4	250.7	-1.3
1100	252.7	254.6	-0.7
1200	257.6	258.5	-0.4
1300	262.0	262.3	-0.1
1400	265.9	266.2	-0.1
1500	269.4	270.0	-0.2

тальных. При этом в интервале температур 298.15—1500 К разница уменьшается от 5.2 до 0.2 %. Эта разница может быть объяснена неучетом в расчетах компоненты составляющей по Шоттки, обусловленной эффектом Штарка, которая имеет максимум при низких температурах и стремится к нулю при температурах выше 1000 К [11]. Оценка этой компоненты, проведенная нами, как разность экспериментальных величин теплоемкости Pr_5Si_3 [13] и суммы взятых в пропорциональном соотноше-



Рис. 1. Вклад в теплоемкость по Шоттки Pr_5Si_3 при низких температурах.

нии теплоемкостей La_5Si_3 [14] и Gd_5Si_3 [15] показывает (рис. 1), что ее максимум находится при 50—60 К, а при 298.15 К величина $C_{f,ш}$ составляет 8.31 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Таким образом, с учетом того, что погрешность определения теплоемкости согласно данным по энтальпии составляет 4—5 %, предложенный способ ее расчета можно считать вполне приемлемым для оценки высокотемпературной теплоемкости экспериментально неисследованных силицидов Ln_5Si_3 . С использованием уравнения (5) нами рассчитаны теплоемкости силицидов Nd_5Si_3 , Pm_5Si_3 , Sm_5Si_3 . Полученные данные в интервале температур 298.15— $T_{пл}$ представлены в виде уравнения:

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

Коэффициенты (6) рассчитаны методом наименьших квадратов и приведены в табл. 3. Среднее отклонение рассчитанных по уравнению (5) величин теплоемкости от аппроксимированных по (6) составило (%): 0.8 (Nd_5Si_3), 0.4 (Pm_5Si_3), 0.6 (Sm_5Si_3). В табл. 3 не приведены коэффициенты температурной зависимости теплоемкости Ce_5Si_3 . У этого соединения темп роста теплоемкости значительно более высокий, чем у других изоструктурных силицидов [16], что, согласно [17, 18], может быть связано с переменной валентностью атома метал-

Т а б л и ц а 3

Коэффициенты температурных зависимостей теплоемкости (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) силицидов неодима, прометия и самария

Силицид	$A \cdot 10^3$	B	C
Nd_5Si_3	35.576	218.13	-2187028
Pm_5Si_3	50.102	209.69	-1447680
Sm_5Si_3	28.871	245.09	-3571880

ла и нелинейным по температуре вкладом в электронную теплоемкость.

Температуры плавления трех исследованных силицидов определялись как среднее двух температур соответствующих последней экспериментальной точке твердой фазы и первой точке твердо-жидкой или жидкой фазы. Погрешность их определения включает и погрешность их измерения оптическим пирометром (0.8%). Величины энтальпий плавления находились как разность энтальпий, рассчитанных по уравнениям (1) и (2), в точке плавления. Изменение температур и энтальпий плавления в ряду силицидов Ln_5Si_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) показано на рис. 2. Здесь также приведены величины температур плавления силицидов, определенные методом ДТА. Обращает на себя внимание хорошее совпадение температур плавления силицидов,

Т а б л и ц а 4

Температуры (К), энтальпии (кДж·моль⁻¹) и энтропии (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) плавления низших силицидов РЗМ цериевой подгруппы

Силицид	$T_{\text{пл}}$	$\Delta H_{\text{пл}}$	$\Delta S_{\text{пл}}$
La_5Si_3	1589 ± 22 [5] 1533 [19]	102.3 ± 7.2	64.4 ± 4.5
Pr_5Si_3	1685 ± 23 [6] 1690 [20]	150.4 ± 10.4	89.3 ± 6.2
Nd_5Si_3	1720 [21]	161.4	93.8
Pm_5Si_3	1740* [4]	181.0	104.0
Sm_5Si_3	1725* [4]	200.7	116.4
Gd_5Si_3	1989 ± 18 [7] 1973 [22]	240.1 ± 12.9	120.7 ± 6.5

* Оценены.

ческой связи изоструктурных силицидов Ln_5Si_3 оказывают связи с участием атомов металла. Уменьшение объемов элементарных ячеек за счет эффекта лантаноидного сжатия ведет к увеличению доли ковалентной составляющей связей $\text{Me}-\text{Me}$ и $\text{Me}-\text{Si}$ в общей энергии связи соединения. Для оценки энтальпий плавления силицидов цериевой подгруппы состава Ln_5Si_3 , энтальпии которых для твердой и жидкой фаз не определены, использованы величины энтальпий плавления силицидов La_5Si_3 , Pr_5Si_3 , Gd_5Si_3 . Энтальпия плавления силицида рассчитана как сумма взятых в пропорциональном соотношении энтальпий плавления близлежащих соседей по ряду РЗМ. Энтропии плавления определены на основе данных по энтальпиям плавления и температурам плавления, определенных методом ДТА (табл. 4).

РЕЗЮМЕ. На основі експериментально визначених температурних залежностей ентальпій сполук Ln_5Si_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$) проведено розрахунок температурних залежностей теплоємності та ентальпій плавлення для інших силіцидів церієвої підгрупи.

SUMMARY. On a basis experimentally obtained temperature dependences of enthalpies of compounds Ln_5Si_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$) we calculated of temperature dependences of heat capacity and enthalpy of melting for other silicides of cerium subgroup.

1. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. -М.: Металлургия, 1979.

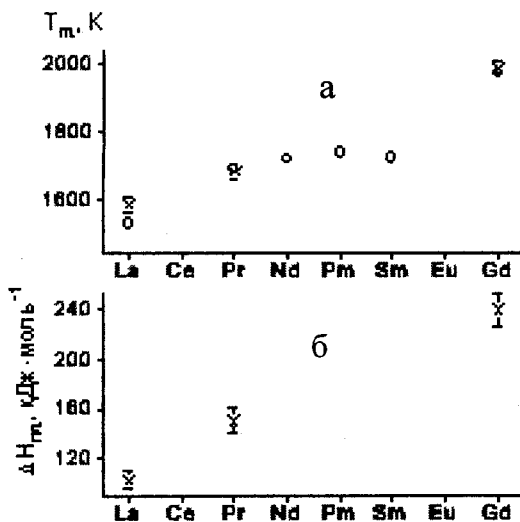


Рис. 2. Температуры (а) и энтальпии (б) плавления низших силицидов РЗМ цериевой подгруппы.

установленных нами путем измерения их энтальпий, с найденными методом ДТА (погрешность определения около 1%) при изучении фазовых равновесий в двойных системах РЗМ—Si. Как видно из рис. 2, температуры плавления в ряду силицидов $\text{La}_5\text{Si}_3 - \text{Gd}_5\text{Si}_3$ возрастают. Одновременно увеличиваются и энтальпии плавления в этом направлении. Кроме этого, периоды кристаллических решеток соединений уменьшаются, а температуры Дебая увеличиваются [12]. Такое изменение характеристик, определяющих прочность кристаллической решетки соединений, указывает на то, что превалирующее влияние на характер и прочность хими-

2. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. -М.: Мир, 1986.
3. Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. -М.: Металлургия, 1971.
4. Буянов Ю.И., Великанова Т.Я., Лузан С.П. и др. Особенности взаимодействия редкоземельных металлов с кремнием. -Киев, Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, 1997.
5. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Порошковая металлургия. -1994. -№ 3/4. -С. 48—53.
6. Горбачук Н.П., Болгар А.С., Блиндер А.В. // Там же. -1997. -№ 9/10. -С. 51—56.
7. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Теплофизика высоких температур. -1996. -34, № 4. -С. 541—545.
8. Литвиненко В.Ф., Болгар А.С., Муратов В.Б. и др. Обработка экспериментальных данных по энтальпии с учетом дополнительных условий. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, 1984.
9. Горбачук Н.П., Болгар А.С., Блиндер А.В. Термодинамические свойства силицидов. -Киев, 1995.
10. Ельшиевич М.А. Спектры редких земель. -М.: УНТТЛ, 1953.
11. Крикля А.И. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1986.
12. Сафонов В.Н. Автореф. дис. ... канд. физ-мат. наук. -Свердловск, 1984.
13. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В., Моисеев Н.В. // Журн. физ. химии. -1994. -68, № 12. -С. 2124—2127.
14. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В., Моисеев Н.В. // Там же. -1996. -70, № 3. -С. 491—494.
15. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. и др. // Термодинамика металлических сплавов. -1994. -Киев: Ин-т проблем материаловедения НАНУ. -С. 148—154.
16. Горбачук Н.П. // Порошк. металлургия. -2008. № 11/12. -С. 105—110.
17. Вайнштейн Э.Е., Бриль М.Н., Старый И.Б. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1967. -3, № 4. -С. 644—648.
18. Атоян А.М., Барабанов А.Ф., Максимов Л.А. // Физика тв. тела. -1979. -21, № 1. -С. 15—22.
19. Bulanova M.V., Zheltov P.N., Meleshevich K.A. et al. // J. Alloys Compds. -2001. -329, № 1-2. - P.214-223.
20. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1986. -№ 3. -С. 82—87.
21. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И., Обушенко И.М. // Докл. АН УССР. Сер. А. -1984. № 11. -С. 80—85.
22. Еременко В.Н., Буянов Ю.И., Мелешевич К.А., Марценюк П.С. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 10. -С. 1047—1053.

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

Поступила 13.05.2010

УДК 621.315.592:535

Д.М. Фрейк, Л.В. Туровська, Л.Й. Межиловська, І.В. Горічок

ТЕРМОДИНАМІКА І КРИСТАЛОХІМІЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ РbTe ПРИ ДВОТЕМПЕРАТУРНОМУ ВІДПАЛІ *

Вперше, використовуючи метод термодинамічних потенціалів та кристалохімічний формалізм, визначено константи рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення та величину диспропорціонування зарядових станів катіонних вакансій та міжвузлового плюмбуму в кристалах плюмбум телуриду при їх двотемпературному відпаді. Розраховано залежності концентрації домінуючих точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв струму від технологічних факторів, встановлено умови реалізації термодинамічного *n-p*-переходу.

У напівпровідниках $A^{IV}B^{VI}$, якщо вміст сторонніх домішок не перевищує фонові величини, тип і концентрація вільних носіїв заряду для області домішкової провідності зумовлені власними точковими дефектами кристалічної ґратки [1, 2]. Плюмбум телурид характеризується двосторонньою областю гомогенності і має провідність *n*-ти-

пу при надлишку свинцю відносно стехіометричного складу і провідність *p*-типу при надлишку халькогену [1, 2]. У ряді робіт [3—5] прийнято, що в плюмбум телуриді переважаючими є дефекти Френкеля. Зроблено висновок, що донорні рівні, пов'язані із плюмбумом у міжвузлях (Pb_i), а акцепторні — з вакансіями плюмбуму (V_{Pb}). Ці дані

* Роботу виконано в рамках наукових проектів МОН України (державні реєстраційні номери 0109U007537, 0107U006768).