

О СВЯЗЯХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ У НЕКОТОРЫХ СИЛИЦИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

А.Д. Осипов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: adavikos(@)kipt.kharkiv.ua; тел. +38(057)335-62-93

Показано, что энтальпии образования у некоторых силицидов элементов IV группы в значительной мере определяются комплектами эффективных потенциалов, содержащих характерные значения потенциалов ионизации атомов.

При разработке технологий получения различных материалов повышенной чистоты, изучении радиационного охрупчивания учитывается много факторов, зависящих от условий получения, энергий взаимодействия компонент, энтальпии образования соединений, температур фазовых превращений и др. [1-3].

При определении отмеченных характеристик используются различные выражения, полуэмпирические соотношения, которые содержат много величин, подгоночные параметры.

В теории функционала плотности для полной энергии связи атомов в соединениях (E_c) учитываются полная кинетическая энергия неоднородного электронного газа (T), электрон-ядерная энергия (U_{en}), электрон-электронная потенциальная энергия (U_{ee}) и потенциальная энергия взаимодействия ядер (U_{nn}).

Для многих соединений основной вклад определяется величиной U_{nn} , зависящей от полного заряда внешней оболочки атомов (ne), заряда ядер (Z_a), длин связи и различных постоянных (C_k) [2].

Для энергии связи, энтальпий образования соединений используются различные методы, соотношения, которые содержат много величин. Представляет интерес определить наиболее существенные факторы для некоторых материалов, связи их с атомными величинами.

В работе [4] при определении температур значительного изменения напряжений течения (T_τ), хрупкопластичного перехода (ХПП) (T_x) применялись функции, содержащие комплекты атомных величин.

Использование функций, величин, аналогичных применяемым в работах [1-4], позволяет определить энтальпии образования соединений, зависимости от атомных величин и другие характеристики.

Целью данной работы является определение связей между энтальпиями образования у некоторых силицидов элементов IV группы и комплектами эффективных потенциалов, содержащих атомно-электронные величины.

Для определения энтальпий образования у ряда соединений используется метод эффективных потенциалов, в котором, аналогично работе [4], учитываются зависимости: фундаментальные, модельные, корректирующие, зарядовые, энергоимпульсные и степени их влияния.

Выделяя наиболее существенные факторы, расчетные энтальпии образования ΔH_f^t у ряда соединений A_mB_n , можно оценить из упрощенного выражения:

$$\Delta H_f^t = (H_{fl} \cdot V_f \cdot C_f \pm \Delta H_f) V_v \quad (1)$$

где H_{fl} – постоянная, кДж/моль,

$$V_f = (V_f^A \cdot V_f^B)^{0,5} \cdot V_d$$

Для элементов А: $V_f^A = V_z \cdot V_p \cdot V_e$,

V_f^B – функция, учитывающая степени влияния атомов В;

$\Delta H_f, V_e$ – дополнительные составляющие.

$$V_d = d_0/d_e,$$

где d_e – межатомные расстояния, нм [5-7], $d_0 = 0,1$ нм;

$$V_z = V_z(C_a Z_a^\alpha, C_b Z_b); \quad V_p = C_i I_{Vi} / I_{Vk}$$

Z_a, Z_b – зарядовые числа и числа электронов связи атомов; C_f, C_a, C_b, C_i – функции, учитывающие степени влияния соответствующих величин. $I_{Vi} \approx I_i, I_i$ – i -й потенциал ионизации атомов, эВ [5, 6]; I_{Vk} – величина, аналогичная I_{Vi} ; $V_e, \Delta H_f$ – дополнительные составляющие.

При вычислении ΔH_f^t (1) у ряда силицидов A_mB_n используются следующие значения величин: $H_{fl} = 2$ кДж/моль, для Ti, Zr, Hf $I_{Vi} = I_7$; Si – I_5 . $V_z = C_a Z_a^\alpha$; $C_i = 0,5$; $\alpha \approx 0,7$; $V_e = 1$, $\Delta H_f, C_b Z_b$ – малые величины; $C_f = C_a = 1, V_v = m+n$.

В таблице приведены расчетные ($-\Delta H_f^t$ (1)) и известные [7] энтальпии образования у некоторых соединений A_mB_n .

Расчетные ($-\Delta H_f^t$ (1)) и известные [7] энтальпии образования у некоторых соединений, кДж/моль

Материал	$-\Delta H_f^t$		$\delta, \%$
	(2)	[7]	
Ti ₅ Si ₃	610	580	+5
Zr ₅ Si ₃	540	613	-14
Hf ₅ Si ₃	640	562,6	+14

Выражение, аналогичное (1), определяет также энергии атомизации H_{298}^0 у ряда элементов.

При значении величин таких же или близких к использованным в (1), отношения расчетных энергий атомизации $-\Delta H_f^t$ к известным ΔH_{298}^0 [6] имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^t / \Delta H_{f298}^0 &= 400/(370...452) \text{ у Si;} \\ 450/470 &- \text{Ti;} \\ 500/(584...600) &- \text{Zr;} \\ 680/621 &- \text{Hf.} \end{aligned}$$

Комплекты эффективных функционалов, аналогичные (1), при некоторых изменениях определяют также расчетные температуры плавления T_m^t у многих элементов при использовании выражения:

$$T_m^t = T_{m1} C_{m1} V_{m1} + \Delta T_m, \quad (2)$$

где T_{m1} – постоянная; V_{m1} , C_{m1} – величины, аналогичные V_f , C_f в (1); ΔT_m – малая величина.

При вычислении T_m^t по (2) для ряда элементов использованы значения величин, в основном, такие же, как и в (1).

$$\text{При этом } T_{m1} \approx 20 \text{ К, } V_z = Z_a^\alpha + Z_b, Z_b = 4.$$

Применение выражения (2) с учетом степеней влияния компонент соединений $A_m B_n$, мольных долей, характеристик элементов [5-7] позволяет оценить также температуры плавления T_m^{tc} у ряда силицидов.

Для Ti, Zr, Hf, их силицидов расчетные температуры плавления T_m^{tc} отличаются от известных [5-7], в основном, в пределах $\sim 20\%$.

Приведенные данные показывают, что энтальпии образования у некоторых силицидов элементов IV группы в значительной мере определяются комплектами эффективных потенциалов, содержащих характерные значения зарядовых чисел потенциалов ионизации атомов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П. Черняева. *Радиационные дефекты и набухание металлов*. Киев: «Наукова думка», 1988, с. 296.
2. Н. Марч, В. Кон, П. Вашишта и др. *Теория неоднородного электронного газа* / Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча / Пер. с англ. М.: «Мир», 1987, с. 400.
3. Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. *Силициды*. М.: «Металлургия», 1979.
4. А.Д. Осипов // *Порошковая металлургия*. 1992, №9, с. 88-91.
5. *Свойства элементов*. В двух частях. Ч.1. *Физические свойства*: Справочник. М.: «Металлургия», 1976, с. 400.
6. *Физические величины*: Справочник / Под ред. М.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: «Энергоиздат», 1991.
7. К.С. Краснов, Н.В. Филиппенко, В.А. Бабкова и др. *Молекулярные постоянные неорганических соединений*: Справочник / Под ред. К.С. Краснова. Л.: «Химия», 1979, с. 448.

Статья поступила в редакцию 13.11.2013 г.

ПРО ЗВ'ЯЗКИ ЕНТАЛЬПІЙ УТВОРЕННЯ В ДЕЯКИХ СИЛІЦИДІВ ЕЛЕМЕНТІВ IV ГРУПИ

О.Д. Осипов

Показано, що ентальпії утворення в деяких силіцидів елементів IV групи в значній мірі визначаються комплектами ефективних функціоналів, які містять характерні значення потенціалів іонізації, числа зв'язку атомів.

ABOUT OF BINDING ENTHALPY OF FORMATION SOME SILICIDES OF ELEMENTS IV GROUPS

A.D. Osipov

It is show that enthalpy of formation silicide of elements IV groups considerable dependence from effective functionals which contain of characteristic potentials ionisation atoms.