

хим. журн. -1995. -61, № 11. -С. 11—14.

7. Голованева И.Ф., Штеменко А.В., Котельникова А.С., Мисаилова Т.В. // Журн. неорган. химии. -1986. -31. -С. 911—916.

8. Шаповал А.Н., Штеменко А.В. // Вопросы химии

и хим. технол. -2005. -№ 3. -С. 32, 33.

9. Османов Н.С., Мисаилова Т.В., Котельникова А.С. и др. // Журн. неорган. химии. -1988. -33. -С. 628—635.

10. Синякова Г.С., Панова Л.М., Арт Д.Р. // Изв. АН Латв ССР. Сер. хим. -1975. -№ 2. -С. 141, 142.

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск

Поступила 12.10.2005

УДК 536.63'722 : 666.281

**Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко**

### **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Er}_5\text{Si}_3$ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР**

Впервые методами адиабатической калориметрии и смешения исследована теплоемкость и энтальпия  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  в температурном интервале 53—2304 К. Рассчитаны стандартные значения и температурные зависимости основных термодинамических функций соединения, определены энтальпия и энтропия плавления.

Среди тугоплавких соединений редкоземельных металлов (РЗМ) особое место занимают силициды, с уникальными физическими и физико-химическими свойствами, создающие надежную основу для применения их в различных областях народного хозяйства — металлургии, химической и керамической отраслях промышленности, микроэлектронике и т.д. Практическая реализация возможностей этих соединений, обоснование выбора составов сплавов с набором необходимых характеристик требует знания природы физико-химического взаимодействия компонентов в широких температурных интервалах, характера их поведения в условиях эксплуатации и, особенно, при повышенных температурах. Такую информацию предоставляют диаграммы состояния и термодинамические характеристики. Систематическое исследование фазовых равновесий бинарных систем РЗМ с кремнием, начатое в 70—80 годах прошлого столетия, стимулировало исследования термодинамических свойств. Однако до настоящего времени информация о термодинамических характеристиках силицидов РЗМ, и особенно иттриевой подгруппы, в частности эрбия, ограничена данными [1] о предельной энтальпии растворения Er в жидком кремнии, составляющей  $-173 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и полученными в работе [2] величинами стандартных энтальпий образования  $\Delta_f H^\circ$  ( $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{ат}$ ):  $-70.7 \pm 3.1$  ( $\text{Er}_5\text{Si}_3$ ),  $-84.9 \pm 2.5$  ( $\text{ErSi}$ ),  $-62.6 \pm 1.8$  ( $\text{ErSi}_2$ ). Сведения о теплоемкости, энтальпии и других характеристиках в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование теплоемкости, энтальпии и расчет термодинамических функций низшего силицида эрбия  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  в диапазоне температур от жидкого азота до плавления и жидкой фазы. Образец для исследований получен методом дуговой плавки в среде аргона из элементов Si (99.99 % мас.) и Er (99.80 % мас.), взятых в стехиометрическом соотношении. Гомогенизирующий отжиг проводился в течение 20 ч при температуре  $1150^\circ\text{C}$  и 100 ч — при  $1500^\circ\text{C}$  в среде аргона. Аттестация образца проведена методами металлографического и рентгенофазового анализов. Рентгеновская дифрактограмма порошка  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  (рис. 1) получена на установке ДРОН-3 с вращением образца и записью по точкам в персональную ЭВМ. Съемка проводилась в  $K_\alpha$ -излучении меди при силе тока на рентгеновской трубке 30 мА с шагом сканирования  $0.03^\circ$  и периодом времени для подсчета импульсов в точке, равном 5 с.

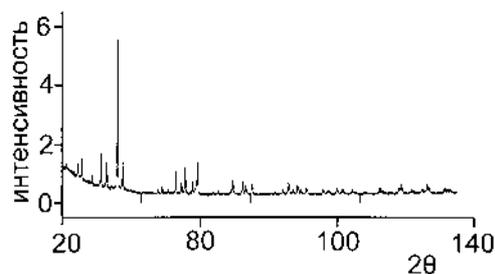


Рис. 1. Дифрактограмма  $\text{Er}_5\text{Si}_3$ .

© Н.П. Горбачук, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, 2006

Для идентификации фаз использовали программу PowderCell, с помощью которой были рассчитаны теоретические дифрактограммы по кристаллографическим данным, приведенным в монографии [3] и оригинальной работе [4]. Было установлено, что выплавленный и отожженный силицид, зашихтованный как  $\text{Er}_5\text{Si}_3$ , имеет структурный тип  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  и содержит около 4 % мас.  $\text{Er}_5\text{Si}_4$  (тип  $\text{Sm}_5\text{Ge}_4$ ). Периоды решетки  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  составили:  $a=0.8307$ ,  $b=0.6225$  нм.

Теплоемкость образца  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  (табл. 1) массой 17.19 г измерена адиабатическим методом с периодическим вводом тепла на низкотемпературной образцовой теплофизической установке (УНТО) [5], аттестованной по  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (свидетельство № 147-71 по государственному реестру мер и измерительных приборов СССР, раздел "государственные образцы"). Погрешность измерений не превышала 0.4 %. Отметим, что экспериментальные данные не подвергали коррекции на наличие другой фазы, поскольку погрешность, вносимая малым количеством примесной фазы в измеренную теплоемкость, сравнима с погрешностью определения последней. Из данных табл. 1 видно, что температурная зависимость теплоемкости  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  имеет аномалию при  $71.9 \pm 0.4$  К. Авторами работы [6], на основании полученных кривых зависимости намагниченности  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  в полях разной напряженности от температуры, сделан вывод о существовании в этом соединении, как и в других редкоземельных металлах и сплавах на их основе, конкурирующих обменных взаимодействий, приводящих к формированию неколлине-

арного упорядочения магнитных моментов. Наложение внешнего магнитного поля, превышающего некоторое значение, приводит, как правило, к разрушению такой структуры и установлению ферромагнитного упорядочения (переход типа порядок—порядок). Спин-переориентационный переход такого типа, по мнению авторов [6], обуславливает существование на полевых зависимостях намагниченности  $\sigma(H)$  размытых максимумов, постепенно исчезающих при некотором критическом значении напряженности магнитного поля, характеризующего энергетический барьер, разграничивающий условия устойчивости двух магнитных структур.

Зависимость удельного электросопротивления от температуры  $\rho(T)$  [6] имеет резкую аномалию. Из расчета по экспериментальным данным величин  $d\rho/dt(T)$  определена температура фазового перехода  $T_p$ , равная 15.5 К. Выше этой температуры зависимость  $\rho(T)$  нелинейная, что, по всей видимости, связано с наличием в парамагнитной области зависящего от температуры магнитного вклада в электросопротивление, обусловленного  $s$ - $f$ -рассеянием носителей тока.

Изучение температурных зависимостей намагниченности и электросопротивления в  $\text{Tb}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Gd}_5\text{Si}_3$  [7], являющихся изоструктурными  $\text{Er}_5\text{Si}_3$ , показало наличие на этих кривых размытых максимумов подобно найденным для  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  [6]. Наличие слабого гистерезиса на зависимостях  $\sigma(H)$  и их нелинейность объясняется сложной магнитной структурой этих соединений. Приведенные в [8] измерения теплоемкости и коэффициента тер-

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные значения теплоемкости ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ )  $\text{Er}_5\text{Si}_3$

$T, \text{К}$	$C_p^o$						
53.04	125.01	69.20	151.26	108.50	166.82	197.52	195.16
54.46	127.50	70.16	156.49	115.95	169.31	208.21	197.09
55.85	129.02	71.54	166.16	124.33	173.34	213.88	198.56
56.57	130.23	72.28	160.03	132.49	176.75	214.47	198.61
57.10	130.72	73.01	154.02	139.32	180.43	222.79	200.22
59.51	134.40	74.62	153.56	145.91	181.63	231.77	201.60
60.34	135.35	77.15	153.69	153.93	183.28	240.09	203.02
60.44	135.60	78.40	154.03	162.27	187.78	248.36	204.32
63.03	139.90	79.79	154.43	170.07	189.63	257.77	206.01
63.50	140.50	82.72	155.75	177.01	190.77	267.70	207.47
66.10	144.51	86.16	156.49	180.24	191.92	276.70	208.50
66.23	144.76	92.11	158.80	185.22	193.50	285.44	209.40
68.31	148.47	100.51	162.29	186.44	193.12	293.12	210.08

мического расширения (к.т.р.) на образцах, исследованных в [7], позволили установить наличие на кривых  $C_p(T)$  и  $\alpha(T)$  двух последовательных фазовых превращений у  $Tb_5Si_3$ . Причем первый переход, являющийся, по мнению авторов [8], переходом типа порядок—порядок с перестройкой спиральной антиферромагнитной структуры в простую антиферромагнитную, реализуется при температуре, соответствующей изгибам на зависимостях намагниченности  $\sigma(T)$  и удельного электро-сопротивления  $\rho(T)$  [7]. Разупорядочение антиферромагнитной структуры происходит в точке Нееля, равной  $73 \pm 0.5$  К, по данным по теплоемкости и  $T_{II}=76 \pm 3$  К — по данным по к.т.р. Из указанного выше следует, что аномалия на  $C_p^o(T)$ , обнаруженная в настоящей работе при  $T=71.9 \pm 0.4$  К, вероятно, обусловлена переходом из упорядоченной магнитной структуры в разупорядоченную, а при 15.5 К [6] — переходом типа порядок—порядок.

Сглаживание экспериментальных данных  $C_p^o$  (табл. 1), соответствующих магнитноразупорядоченному состоянию (92.11—293.12 К), проводили методом скользящей аппроксимации кубическими многочленами с весовыми коэффициентами [5]. Среднее относительное отклонение экспериментальных величин от сглаженной кривой составило 0.17 %. Экстраполяцию к 0 К сглаженных величин теплоемкости проводили с использованием модельного уравнения [5]:

$$C_p^o(T) = \gamma T + D \left( \frac{\Theta_D}{T} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} E_i \left( \frac{\Theta_{E_i}}{T} \right), \quad (1)$$

где  $\gamma$  — коэффициент электронной теплоемкости,  $\left( \frac{\Theta_D}{T} \right)$  и  $\sum_{i=1}^{n-1} E_i \left( \frac{\Theta_{E_i}}{T} \right)$  — теплоемкости по Дебаю и Эйнштейну соответственно,  $n$  — количество атомов в химической формуле вещества. Параметры уравнения (1), составившие  $29.5 \cdot 10^{-3}$  Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-2}$  ( $\gamma$ ), 117 К ( $\Theta_D$ ), 96, 95, 372 К ( $\Theta_{E_i}$ ), являются подгонными, поскольку подбором их добивались минимизации отклонения рассчитанных по уравнению (1) и сглаженных значений теплоемкости (рис. 2), составившего в среднем 0.51 %.

Составляющая теплоемкости  $Er_5Si_3$ , обусловленная магнитным превращением  $C_M(T)$ , найдена как разность экспериментальных и рассчитанных по уравнению (1) величин. На

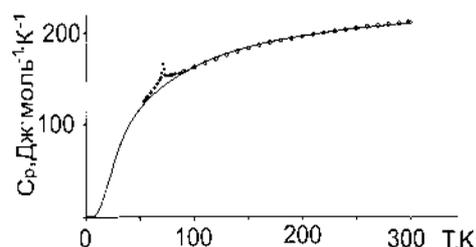


Рис. 2. Теплоемкость  $Er_5Si_3$ : "—" — расчет по уравнению (1); "+" — магнитный вклад; "o" — сглаженные значения.

основании зависимостей  $C_M(T)/T$  и  $C_M(T)$  определены магнитный вклад в энтропию и энтальпию, составившие  $5.9$  Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$  и  $331$  Дж·моль $^{-1}$ . Рассчитанные по известным термодинамическим соотношениям значения термодинамических функций при 298.15 К с учетом магнитного вклада составили:  $H^o(T) - H^o(0 \text{ К}) = 48422 \pm 245$  Дж·моль $^{-1}$ ,  $C_p^o(T) = 210.51 \pm 0.84$  Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ ,  $S^o(T) = 392.9 \pm 3.2$  Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ ,  $\Phi^o(T) = 230.3 \pm 3.5$  Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ .

Энтальпия  $Er_5Si_3$  (табл. 2) измерена методом смешения на высокотемпературном дифференциальном калориметре и высокотемпературной калориметрической установке [9] с погрешностью, не превышающей 1.5 %. Из табл. 2 видно скачкообразное увеличение этой характеристики в интервале температур 2210—2242 К, что связано с его плавлением. Температура плавления  $Er_5Si_3$ , опре-

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные значения энтальпии (Дж·моль $^{-1}$ )  $Er_5Si_3$

$T, \text{ К}$	$H^o(T) - H^o(298.15)$	$T, \text{ К}$	$H^o(T) - H^o(298.15)$	$T, \text{ К}$	$H^o(T) - H^o(298.15)$
438	30013	822	119159	1628	330435
463	35266	842	125162	1735	359775
475	38614	897	137676	1827	385808
498	43186	918	143564	1910	408194
532	51012	943	150186	2034	442632
536	51962	985	160317	2117	467146
573	59977	1002	165253	2173	482091
610	69519	1100	190812	2184	486490
619	71573	1216	220259	2210	493997
639	76235	1237	225919	2242	834767
668	83147	1324	249310	2257	854343
714	93772	1390	266354	2304	879304
781	110318	1537	304836		

деленная нами как средняя для этого интервала, составляет  $2226 \pm 35$  К и удовлетворительно согласуется с приведенной в работе [4] величиной, равной 2221 К. Погрешность определения ее включает и погрешность определения температуры оптического термометром, составляющую 0.8 % от измеренной величины.

Для аппроксимации экспериментальных значений энтальпии в интервале 438—2226 К использовали уравнение Майера–Келли:

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

а для жидкофазного состояния — линейную зависимость:

$$H^0(T) - H^0(298.15 \text{ К}) = aT + b. \quad (3)$$

Коэффициенты уравнения (2) находили методом наименьших квадратов с наложением двух граничных условий [9]: нулевого значения энтальпии при 298.15 К и стандартного значения теплоемкости, что позволило согласовать низко- и высокотемпературные величины теплоемкости исследуемого силицида. Коэффициенты уравнения (3) найдены с первым граничным условием. С учетом найденных параметров уравнения (2) и (3), аппроксимирующие энтальпию ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ )  $\text{Er}_5\text{Si}_3$ , принимают вид:

$$H^0(T) - H^0(298.15 \text{ К}) = 20.958 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 209.05 \cdot T + 980753 \cdot T^{-1} - 67479; \quad (4)$$

$$H^0(T) - H^0(298.15 \text{ К}) = 434.59 \cdot T - 129573. \quad (5)$$

При доверительной вероятности 0.95 величины энтальпии, рассчитанные по уравнениям (4) и (5), характеризуются средним относительным доверительным интервалом, равным соответственно 0.70 и 1.73 %. Энтальпия плавления силицида, найденная как разность величин, полученных экстраполяцией уравнений (4) и (5) к температуре плавления, составляет  $335.7 \pm 18.1$  кДж·моль<sup>-1</sup>, а энтропия —  $150.8 \pm 8.1$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

На основании уравнения (4), с учетом  $S^0(298.15 \text{ К})$  и известных термодинамических соотношений, получены температурные зависимости теплоемкости, энтропии и приведенной энергии Гиббса ( $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ) для интервала 298.15—2226 К:

$$C_p^0(T) = 41.916 \cdot 10^{-3} \cdot T + 209.05 - 980753 \cdot T^{-2}; \quad (6)$$

$$S^0(T) = 41.916 \cdot 10^{-3} \cdot T + 209.05 \cdot \ln T + 490377 \cdot T^{-2} - 816.28; \quad (7)$$

$$\Phi'(T) = 20.958 \cdot 10^{-3} \cdot T + 209.05 \cdot \ln T + 67749 \cdot T^{-1} - 490377 \cdot T^{-2} - 1025.33. \quad (8)$$

Сопоставление полученных в настоящей работе величин теплоемкости  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  с таковыми для изоструктурных силицидов  $\text{La}_5\text{Si}_3$  [10],  $\text{Gd}_5\text{Si}_3$  [8, 11] и  $\text{Tb}_5\text{Si}_3$  [8] показывает, что в парамагнитной области (120—300 К) кривые теплоемкости  $\text{Gd}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Tb}_5\text{Si}_3$  [8] пересекают найденную нами зависимость  $C_p^0(T)$  при 200 и 240 К соответственно. При этом в начале указанного температурного интервала теплоемкость силицидов гадолиния и тербия выше, чем у  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  на 7 и 9 %, а в конце интервала — ниже на 3 и 1.8 % соответственно. Величины теплоемкости, приведенные в работе [10] для  $\text{La}_5\text{Si}_3$ , ниже, чем у  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  во всем интервале. Причем разница уменьшается от 11 % при 100 К до 1.7 % при 298.15 К. Из данных работы [11] видно превышение  $C_p^0$  у  $\text{Gd}_5\text{Si}_3$  по сравнению с  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  с уменьшением разницы от 4 до 0.7 % в интервале 100—298.15 К. Основными вкладками, определяющими изобарную теплоемкость в области низких температур для упомянутых выше силицидов, являются электронный, фонный, магнитный и вклад по Шоттки ( $\text{Tb}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Er}_5\text{Si}_3$ ), обусловленный эффектом Штарка. Отсутствие необходимых данных не позволяет произвести расчет этих вкладов. Однако, очевидно, разницу в уровнях теплоемкости в парамагнитной области  $\text{La}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Gd}_5\text{Si}_3$ , с одной стороны, и  $\text{Tb}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  — с другой, определяют, в основном, составляющие по Шоттки. Оценка вклада по Шоттки для  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  как разницы величин теплоемкости, рассчитанных для этого соединения по уравнению (1) и таковых для  $\text{La}_5\text{Si}_3$  [10] в предположении равенства регулярных частей теплоемкости (сумма фонного и электронного вкладов) показывает, что максимум этой составляющей находится при 40—50 К. Это, в свою очередь, указывает на незначительные энергетические параметры расщепления основного состояния иона  $\text{Er}^{3+}$  полем решетки силицида. Монотонный характер изменения теплоемкости  $\text{Er}_5\text{Si}_3$ , рассчитанный по уравнению (6), вплоть до температуры плавления свидетельствует об отсутствии либо незначительной величине составляющей, обусловленной образованием термических вакансий. Ввиду значительной удаленности (более  $6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ) ближайшего от основного уровня энергии  $\text{Er}^{3+}$  [12] вклад в теплоемкость по Шоттки, обусловленный мультиплетной структурой термов, для  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  будет незначителен. Оценка его для двухуровневой системы (основ-

ной и первый возбужденный уровень) показывает, что его величина в исследуемой области температур значительно ниже погрешности определения изобарной теплоемкости из данных по энтальпии (4—5 %). При температурах выше комнатных, когда фоновая составляющая теплоемкости близка к предельному значению (3Rn), основными вкладками, определяющими разницу в величинах изобарной теплоемкости и изоструктурных силицидов, являются электронный, ангармонический и в меньшей степени — вклад по Шоттки, обусловленный эффектом Штарка, влияние которого может проявляться вплоть до 1000 К. По-видимому, этим и объясняется более заметный температурный ход теплоемкости у  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  по сравнению с  $\text{La}_5\text{Si}_3$  [13] и  $\text{Gd}_5\text{Si}_3$  [11].

Следует отметить, что теплоемкость исследуемого в настоящей работе силицида при плавлении увеличивается на 43.8 %, что можно рассматривать как указание на сильное изменение ближнего порядка в этом соединении в процессе плавления. Увеличение энтальпий плавления силицидов  $\text{R}_5\text{Si}_3$  ( $\text{R} = \text{PЗМ}$ ) в ряду от лантана до гадолиния [14] и Er вместе с увеличением температур плавления, относительной термической стабильностью ( $T_{\text{пл.Р}}/T_{\text{пл.Си}}$ ) и уменьшением объемов элементарных ячеек за счет эффекта лантаноидного сжатия свидетельствует об увеличении прочности химической связи в этом направлении за счет увеличения доли ковалентных составляющих связей Me—Me и Me—Si в общей энергии связи.

**РЕЗЮМЕ.** Вперше методами адиабатичної калориметрії і змішування досліджено теплоємність та ентальпію  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  в температурному інтервалі 53—2304 К. Розраховано стандартні значення і температурні залеж

ності основних термодинамічних функцій сполуки, визначено ентальпію і ентропію плавлення.

**SUMMARY.** In the first time by adiabatic and drop calorimetry method the heat capacity and enthalpy were investigated in temperature range 53—2304 K. The standard values and the temperature dependences of  $\text{Er}_5\text{Si}_3$  thermodynamic functions enthalpy and entropy of melting were calculated.

1. Баталін Г.І., Судовцова В.С., Стреганова Н.В. // Укр. хім. журн. -1998. -**51**, № 7. -С. 775—777.
2. Meschel S.V., Kleppa O.J. // J. Chim. Phes. -1997. -**94**. -Р. 928—938.
3. Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. -М.: Металлургия, 1971.
4. Лузан С.П., Буянов Ю.Г., Марценюк П.С. // Порошк. металлургия. -1977. -№ 1/2. -С. 24—30.
5. Болгар А.С., Крикля А.И., Суодис А.П., Блиндер А.В. // Журн. физ. химии. -1998. -**72**, № 4. -С. 439—443.
6. Сафонов В.Н., Гельд П.В., Верещагин Ю.А., Калишевич Г.Н. // Физика тв. тела. -1983. -**25**, № 11. -С. 3471—3473.
7. Сафонов В.Н., Гельд П.В., Сычев Н.Н. и др. // Там же. -1983. -**25**, № 9. -С. 2785, 2786.
8. Сафонов В.Н., Бармин С.М., Севастьянов А.А., Гельд П.В. // Там же. -1983. -**27**, № 9. -С. 2870—2872.
9. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Теплофизика высоких температур. -1996. -**34**, № 4. -С. 541—545.
10. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В., Моисеев Н.В. // Журн. физ. химии. -1996. -**70**, № 3. -С. 491—494.
11. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В., Мелешевич К.А. // Физическое материаловедение и физико-химические основы создания новых материалов. -Киев: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 1994. -С. 130—138.
12. Dieke G.H., Crosswhite H.M. // J. Applied Optics. -1963. -**2**, № 7. -Р. 675—686.
13. Болгар А.С., Горбачук Н.П., Блиндер А.В. // Порошк. металлургия. -1994. -№ 3/4. -С. 48—53.
14. Горбачук Н.П., Болгар А.С., Блиндер А.В. Термодинамические свойства силицидов. -Киев, 1995.

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

Поступила 10.10.2005