

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М.Францевича

ГОРБАЧУК МИКОЛА ПЕТРОВИЧ



УДК 536.631.722:281.289.65

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИЛЦИДІВ ТА ГЕРМАНІДІВ
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України.

Науковий консультант : доктор хімічних наук
Куліков Леонід Мінейович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
завідувач відділу

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор **Турчанін Михайло Анатолійович,** Донбаська державна машинобудівна академія, проректор з наукової роботи;

доктор технічних наук **Верховлюк Анатолій Михайлович,** Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України, в.о. директора;

доктор хімічних наук, професор **Сергеєв Валентин Вікторович,** Національний університет “Львівська політехніка” МОН України, в.о. завідувача кафедри фізичної та колоїдної хімії

Захист дисертації відбудеться “ 17 ” листопада 2016 р. об 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

З дисертацією можна ознайомитися в Інституті проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розіслано “ ” жовтня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук



Дуднік О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми: Однією з найчисленніших груп сполук РЗМ з силіцієм і германієм є металоподобні силіциди та германіди. Розмаїття структурних типів даної групи пояснюється наявністю різних валентних станів металів, пов'язаних з перекриттям *d*-, *f*-, *p*- і *s*- орбіталей. Для цих сполук характерним є поєднання різних типів зв'язку між атомами. Частки цих типів зв'язків можуть змінюватися в широких межах залежно від ступеню недобудованості *d*- і *f*-електронних оболонок металів і відносного вмісту атомів металу і неметалу в сполуках.

За своїми структурними та фізико-хімічними властивостями германій близький до кремнію. Аналогічна подібність спостерігається і між сполуками силіцію та германію з РЗМ: утворення ізоформульних рядів сполук складу R_5X_3 , R_5X_4 , RX , RX_{2-n} (*R*–рідкісноземельний елемент, *X*–силіцій або германій) зі структурними типами Mn_5Si_3 , Sm_5Ge_4 , FeB , CrB , $\alpha-ThSi_2$, $\alpha-GdSi_2$, AlB_2 ; утворення сполук RX_{2-n} з дефіцитом атомів неметалу в кристалічній ґратці; перевищення температури утворення силіцидів і германідів РЗМ порівняно з температурою плавлення вихідних компонентів; утворення сполук з великими тепловими ефектами. Близькість кристалохімічних властивостей РЗМ сприяє тому, що всі ізоформульні ряди є ізоструктурними, або складені з фрагментів споріднених структурних типів.

Унікальне поєднання фізичних і фізико-хімічних властивостей сполук РЗМ з р-елементами IV групи (*Si*, *Ge*) створює надійну основу для їх застосування в найрізноманітніших галузях народного господарства і, перш за все, в мікроелектроніці. Вони перспективні для дзеркальних покриттів і холлівських датчиків, здатних працювати за високих температур, резистивних матеріалів в елементах мікроелектроніки. Завдяки низькій висоті бар'єру Шотткі (0,3-0,4 eV) відповідні сполуки можуть успішно застосовуватися для створення транзисторів, інфрачервоних детекторів, випрямляючих і омичних контактів. Великі значення магнітних моментів атомів РЗМ, значні магнітокалоричні ефекти, досить високі температури переходу з магнітовпорядкованого стану в парамагнітний роблять сполуки Gd_5Si_4 , $Gd_5Si_2Ge_2$ перспективними в якості робочого тіла холодильних пристроїв, що працюють за кімнатних температур.

Практична реалізація можливостей сполук РЗМ з силіцієм і германієм, обґрунтування вибору складів сплавів з набором необхідних характеристик вимагає знання природи фізико-хімічної взаємодії компонентів в широких температурних інтервалах, характеру поведінки їх в умовах експлуатації, особливо при підвищених температурах. Таку інформацію надають діаграми стану відповідних систем і термодинамічні характеристики існуючих фаз.

Термодинамічні властивості речовини є фундаментальними властивостями, що відображають природу хімічного зв'язку і спільно з даними про фазові рівноваги дозволяють не тільки проводити оцінку ймовірності протікання високотемпературних реакцій за участю цих речовин на основі розрахунку зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу, а й прогнозувати діаграми стану в багатокомпонентних системах. В літературі є чимало інформації про ентальпії утворення силіцидів і германідів РЗМ, а також про ентальпії змішування рідких сплавів. Дані про температурні залежності їх термодинамічних характеристик нечисленні і стосуються або до низькотемпературних областей, або до вузьких температурних інтервалів в межах магнітних фазових

перетворень в сполуках.

Згідно з рекомендаціями ІЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry), особлива увага має приділятися дослідженням нових матеріалів, які визначені не тільки як заново синтезовані, а й ті, чії термодинамічні властивості вивчені недостатньо точно в широких областях температур.

Існуючі теоретичні методи розрахунку ентальпії і теплоємності твердих тіл в широких температурних інтервалах не дозволяють отримувати достатньо надійну інформацію. Завдання теоретичного розрахунку термодинамічних функцій сполук РЗМ з силіцієм і германієм ускладнюються наявністю в них фазових перетворень, а в деяких випадках також, відсутністю інформації щодо фізичних властивостей сполук для широких областей температур. Тому для отримання надійних термодинамічних даних необхідне експериментальне дослідження їх теплоємності та ентальпії в широких областях температур.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам робіт ІІМ ім. І.М.Францевича НАН України і виконувалася в рамках тем відомчого замовлення НАН України: 0299U00512 «Високотемпературна хімія та хімічна термодинаміка тугоплавких сполук і матеріалів на їх основі, термодинамічне моделювання процесів синтезу складних композиційних матеріалів різного функціонального призначення» (1995-1998 рр.), 0199U003771 «Термодинаміка інтерметалідів d- та f-металів і матеріалів на їх основі; термодинамічне моделювання, бі-інтеркалювання полікристалічних квазідвомірних дихалькогенідів» (1999-2003 рр.), 0104U002925 «Тугоплавкі сполуки та їх нові структурні форми: синтез, кінетика взаємодії та термодинамічні властивості» (2004-2007 рр.), 010U004137 «Діаграми стану та термодинаміка багатокомпонентних систем як фізико-хімічні основи розробки нових сплавів зі специфічними властивостями; легких, твердих на основі комплексних боридів, об'ємно-аморфізованих, квазікристалоутворюючих жароміцних титанових, а також сплавів з ефектом пам'яті форми» (2006-2009 рр.), 0108U00243 «Фізико-хімічні властивості тугоплавких боридів, силіцидів, нітридів, халькогенідів d-перехідних металів та матеріалів на їх основі: синтез нових фаз, термодинамічні характеристики, механізми окислення» (2008-2010 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було – експериментальне визначення теплоємності і ентальпії силіцидів і германідів РЗМ складів R_5X_3 , RX , RX_{2-n} в широкій області температур, розрахунок температурних залежностей теплоємності, ентальпії, ентропії, приведеної енергії Гіббса, встановлення закономірностей зміни термодинамічних властивостей ізоформульних сполук з метою прогнозування їх для експериментально недосліджених.

Досягнення мети вимагало вирішення наступних завдань:

1) Методами адіабатичної калориметрії і калориметрії змішування експериментально дослідити теплоємність та ентальпію ряду силіцидів і германідів РЗМ складу R_5X_3 , RX , RX_{2-n} в області температур $50-T_{пл}$ (температура плавлення) та в рідкій фазі.

2) Розрахувати основні термодинамічні функції експериментально досліджених сполук у широкій області температур.

3) Визначити ентальпії та ентропії поліморфних перетворень і плавлення сполук.

4) На основі власних і літературних даних проаналізувати зміну термодинамічних

властивостей від порядкового номеру РЗМ та температури, і з отриманих закономірностей та аналізу складових теплоємності розрахувати термодинамічні характеристики силіцидів і германідів R_5X_3 , RX , RX_{2-n} , для яких ці дані відсутні.

Об'єкт дослідження: силіциди та германіди рідкісноземельних (La-Lu) металів.

Предмет дослідження: термодинамічні властивості силіцидів і германідів лантанодів складу R_5X_3 , RX , RX_{2-n} .

Методи дослідження. Для атестації зразків використовували хімічний, мікроструктурний і рентгенівський фазовий аналіз. Вимірювання теплоємності сполук за низьких температур (53-300 К) проводили методом адіабатичної калориметрії з дискретним введенням тепла на низькотемпературній зразковій теплофізичній установці (УНТО). Ентальпію вимірювали методом змішування на високотемпературному диференціальному калориметрі (Setaram) (300-1300 К) і високотемпературній калориметричній установці (ВКУ) (1200-2400 К). Екстраполяцію експериментальних даних до 0 К проводили шляхом оптимізації параметрів модельного рівняння для теплоємності Борна-Кармана. Експериментальні дані по ентальпії апроксимували рівняннями Майєра-Келлі та лінійними залежностями. Розрахунок температурних залежностей термодинамічних функцій виконано на основі класичних термодинамічних співвідношень.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі вперше:

- експериментально досліджено низькотемпературну теплоємність для 22 сполук РЗМ з кремнієм і германієм та уточнено для семи;
- виміряно ентальпію 29 силіцидів і германідів РЗМ від кімнатних температур до температур плавлення та для рідкої фази, розраховано значення основних термодинамічних функцій (теплоємність, ентальпія, ентропія, приведена енергія Гіббса) в широкій області температур;
- отримано величини ентальпій і ентропій поліморфних перетворень для силіцидів і германідів складу RX_{2-n} і плавлення всіх досліджених сполук;
- на підставі отриманих експериментальних даних, аналізу складових теплоємності силіцидів і германідів РЗМ, розраховано термодинамічні характеристики (теплоємність, ентальпію і ентропію плавлення) для 42 силіцидів і германідів складу R_5X_3 , RX , RX_{2-n} , для яких експериментальні дані відсутні;
- встановлено кореляційні співвідношення між температурами, ентальпіями плавлення сполук та теплоємностями розплавів, а також ентальпіями утворення сполук. На основі кореляційних співвідношень розраховано теплоємності розплавів для 42 експериментально недосліджених силіцидів і германідів, а також ентальпії утворення 31 германіду та силіциду для яких ці дані невідомі, або дуже різняться. Уточнено температури плавлення дигерманідів прометію, самарію, тулію.

Практичне значення отриманих результатів.

- одержані в роботі термодинамічні характеристики для 71 силіцидної і германідної фази будуть внесені в довідникові видання з фізичної, неорганічної хімії та металургії, до баз даних термодинамічних величин, і використані для термодинамічних розрахунків в різних областях науки і техніки;
- результати роботи можуть бути корисні як основа для перевірки модельних уявлень про природу хімічного зв'язку в сполуках РЗМ з р-елементами IV групи періодичної системи;

- спільно з даними про фазові рівноваги одержані термодинамічні характеристики складають набір необхідних відомостей для прогнозування фазових рівноваг в багатокомпонентних системах та термодинамічних властивостей експериментально недосліджених сполук;
- отримані в роботі результати можуть бути використані для оптимізації існуючих технологій синтезу тугоплавких сполук РЗМ з силіцієм і германієм, при створенні нанотехнологій цих сполук і нових функціональних матеріалів на їх основі, для розрахунку хімічних реакцій і рівноваг за високих температур;
- частина результатів дисертації може бути використана як лекційний матеріал з термодинаміки тугоплавких сполук.

Особистий внесок здобувача. Постановка задачі і план експериментальних досліджень обговорено з д.х.н., професором Болгаром А.С. Синтез зразків для досліджень проведено спільно з к.х.н. Сидорком В.Р., к.х.н. Мелешевичем К.А., рентгенівський фазовий аналіз – з к.х.н. Обушенком І.М. (відділ 6 ППМ НАНУ), а кількісний хімічний аналіз – спільно з к.х.н. Корніловою В.В. (відділ 17 ППМ НАНУ). Обговорення експериментальних результатів проведено спільно з науковим консультантом д.х.н. Куліковим Л.М. Аналіз стану проблеми, експериментальні дослідження, математичну обробку експериментальних даних, розрахунки та оцінку термодинамічних характеристик, підготовку і написання наукових праць виконано особисто здобувачем.

Апробація результатів роботи. Матеріали дисертації представлені більше ніж на 20 міжнародних конференціях і семінарах: III Міжнародний науковий семінар «Діаграми стану і термодинаміка металевих систем» (1995 р., м. Київ, Україна); IV Міжнародний науковий семінар СНД - Польща з фізики рідкоземельних сполук (1996 р., м. Київ, Україна); V Міжнародна школа-семінар «Фазові рівноваги в матеріалознавстві» (1996 р., АР Крим, Україна); XV Міжнародний науковий семінар «Теорія електронної будови тугоплавких сполук і сплавів - фундаментальні результати та їх використання в матеріалознавстві» (1997 р., м. Київ, Україна); XI Міжнародний науковий семінар «Тугоплавкі сполуки. Отримання, властивості, застосування» (1998 р., м. Київ, Україна); XVI, XVII, XVIII Міжнародні наукові семінари «Електронна будова і властивості тугоплавких сполук, сплавів і металів» (1998, 2000, 2002 рр., м. Київ, Україна); I, II, IV, V, VI, VII Міжнародні конференції «Матеріали і покриття в екстремальних умовах» (2000, 2002, 2006, 2008, 2010, 2012 рр., АР Крим, Україна); VI Міжнародна школа-семінар «Фазові рівноваги в матеріалознавстві» (2001 р., м. Київ, Україна); Міжнародна конференція «Наука про матеріали на рубежі століть» (2002 р., м. Київ, Україна); Міжнародна конференція «Сучасне матеріалознавство: досягнення і проблеми» (2005 р., м. Київ, Україна); I, II, III Міжнародні Самсонівські конференції «Матеріалознавство тугоплавких сполук» (2008, 2010, 2012 рр., м. Київ Україна); I, II Міжнародні конференції «HighMatTech» (2007, 2009 рр., м. Київ, Україна).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 52 наукові праці, з них 37 статей, 14 тез доповідей, 1 довідник.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 8 розділів, висновків і списку використаних джерел з 242 найменувань. Дисертація викладена на 366 сторінках машинописного тексту, містить 48 рисунків і 122 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та основні задачі дослідження, показано наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

У першому розділі розглянуто методи експериментального дослідження теплоємності і ентальпії речовин в твердому стані. Показано, що в кожному конкретному випадку вибір методики дослідження обумовлюється температурним інтервалом вимірювання, метою дослідження, особливостями фізико-хімічних характеристик об'єктів дослідження. З урахуванням специфічних характеристик сполук РЗМ з силіцієм і германієм (високі температури плавлення, крихкість, твердість, неможливість виготовлення зразків потрібної форми, тощо) зроблено висновок, що оптимальними методами для дослідження термодинамічних властивостей цих сполук при низьких температурах є адіабатичний метод, а при середніх (300-1200 К) і високих (вище 1200 К) – вакуумна калориметрія зміщування з використанням компактних зразків і ампульної методики. Описано методики та установки для вимірювання теплоємності і ентальпії силіцидів і германідів РЗМ зазначеними методами. Викладено способи отримання сплавів, результати їх атестації.

Теплоємність сполук виміряно адіабатичним методом на низькотемпературній теплофізичній зразковій установці (УНТО). Холодоагентом служив рідкий азот, а при 50-90 К здійснювалось відкачування його парів.

Атестація установки по стандартному зразку термодинамічних властивостей (α - Al_2O_3) показала, що похибка визначення теплоємності твердих тіл в інтервалі 50-300 К не перевищує 0,4 %.

З метою одержання основних термодинамічних функцій при низьких температурах експериментальні дані по низькотемпературній теплоємності досліджених сполук обробляли за допомогою пакету комп'ютерних програм, які забезпечили виконання згладжування експериментальних даних, їх екстраполяцію до 0 К та розрахунок ентальпії, ентропії і приведеної енергії Гіббса. Для опису температурної залежності теплоємності в інтервалі 0-300 К використано модельне рівняння Борна-Кармана:

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

де γ – коефіцієнт електронної теплоємності, $D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ та $E_i \left(\frac{\theta_{E_i}}{T} \right)$ – теплоємність за Дебаєм і Ейнштейном, відповідно; n – кількість атомів у хімічній формулі речовини.

Програмне забезпечення дозволяє знайти такі параметри рівняння (1), за яких середньоквадратичне відхилення значень теплоємності, розрахованих за (1), від експериментальних даних є мінімальним. На основі отриманої температурної залежності теплоємності розраховували значення основних термодинамічних функцій за співвідношеннями:

$$H^o(T) - H^o(0K) = \int_0^T C_p^o(T) dT, \quad (2)$$

$$S^{\circ}(T) = \int_0^T \frac{C_p^{\circ}(T)}{T} dT, \quad (3)$$

$$\phi'(T) = S^{\circ}(T) - \frac{H^{\circ}(T) - H^{\circ}(OK)}{T} \quad (4)$$

Ентальпію силіцидів і германідів в інтервалі 300-1200 К досліджено методом змішування на високотемпературному диференціальному калориметрі (ВДК) на компактних зразках масою 0,1–0,3 г, а при температурах вище 1200 К – на високотемпературній вакуумній калориметричній установці (ВКУ) з використанням ампульної методики.

Атестація ВДК і ВКУ за стандартними зразками термодинамічних властивостей СЗТВ – 3 (молібден) показала, що похибка вимірювань ентальпії твердих тіл не перевищує 1,5 %. Результати, отримані на ВДК і ВКУ, узгоджуються між собою в області перекриття температурних інтервалів в межах похибки вимірювань.

Апроксимацію експериментальних даних з ентальпії в інтервалі температур 298,15– $T_{пл}$ здійснено за рівнянням Майєра-Келлі:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,5 K) = AT^2 + BT + CT^{-1} + D \quad (5)$$

Температурні залежності теплоємності, ентропії і приведеної енергії Гіббса, отримані на основі (5), мають вигляд:

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

$$S^{\circ}(T) = 2AT + B \ln T + 0,5 CT^{-2} + E, \quad (7)$$

$$\phi'(T) = AT + B \ln T - DT^{-1} - 0,5 CT^{-2} + (E - B) \quad (8)$$

Вище температур плавлення для рідини, що відповідає складу кожної сполуки отримано декілька значень ентальпії, які апроксимовані лінійною залежністю:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298,15 K) = aT + b \quad (9)$$

Коефіцієнти температурних залежностей (5-8) розраховано методом найменших квадратів з урахуванням двох граничних умов: нульового значення ентальпії при 298,15 К та стандартних значень теплоємності та ентропії. Це забезпечило узгодження високотемпературних значень термодинамічних функцій сполуки з її низькотемпературними величинами. З урахуванням тільки першої граничної умови розраховані коефіцієнти рівнянь (5-8) для високотемпературних модифікацій дисиліцидів та дигерманідів і залежностей (9) – для всіх досліджених сполук.

Для дослідження процесів поліморфних перетворень в дисиліцидах та дигерманідах і розрахунку їх енергетичних характеристик використано калориметричну комірку ВДК. Атестацію ВДК у режимі неперервного нагрівання (охолодження) зі швидкістю зміни температури 4-5 °/хв. проведено шляхом дослідження плавлення зразків олова, алюмінію, та дегідрування гідриду титану. Результати атестації показали, що похибка вимірювань

ентальпії поліморфного перетворення даним методом не перевищує 5%, що значно точніше, ніж визначення цієї характеристики калориметричним методом (до 40 %).

Зразки для досліджень отримано прямим синтезом лантаноксидів з силіцієм і германієм в дуговій печі з невитратним вольфрамовим електродом, на мідному поді з водяним охолодженням в середовищі аргону і в присутності титанового гетера. Вихідними матеріалами були рідкісноземельні метали (99,8%) та монокристалічні кремній і германій (99,99%). Склад шихти перед плавкою відповідав стехіометрії сплаву. З метою приведення сплавів в рівноважний стан проводили їх відпалювання в середовищі гелію протягом 50-100 годин при температурах 1000-1500 К. Хімічний аналіз на вміст основних компонентів (Ln, Si, Ge) проведено методом об'ємноцентричного титрування з похибкою 0,3-0,5 % мас. (табл. 1). Аналіз сплавів на кисень виконано методом газової хроматографії. Рентгенівський фазовий аналіз проведено на установці ДРОН-3 з обертанням зразка у вигляді порошку і записом в персональний комп'ютер. Зйомка проводилась в K_{α} випромінюванні міді.

Таблиця 1

Результати атестації сплавів

Сполука	Хімічний склад, % мас.			Структ. тип	Періоди ґратки, нм.			Домішкова фаза, % мас.
	Me	Si(Ge)	O		a	b	c	
Ce ₅ Si ₃	89,3	10,7	0,09	Cr ₃ B ₃	0,7893	–	1,3813	–
NdSi _{1,8}	74,0	25,9	0,10	α -GdSi ₂	0,4156	0,4182	1,3646	–
SmSi ₂	72,9	27,1	0,02	α -GdSi ₂	0,4146	0,4072	1,3525	–
DySi ₂	74,3	25,7	0,10	α -GdSi ₂	0,4048	0,3954	1,3194	–
HoSi _{1,67}	77,8	22,1	0,11	AlB ₂	0,3817	–	0,4053	–
Er ₅ Si ₃	90,8	9,2	0,14	Mn ₅ Si ₃	0,8307	–	0,6225	–
ErSi	85,4	14,4	0,19	FeB	0,7781	0,3787	0,5611	–
ErSi _{1,67}	78,1	21,8	0,16	AlB ₂	0,3806	–	0,4099	–
Lu ₅ Si ₃	91,2	8,8	0,09	Mn ₅ Si ₃	0,8183	–	0,6269	–
LuSi	86,2	13,8	0,14	CrB	0,4149	1,0253	0,3752	–
La ₅ Ge ₃	76,0	23,9	0,02	Mn ₅ Si ₃	0,8930	–	0,6733	–
LaGe	65,6	34,3	0,02	FeB	0,8494	0,4077	0,6132	–
LaGe _{1,8}	51,1	48,8	0,02	α -GdSi ₂	0,4422	0,4302	1,4169	–
Pr ₅ Ge ₃	76,4	23,6	0,06	Mn ₅ Si ₃	0,8783	–	0,6594	–
PrGe	66,0	34,0	0,05	CrB	0,4452	1,1053	0,4061	–
PrGe _{1,8}	51,9	48,1	0,07	α -GdSi ₂	0,4246	0,4235	1,3957	–
Gd ₅ Ge ₃	78,2	21,7	0,14	Mn ₅ Si ₃	0,8569	–	0,6432	–
GdGe	68,4	31,6	0,11	CrB	0,4332	1,0774	0,3956	–
GdGe _{1,5}	59,1	40,9	0,07	AlB ₂	0,3969	–	0,4171	–
Dy ₅ Ge ₃	78,7	21,2	0,13	Mn ₅ Si ₃	0,8441	–	0,6327	–
DyGe	69,0	31,0	0,13	CrB	0,4286	1,0664	0,3915	–
DyGe ₂	52,9	47,1	0,07	DyGe _{1,85}	0,4096	2,9769	0,3989	–
Ho ₅ Ge ₃	–	–	–	Mn ₅ Si ₃	0,8418	–	0,6387	–
HoGe	–	–	–	CrB	0,4229	1,0602	0,3901	–
HoGe _{1,5}	–	–	–	AlB ₂	0,3909	–	0,4125	35-Ho ₃ Ge ₄ *
Er ₅ Ge ₃	–	–	–	Mn ₅ Si ₃	0,8351	–	0,6269	–
ErGe	–	–	–	CrB	0,4216	1,0561	0,3895	–
Lu ₅ Ge ₃	–	–	–	Mn ₅ Si ₃	0,8233	–	0,6172	–
LuGe _{1,5}	–	–	–	AlB ₂	0,3830	–	0,4050	10-LuGe _{1,8} *

*—домішкова фаза

Ідентифікацію фаз сплавів проведено шляхом співставлення експериментальних і теоретичних дифрактограм, розрахованих за допомогою спеціальних програм за кристалографічними даними, приведеними в оригінальних роботах та монографіях. Для отриманих сплавів прийняті формульні вирази з відповідними молекулярними масами.

Отже, використання трьох експериментальних установок та описаних методик обробки експериментальних даних дозволяє отримати надійні експериментальні результати з термодинамічних характеристик досліджуваних сплавів.

У другому розділі проаналізовано стан досліджень фізико-хімічних, зокрема термодинамічних властивостей нижчих за вмістом силіцію сполук Ln_5Si_3 . Оскільки ці дані для силіцидів лантану, празеодиму, гадолінію є наявні в літературі, то зроблено висновок про необхідність дослідження цих сполук в межах ітрієвої підгрупи.

Температурні залежності теплоємності та ентальпії вперше досліджених в даній роботі сполук показані на рисунках 1 і 2.

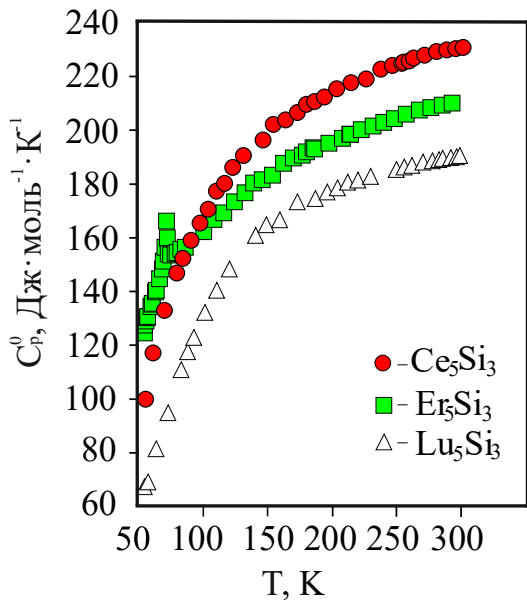


Рис. 1. Теплоємність силіцидів Ln_5Si_3 .

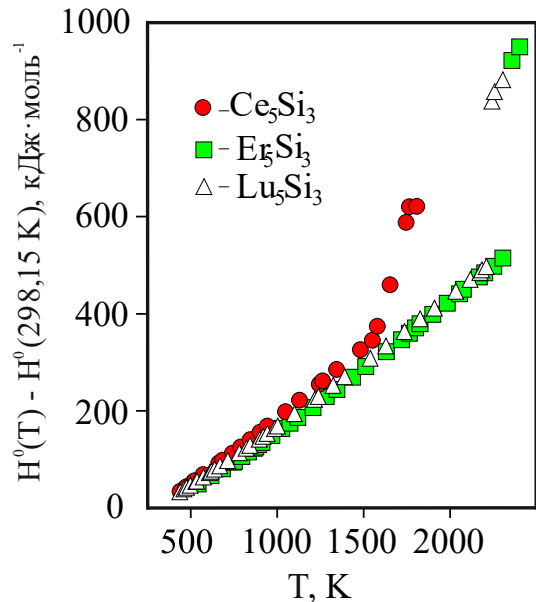


Рис. 2. Ентальпія силіцидів Ln_5Si_3 .

На залежності $C_p^0(T)$ Er_5Si_3 при $71,9 \pm 0,4$ К виявлено аномалію, яка обумовлена фазовим переходом антиферромагнетик-парамагнетик.

Значення термодинамічних функцій силіцидів Ln_5Si_3 за стандартних умов наведені в таблиці 2.

Ентальпії силіцидів змінюються монотонно до температур плавлення (рис. 2) з наступним різким зростанням, обумовленим плавленням. Експериментальні дані з ентальпії Ce_5Si_3 свідчать про перитектичний спосіб утворення сполуки. Коефіцієнти температурних залежностей (5-9) наведені в таблиці 3. При довірчій імовірності 0,95 середній відносний довірчий інтервал апроксимації експериментальних даних рівняннями (5) і (9) становить 0,7-0,9% та 1,7-2,12%, відповідно.

Звертає на себе увагу більш високий рівень теплоємності у Er_5Si_3 , розрахованої за рівнянням (6), за високих температур і у Ce_5Si_3 – при температурах вище 80 К. Причина цього – наявність у Er_5Si_3 додаткового внеску в теплоємність складової по Шотткі і, очевидно, ангармонійного внеску, а у Ce_5Si_3 , крім цього, вірогідно, більшої електронної

Таблиця 2

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

Силіцид	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi'(T)$	$H^0(T) - H^0(0K)$
Ce ₅ Si ₃	230,62 ± 0,93	352,0 ± 2,8	185,2 ± 2,8	49744 ± 249
Er ₅ Si ₃	210,51 ± 0,84	392,9 ± 3,2	230,3 ± 3,5	48482 ± 245
Lu ₅ Si ₃	188,58 ± 0,76	267,3 ± 2,2	134,5 ± 2,1	39609 ± 198
ErSi	48,08 ± 0,20	70,5 ± 0,6	38,0 ± 0,6	9701 ± 49
LuSi	46,70 ± 0,19	63,7 ± 0,5	32,3 ± 0,5	9357 ± 47
NdSi _{1,8}	66,00 ± 0,26	91,1 ± 0,7	46,8 ± 0,7	13228 ± 66
SmSi ₂	71,17 ± 0,28	93,4 ± 0,8	48,0 ± 0,7	13541 ± 68
DySi ₂	70,13 ± 0,28	99,6 ± 0,8	52,8 ± 0,8	13959 ± 70
HoSi _{1,67}	61,87 ± 0,25	86,4 ± 0,7	44,9 ± 0,7	12364 ± 62
ErSi _{1,67}	60,65 ± 0,25	93,5 ± 0,8	50,9 ± 0,8	12710 ± 64

складової теплоємності. Для сполук РЗМ з неметалами і, особливо в тих випадках, коли метал проявляє проміжну валентність, суттєвим є гібридизація локалізованих f -електронів з електронами провідності, яка виникає внаслідок розміщення окремих f -рівнів поблизу поверхні Фермі. В таких випадках спостерігається збільшення коефіцієнта електронної провідності та інколи слід очікувати нелінійного за температурою внеску в електронну теплоємність.

Таблиця 3

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

Силіцид	$A \cdot 10^3$	B	C	-D	-E	a	-b
Ce ₅ Si ₃	19,934	245,26	2358300	82807	1070,64	413,78	123368
Er ₅ Si ₃	20,958	209,05	980753	67479	816,28	434,59	129573
Lu ₅ Si ₃	27,555	190,34	1507230	64256	832,39	449,58	134042
ErSi	5,420	51,64	692715	188202	230,87	100,51	29967
LuSi	6,278	48,57	499105	16714	219,60	100,64	30004
α -NdSi _{1,8}	0,019	70,85	435444	22586	315,06	-	-
β -NdSi _{1,8}	4,600	80,39	900871	27398	481,89	145,95	43514
α -SmSi ₂	10,373	79,72	1309740	29084	374,40	-	-
β -SmSi ₂	8,467	82,95	414251	26875	388,70	157,30	46899
α -DySi ₂	9,291	74,71	900119	26119	336,64	-	-
β -DySi ₂	4,665	83,56	805432	28029	385,50	156,71	46724
α -HoSi _{1,67}	2,279	78,80	1625600	29149	373,21	-	-
β -HoSi _{1,67}	3,929	78,52	578804	25701	370,64	136,54	40709
α -ErSi _{1,67}	6,129	73,66	1481070	27473	338,20	-	-
β -ErSi _{1,67}	5,100	76,81	423027	24773	353,86	136,41	40671

Розраховані на основі залежностей (5) і (9) ентальпії та ентропії плавлення наведені в таблиці 4.

Теплоємність досліджених силіцидів монотонно зростає від кімнатних до температур плавлення. Тому її можна представити сумою основних внесків:

$$C_p^0(T) = C_{ph} + C_a + C_e + C_f, \quad (10)$$

де C_{ph} – фононна в гармонійному наближенні; C_a – ангармонійна; C_e – електронна; C_f – складова за Шотткі. Для сполук La, Gd, Lu – Si (Ge) останній внесок в теплоємність відсутній, оскільки основний стан іонів Ln^{3+} цих металів – синглет і не розщеплюється електричним полем кристалу. Для сполук, в яких f -оболонка атомів РЗМ добудовується, внесок в теплоємність за Шотткі обумовлений наступними чинниками: термічним збудженням f -електронів на рівні, що виникають в результаті розщеплення основного стану Ln^{3+} в полі кристалічної ґратки (ефект Штарка). Цей внесок ($C_{f,sh}$) сягає максимальних значень в області низьких температур і стає мізерним вище 1000 К; переходами f -електронів на більш високі енергетичні рівні, що виникають внаслідок розщеплення атомних термів спін-орбітальною взаємодією, що призводить до появи мультиплетної структури цих термів.

Таким чином, внесок в теплоємність за Шотткі дорівнює сумі двох компонент штарківської і мультиплетної. Кожний мультиплетний рівень зазнає розщеплення на групу близьких станів під дією електричного поля кристалу. Штарківське розщеплення рівнів значно менше мультиплетного внаслідок слабкої збуджуючої дії електричного поля кристалу на глибоколежачу $4f$ -оболонку. Тому зміщення «центру тяжіння» мультиплетного рівня даного іона Ln при переході від одного кристалу до іншого незначне ($\approx 100 \text{ см}^{-1}$). Таким чином, мультиплетна структура термів трьохвалентних іонів Ln слабо залежить від тієї кристалічної основи, в якій вони знаходяться, і в розрахунках може бути прийнята такою ж, як для вільних іонів за відсутності результатів досліджень оптичних властивостей речовин.

Таблиця 4

Температури (К), ентальпії (кДж·моль⁻¹) та ентропії (Дж·моль⁻¹·К⁻¹)
плавлення силіцидів лантаноїдів

Силіцид	$T_{пл.}$	$\Delta H_{пл.}$	$\Delta S_{пл.}$
Ce ₅ Si ₃	1564 ± 30	172,7 ± 12,2	110,4 ± 7,8
Er ₅ Si ₃	2226 ± 35	335,7 ± 18,1	150,8 ± 8,2
Lu ₅ Si ₃	2330 ± 40	384,0 ± 23,1	164,8 ± 9,9
ErSi	2181 ± 30	68,7 ± 3,7	31,5 ± 1,7
LuSi	2070 ± 25	67,3 ± 3,0	32,5 ± 1,4
NdSi _{1,8}	2001 ± 35	96,2 ± 5,8	48,1 ± 2,9
SmSi ₂	1890 ± 30	90,0 ± 6,8	47,6 ± 3,6
DySi ₂	1728 ± 40	93,3 ± 5,4	54,0 ± 3,1
HoSi _{1,67}	1875 ± 40	79,7 ± 5,0	42,5 ± 2,7
ErSi _{1,67}	1915 ± 40	79,3 ± 4,7	41,4 ± 2,4

Отже, враховуючи подібність зміни фізико-хімічних характеристик в рядах ізоформульних силіцидів і германідів від лантану до лютецію, що визначають перші три внески в рівнянні (10), ізобарна теплоємність силіцидів Ln_5Si_3 в області середніх і високих температур може бути розрахована як сума регулярної частини (перші три члени рівняння (10)) і мультиплетної компоненти складової за Шотткі. Для опису теплоємності експериментально недосліджених силіцидів Ln_5Si_3 запропоноване рівняння:

$$C_p(T) = C_p(I) \cdot \frac{7-n}{7} + C_p(II) \cdot \frac{n}{7} + C_{f,M}, \quad (11)$$

де C_p (I), C_p (II) – відповідно теплоємності силіцидів лантану і гадолінію для розрахунків в межах церієвої підгрупи; гадолінію та лютецію – для ітрієвої підгрупи; $n= 0-7$ – порядковий номер Ln від La до Gd та від Gd до Lu; $C_{f,M}$ – мультиплетна компонента теплоємності за Шотткі. Порівняння розрахованих за (11) з літературними даними для Pr_5Si_3 та отриманими в даній роботі для Er_5Si_3 значень теплоємності свідчить, що їх відмінність за кімнатних температур знаходиться в межах 5% і менше 0,8% – в кінці температурних інтервалів дослідження. При цьому розраховані за (11) величини C_p (T) нижчі, ніж отримані експериментально, що пов'язано з неврахуванням в (11) штарківської компоненти, яка за нашою оцінкою має максимум для цих сполук при температурах нижче 60 К і складає біля 10 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ за кімнатних температур.

З урахуванням того, що похибка визначення теплоємності за даними ентальпії складає близько 5%, запропонований метод розрахунку теплоємності можна вважати цілком прийнятним. Апроксимацію розрахованих за (11) даних з теплоємності проведено рівнянням:

$$C_p^o(T) = AT + B + CT^{-2} \quad (12)$$

Коефіцієнти (12) розраховані методом найменших квадратів і наведені в таблиці 5.

Таблиця 5

Коефіцієнти температурних залежностей (12) теплоємності (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) експериментально недосліджених силіцидів лантаноїдів

Силіцид	A · 10 ³	B	C
Nd ₅ Si ₃	35,576	218,13	-2187028
Pm ₅ Si ₃	50,102	209,69	-1447680
Sm ₅ Si ₃	28,871	245,09	-3571880
Tb ₅ Si ₃	41,124	217,25	-2798340
Dy ₅ Si ₃	51,283	193,96	-428500
Ho ₅ Si ₃	50,863	188,48	206350
Tm ₅ Si ₃	56,769	184,98	-194430
CeSi	9,403	50,28	642179
NdSi	11,680	49,63	642084
PmSi	16,551	45,10	231885
SmSi	10,680	53,55	834419
TbSi	14,511	45,61	400865
DySi	14,810	43,72	180275
HoSi	14,022	43,75	44977
TmSi	13,860	45,53	211089
CeSi _{1,8}	13,814	67,63	836383
PmSi _{1,8}	19,224	64,40	526586
TbSi _{1,67}	16,747	63,50	827835
DySi _{1,67}	17,615	62,68	770871
TmSi _{1,67}	17,287	69,76	1683276
YbSi _{1,67}	16,358	73,34	2121964
LuSi _{1,67}	17,100	75,33	2424617

Зміну температур і ентальпій плавлення в ряду ізоформульних сполук Ln_5Si_3 показано на рисунку 3. Звертає на себе увагу добре узгодження температур плавлення отриманих методом ДТА та з калориметричних вимірювань. Збільшення температур Дебая і зменшення періодів кристалічної ґратки в ряду $\text{La}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Lu}_5\text{Si}_3$ призводить до збільшення ковалентної складової зв'язків Me-Me в загальній енергії зв'язку сполуки і, як наслідок, до зростання температур і ентальпій плавлення.

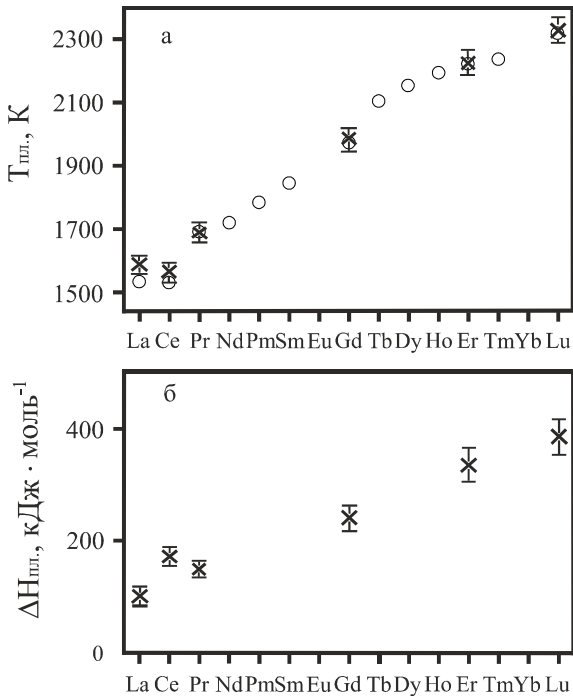


Рис. 3. Температури (а) та ентальпії (б) плавлення силіцидів Ln_5Si_3 (○—літературні дані, ×—дані цієї роботи з довірчими інтервалами).

Для розрахунку ентальпій плавлення силіцидів Ln_5Si_3 , ентальпії яких для твердої та рідкої фаз не визначені, використані ентальпії плавлення силіцидів Pr, Gd (літературні дані), Er, Lu (дані цієї роботи). Ентальпія плавлення силіциду розрахована як сума взятих в пропорційному співвідношенні ентальпій плавлення найближчих сусідів по ряду РЗМ (табл. 6).

При плавленні теплоємність силіцидів церієвої групи збільшується на 30-35%, а ітрієвої – на 41-47%.

Отже, на основі проведених нами вперше експериментальних досліджень теплоємності та ентальпії ряду силіцидів, літературних даних, встановлених закономірностей зміни термодинамічних властивостей проведено розрахунки теплоємності, ентальпії та ентропії плавлення для 7 експериментально недосліджених сполук Ln_5Si_3 .

Таблиця 6
Температури (К), ентальпії (кДж·моль⁻¹) та ентропії (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) плавлення експериментально недосліджених силіцидів лантаноїдів

Силіцид	$T_{\text{пл}}$	$\Delta H_{\text{пл}}$	$\Delta S_{\text{пл}}$
1	2	3	4
Nd_5Si_3	1720	161,4	93,8
Pm_5Si_3	1783	181,0	101,5
Sm_5Si_3	1843	207,7	108,9
Tb_5Si_3	2103	264,0	125,5
Dy_5Si_3	2153	288,0	134,0
Ho_5Si_3	2193	312,0	142,0
Tm_5Si_3	2237*	252,0	157,4
CeSi	1903	62,7	32,9
NdSi	1950	68,2	35,3
PmSi	1943*	71,1	36,6
SmSi	1893	74,5	39,6

1	2	3	4
TbSi	2093	77,3	36,1
DySi	2163	74,4	34,4
HoSi	2133	71,6	33,5
TmSi	2133*	68,2	31,8
CeSi _{1,8}	1998	86,1	43,1
PmSi _{1,8}	2013*	90,0	45,0
TbSi _{1,67}	1911	81,2	42,4
DySi _{1,67}	1908	85,3	44,7
TmSi _{1,67}	1900*	79**	42
LuSi _{1,67}	1925*	78**	41

* – оцінка (література), ** – наша оцінка

У третьому розділі проаналізовано стан досліджень термодинамічних властивостей моносиліцидів лантаноїдів і зроблено висновок, що для встановлення закономірностей зміни їх в усьому ряду ізоформульних сполук LnSi бракує наявних літературних даних з термодинамічних властивостей моносиліцидів лантану, празеодиму, гадолінію.

В цій роботі вперше експериментально досліджено теплоємність та ентальпію моносиліцидів ербію та лютецію (рис. 4, 5).

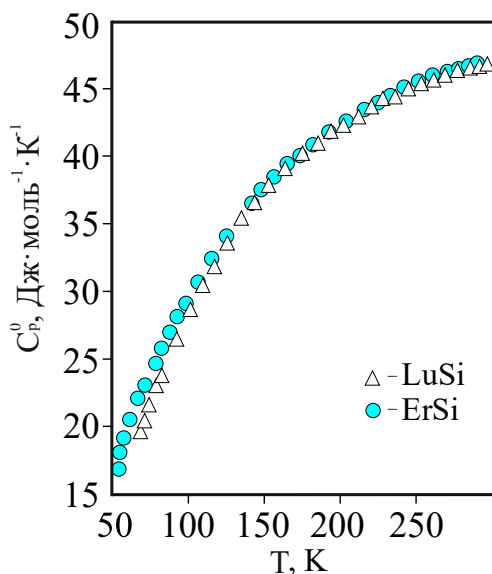


Рис. 4. Теплоємність силіцидів LnSi.

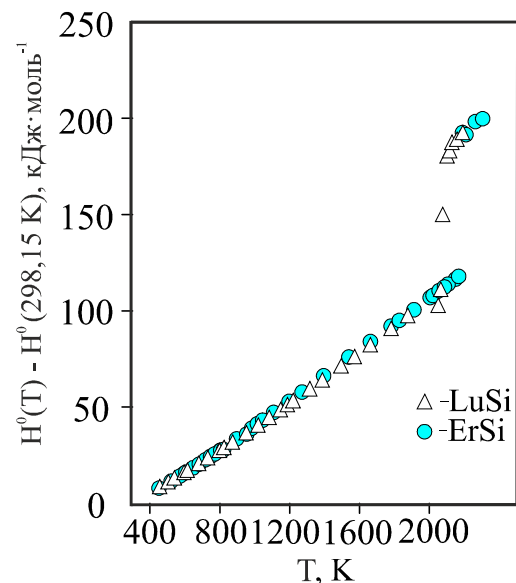


Рис. 5. Ентальпія силіцидів LnSi.

Теплоємність моносиліциду ербію дещо вища ніж у LuSi до температури 150 К, що обумовлено додатковою складовою – штарківською компонентою теплоємності за Шотткі. Максимум її, очевидно, знаходиться нижче 40 К. При кімнатних температурах ці характеристики близькі (табл. 2).

Ентальпії моносиліцидів зростають монотонно до температур плавлення, а значення теплоємностей при цьому близькі між собою, що вказує на незначний внесок в теплоємність ErSi мультиплетної компоненти. Експериментальні дані з ентальпії LuSi (рис. 5) вказують на інконгруентне плавлення цієї сполуки.

Коефіцієнти температурних залежностей (5-9) наведені в таблиці 3. За довірчої імовірності 0,95, відносний довірчий інтервал апроксимації експериментальних даних рівняннями (5) і (9) складає 0,5-0,7% та 1,3-1,5%, відповідно.

Більш високий темп зростання теплоємності досліджених моносиліцидів у порівнянні з моносиліцидами лантану, гадолінію може бути обумовлений ангармонійними ефектами більш високого порядку ніж за низьких температур.

Оцінка складової теплоємності, обумовленої ангармонійними ефектами до четвертого порядку ($C_p - C_v$), свідчить, що цей внесок в ізобарну теплоємність моносиліцидів складає від 1,3 до 14 % в інтервалі температур 298,15– $T_{пл}$.

Розраховані за рівняннями (5) та (9) ентальпії та ентропії плавлення наведені в таблиці 4.

При плавленні досліджених моносиліцидів теплоємність збільшується на 35%, що значно менше, ніж при плавленні ізоформульних їм моносиліцидів церієвої підгрупи (47-52%). З вище сказаного можна зробити висновок про більшу енергетичну рівноцінність зв'язків Me-Me та Me-Si в сполуках моносиліцидів легких лантаноїдів.

Теплоємність силіцидів LnSi в температурному інтервалі 298,15– $T_{пл}$ збільшується поступово, тому розрахунок високотемпературної теплоємності недосліджених сполук здійснено за рівнянням (11). Для розрахунку регулярної частини теплоємності (перші два доданки рівняння (11)) використані дані з теплоємності LaSi, GdSi, LuSi. Порівняння розрахованих величин $C_p^o(T)$ для PrSi та ErSi з отриманими експериментально свідчить, що їх відмінність коливається в межах 3,5% у PrSi та 6,0% у ErSi. Розраховані за (11) значення теплоємності апроксимовані рівнянням (12), коефіцієнти якого для експериментально недосліджених сполук наведені в таблиці 5.

Зміна температур та ентальпій плавлення силіцидів LnSi в ряду від лантану до лютецію показана на рисунку 6.

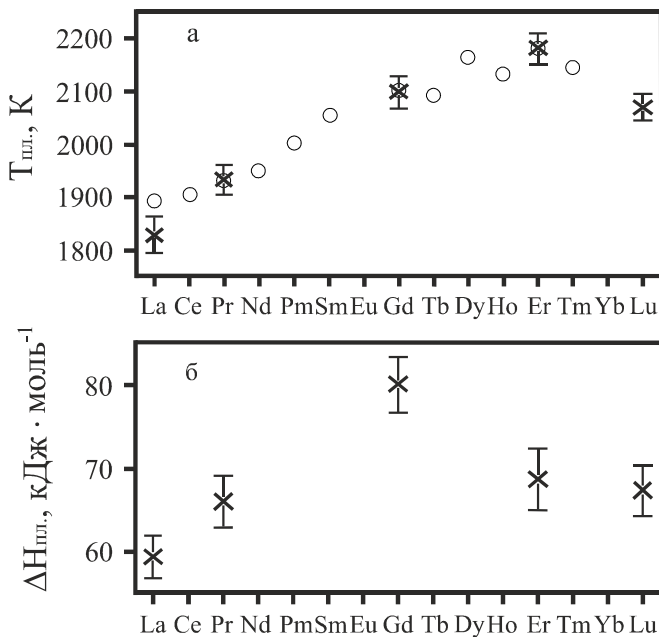


Рис. 6. Температури (а) та ентальпії (б) плавлення силіцидів LnSi (○ – літературні дані, × – дані цієї роботи).

Зниження темпу зростання температур плавлення від GdSi до ErSi та подальше їх зменшення до LuSi супроводжується аналогічною зміною ентальпій плавлення.

Розрахунок ентальпій плавлення для експериментально недосліджених сполук проведено на основі цих характеристик для LaSi, PrSi, GdSi, ErSi, LuSi. Ентальпія плавлення силіциду розрахована як сума ентальпій плавлення найближчих до цієї сполуки сусідів в ряду Ln, взятих у пропорційному співвідношенні, (табл. 6).

Встановлені закономірності зміни термодинамічних характеристик для ряду моносиліцидів дозволили

провести розрахунки цих величин для восьми експериментально недосліджених сполук

У четвертому розділі викладені результати вперше проведеного експериментального дослідження теплоємності та ентальпії ряду дисиліцидів лантаноїдів (рис.7, 8), оскільки наявних даних для LaSi_2 , $\text{PrSi}_{1,8}$, $\text{GdSi}_{1,88}$ недостатньо для встановлення закономірностей зміни термодинамічних характеристик в ряду дисиліцидів від лантану до лютецію. Експериментальні результати з ентальпії DySi_2 і $\text{HoSi}_{1,67}$ підтверджують інконгруентний тип плавлення цих сполук.

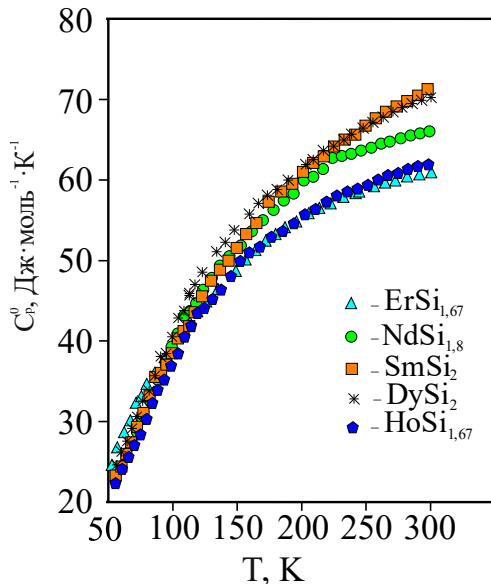


Рис. 7. Теплоємність силіцидів LnSi_{2-n} .

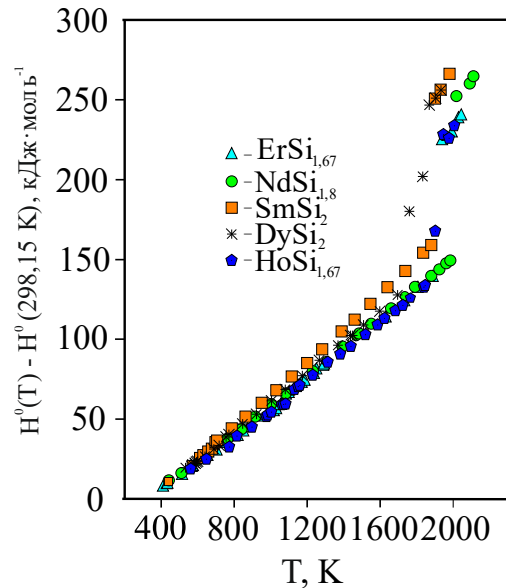


Рис. 8. Ентальпія силіцидів LnSi_{2-n} .

У порівнянні з LaSi_2 і $\text{GdSi}_{1,88}$ теплоємності інших дисиліцидів вищі за рахунок наявності у них штарківської компоненти теплоємності за Шотткі. Розраховані за рівняннями (1-4) значення основних термодинамічних функцій досліджених дисиліцидів за стандартних умов наведені в таблиці 2.

Експериментальні значення з ентальпії апроксимовані рівняннями (5) і (9), а теплоємності, ентропії та приведені енергії Гіббса – рівняннями (6-8) (табл. 3). Незначні стрибки ентальпій за відповідних температур відповідають поліморфним перетворенням. За довірчої імовірності 0,95 середній відносний довірчий інтервал апроксимації експериментальних даних рівняннями (5) та (9) не перевищує 1,2-1,5% та 1,7%, відповідно.

В середньо- та високотемпературній області теплоємності $\text{HoSi}_{1,67}$ та $\text{ErSi}_{1,67}$ близькі між собою, що зумовлено близькістю відповідних складових. Завдяки більш високим значенням мультиплетної компоненти теплоємності за Шотткі теплоємності $\text{PrSi}_{1,8}$ і, особливо, SmSi_2 мають більші значення.

Розраховані на підставі рівнянь (5) та (9) ентальпії та ентропії плавлення дисиліцидів наведені в таблиці 4.

Теплоємність досліджених сполук, розрахована за (6), до температур поліморфних перетворень і плавлення зростає монотонно, що свідчить про відсутність або незначний вплив складової обумовленої утворенням термічних вакансій. Тому розрахунок її для експериментально недосліджених сполук виконано

за рівнянням (11), де в якості базових значень для розрахунку регулярної частки використані дані з теплоємностей LaSi_2 , $\text{GdSi}_{1,88}$, $\text{LuSi}_{1,67}$.

Оцінку значень $C_p^0(T)$ для $\text{LuSi}_{1,67}$ проведено шляхом лінійної екстраполяції теплоємностей ізоструктурних йому дисиліцидів $\text{HoSi}_{1,67}$ і $\text{ErSi}_{1,67}$. Порівняння значень теплоємності розрахованих за (11) та визначених експериментально для $\text{PrSi}_{1,8}$ і $\text{HoSi}_{1,67}$ засвідчило, що максимальна їх розбіжність складає біля 8% при кімнатних температурах і зменшується до 1,5-2,5% при температурах близьких до плавлення. Розраховані дані апроксимовані рівнянням (12), коефіцієнти якого наведені в таблиці 5.

Зміну температур та ентальпій плавлення в ряду дисиліцидів лантаноїдів показано на рисунку 9. Подібно до зміни структурного типу при переході від сполук, утворених за участю металів церієвої та ітрієвої підгруп відбувається і зміна способу їх утворення.

Визначені колориметричним методом ентальпії поліморфних перетворень являють собою малу різницю великих величин, тому для більш точного їх розрахунку використано калориметричну комірку високотемпературного диференціального калориметра в режимі неперервного нагрівання (охолодження) зі швидкістю зміни температури $5^\circ/\text{хв}$. (рис. 10).

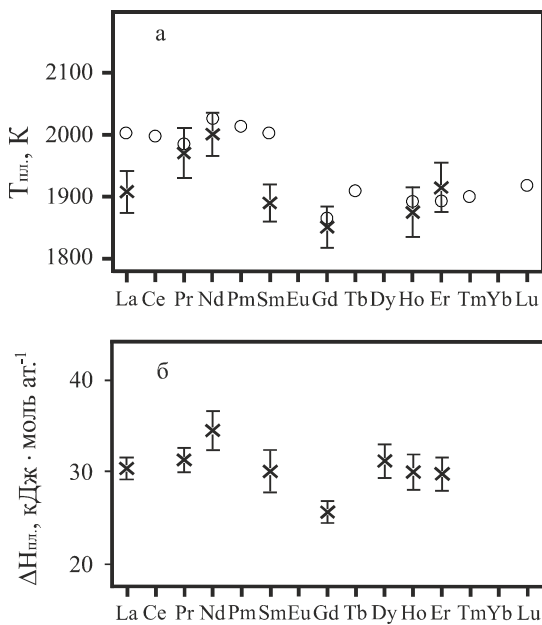


Рис. 9. Температури (а) та ентальпії (б) плавлення силіцидів LnSi_{2-n} (○ – літературні дані, × – дані цієї роботи).

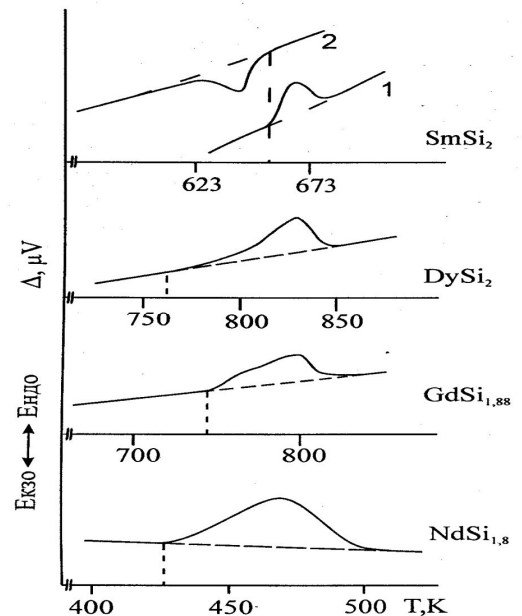


Рис. 10. Криві ДТА в області поліморфних перетворень сполук LnSi_{2-n} (1-нагрівання, 2-охолодження).

Ентальпію плавлення дисиліциду, для якого температурні залежності (5) та (9) невідомі, розраховували на основі ентальпій плавлення експериментально досліджених сполук (табл. 6). Ентальпії плавлення $\text{TmSi}_{1,67}$ і $\text{LuSi}_{1,67}$ розраховані за лінійною екстраполяцією ентальпій плавлення дисиліцидів гольмію та ербію.

За встановленими площами під кривими ДТА та отриманими внаслідок калібровки

калориметра його тепловими еквівалентами розраховано ентальпії та ентропії поліморфних перетворень в дисиліцидах (табл. 7). В таблиці для порівняння наведені виміряні при вивченні фазових рівноваг температури поліморфних перетворень, а також розраховані в даній роботі і літературні дані калориметричних вимірювань.

Таблиця 7

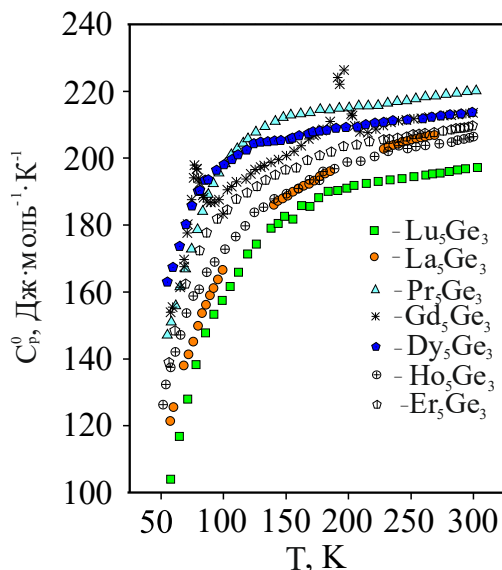
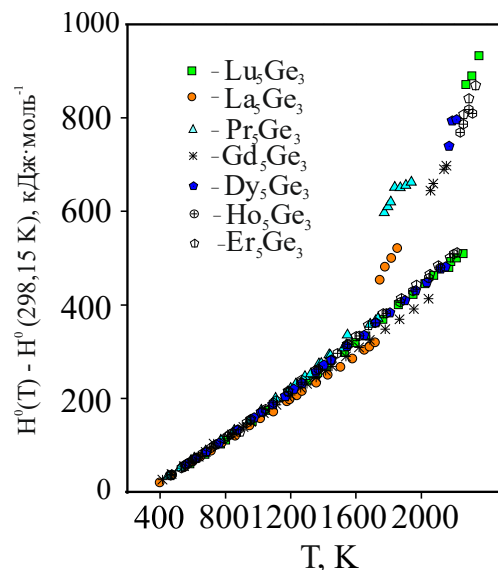
Температура (К), ентальпії (кДж·моль⁻¹) та ентропії (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) поліморфних перетворень в силіцидах LnSi_{2-n}

Силіцид	T _{пер.}	ΔH _{пер.}	ΔS _{пер.}	Метод
NdSi _{1,8}	427	0,8	1,9	ДТА
	395 ± 25	0,9 ± 0,3	2,3 ± 0,6	Калор.(літ.)
	420-370*			ДТА (літ.)
SmSi ₂	658	1,4	2,1	ДТА
	688 ± 10	2,2 ± 0,9	3,2 ± 1,3	Калор.
	653			ДТА (літ.)
GdSi _{1,88}	748	2,7	3,6	ДТА
	778 ± 8	3,7 ± 0,5	4,7 ± 0,6	Калор.(літ.)
	698-773*			ДТА (літ.)
DySi ₂	763	2,3	3,0	ДТА
	737 ± 19	2,0 ± 0,8	2,7 ± 1,1	Калор.
	813			ДТА (літ.)

* – зміна температури поліморфного перетворення в межах області гомогенності при зростанні вмісту силіцію.

На основі проведених експериментальних досліджень термодинамічних властивостей дисиліцидів LnSi_{2-n} в широкій області температур і літературних даних, встановлено закономірності їх зміни в ряду лантаноїдів, і проведено розрахунки цих характеристик для шести експериментально недосліджених сполук. Уточнено термодинамічні характеристики поліморфних перетворень в чотирьох дисиліцидах.

У п'ятому розділі наведені результати експериментальних досліджень теплоємності та ентальпії ряду германідів Ln₅Ge₃ для яких відсутні дані щодо термодинамічних властивостей при середніх і високих температурах (рис. 11, 12).

Рис. 11. Теплоємність германідів Ln₅Ge₃.Рис. 12. Ентальпія германідів Ln₅Ge₃.

Теплоємність германідів металів з незаповненою 4 f -оболонкою значно перевищує теплоємність ізоструктурних їм германідів лантану, гадолінію та лютецію. Максимальна відмінність у величинах C_p^0 спостерігається за температур нижче 80 К. Очевидно, штарківські компоненти $C_{f,m}$ за Шотткі мають максимальні значення при температурах 30-80 К. На температурній залежності $C_p^0(T)$ Gd_5Ge_3 при температурах $77,70 \pm 0,88$ і $194,68 \pm 1,84$ К спостерігаються аномалії, обумовлені складною магнітною структурою цієї сполуки.

Значення термодинамічних функцій германідів Ln_5Ce_3 за стандартних умов наведені в таблиці 8, а коефіцієнти температурних залежностей (5-9) термодинамічних функцій за середніх і високих температур – в таблиці 9.

Таблиця 8

Теплоємність, ентропія, приведена енергія Гіббса (Дж·моль⁻¹ К⁻¹) та ентальпія (Дж·моль⁻¹) германідів лантаноїдів при 298,15 К

Германід	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi'(T)$	$H^0(T)-H^0(0K)$
La_5Ge_3	$208,90 \pm 0,85$	$367,7 \pm 2,9$	$206,9 \pm 2,5$	47950 ± 240
Pr_5Ge_3	$219,91 \pm 0,88$	$431,9 \pm 3,5$	$252,5 \pm 3,8$	53500 ± 268
Gd_5Ge_3	$213,50 \pm 0,86$	$443,8 \pm 3,6$	$265,5 \pm 4,0$	53168 ± 266
Dy_5Ge_3	$213,64 \pm 0,86$	$461,2 \pm 3,7$	$280,9 \pm 4,2$	53730 ± 269
Ho_5Ge_3	$206,21 \pm 0,83$	$402,5 \pm 3,3$	$237,1 \pm 3,6$	49323 ± 247
Er_5Ge_3	$209,50 \pm 0,84$	$398,4 \pm 3,2$	$229,8 \pm 3,5$	50248 ± 252
Lu_5Ge_3	$197,05 \pm 0,79$	$323,3 \pm 2,6$	$172,8 \pm 2,6$	44869 ± 224
$LaGe$	$51,17 \pm 0,19$	$83,6 \pm 0,7$	$48,2 \pm 0,6$	11350 ± 57
$PrGe$	$51,72 \pm 0,21$	$97,7 \pm 0,8$	$56,7 \pm 0,9$	12226 ± 61
$GdGe$	$48,87 \pm 0,20$	$89,9 \pm 0,8$	$51,2 \pm 0,8$	11543 ± 58
$DyGe$	$48,91 \pm 0,20$	$83,8 \pm 0,7$	$46,0 \pm 0,7$	11289 ± 56
$HoGe$	$49,63 \pm 0,20$	$89,1 \pm 0,7$	$50,9 \pm 0,8$	11391 ± 57
$ErGe$	$49,48 \pm 0,20$	$86,5 \pm 0,7$	$48,6 \pm 0,7$	11301 ± 56
$LaGe_{1,8}$	$71,25 \pm 0,29$	$113,7 \pm 0,9$	$61,2 \pm 0,7$	15660 ± 78
$PrGe_{1,8}$	$69,42 \pm 0,28$	$119,8 \pm 1,0$	$66,3 \pm 1,0$	15940 ± 80
$GdGe_{1,5}$	$61,90 \pm 0,25$	$98,3 \pm 0,8$	$53,0 \pm 0,8$	13560 ± 68
$DyGe_2$	$74,32 \pm 0,30$	$132,8 \pm 1,1$	$75,3 \pm 1,2$	17133 ± 86
$HoGe_{1,5}$	$64,78 \pm 0,26$	$107,3 \pm 0,9$	$59,2 \pm 0,9$	14337 ± 72
$LuGe_{1,5}$	$62,82 \pm 0,26$	$103,5 \pm 0,9$	$56,7 \pm 0,9$	13945 ± 70

За довірчої імовірності 0,95 середній довірчий інтервал апроксимації експериментальних даних з ентальпії германідів Ln_5Ge_3 рівняннями (5) та (9) не перевищує 0,9% та 1,7% відповідно. La_5Ge_3 та Gd_5Ge_3 при температурах вище кімнатних мають найнижчий темп зростання теплоємності, серед всіх досліджених, що обумовлено відсутністю у них складової за Шотткі. Теплоємність Lu_5Ge_3 зростає найшвидше. Вище 700 К вона є близькою до теплоємності германідів з додатковим внеском C_f , що в першу чергу пов'язано з найбільш високим рівнем ангармонійної складової у цієї сполуки.

Ентальпії плавлення сполук Ln_5Ge_3 , розраховані на підставі рівнянь (5) і (9) при визначених температурах плавлення, наведені в таблиці 10.

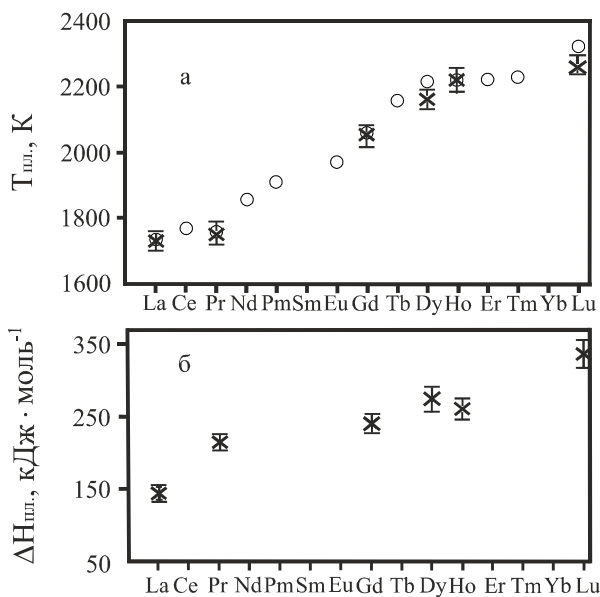
Теплоємність ізоструктурних сполук Ln_5Ge_3 зростає при плавленні в середньому на 32-38%. Найбільший стрибок теплоємності має місце у Gd_5Ge_3 і складає майже 55%.

З метою перевірки придатності рівняння (11) для розрахунку теплоємності експериментально недосліджених германідів Ln_5Ge_3 розраховано значення $C_p^0(T)$ для Pr_5Ge_3 і Dy_5Ge_3 за цим рівнянням і порівняно їх з експериментальними даними.

Коефіцієнти температурних залежностей ентальпії ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$), теплоємності, ентропії, приведеної енергії Гіббса ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) германідів лантаноїдів

Германід	$A \cdot 10^3$	B	C	-D	-E	a	-b
La_5Ge_3	8,333	209,16	464441	64658	831,68	325,63	97086
Pr_5Ge_3	27,883	203,39	9411	63151	743,70	409,36	122052
Gd_5Ge_3	1,436	234,67	1958350	76664	905,22	371,77	110843
Dy_5Ge_3	25,130	200,51	165136	62571	697,22	409,01	121947
Ho_5Ge_3	24,046	208,43	1471710	69216	807,75	402,15	119900
Er_5Ge_3	29,509	197,38	486631	63104	746,60	419,55	125089
Lu_5Ge_3	28,328	193,66	1200070	64282	803,82	445,38	132791
LaGe	3,180	51,98	242016	16590	213,13	86,01	25642
PrGe	9,051	47,29	85719	15191	177,64	104,21	31070
GdGe	5,774	45,87	34755	14305	174,41	87,67	26139
DyGe	8,829	48,33	416342	16591	199,19	96,09	28650
HoGe	8,474	47,13	226747	15565	185,78	88,91	26507
ErGe	8,612	46,62	201911	15341	185,41	88,48	26381
$\alpha\text{-LaGe}_{1,8}$	2,446	76,62	607137	25099	327,75	–	–
$\beta\text{-LaGe}_{1,8}$	1,324	80,59	265424	25035	349,26	123,42	36796
$\alpha\text{-PrGe}_{1,8}$	9,200	68,73	426450	22740	279,71	–	–
$\beta\text{-PrGe}_{1,8}$	2,801	89,08	2545970	35349	404,65	140,16	41789
$\alpha\text{-GdGe}_{1,5}$	0,182	64,17	211039	19855	268,64	–	–
$\beta\text{-GdGe}_{1,5}$	1,680	61,75	-376500	17298	253,64	–	–
$\gamma\text{-GdGe}_{1,5}$	5,159	52,38	-2855310	6498	108,58	107,90	32169
DyGe_2	9,211	75,43	586922	25277	305,79	145,00	43222
$\alpha\text{-HoGe}_{1,5}$	6,444	63,34	213190	20171	258,65	–	–
$\beta\text{-HoGe}_{1,5}$	8,422	64,25	399581	21246	267,15	118,04	35193
$\alpha\text{-LuGe}_{1,5}$	5,135	67,94	727613	23154	290,78	–	–
$\beta\text{-LuGe}_{1,5}$	9,948	62,75	521350	21343	263,68	119,30	35570

Встановлено, що експериментальні дані в середньому на 3,5% і 2,0% більші у порівнянні з розрахунковими, що є наслідком неврахування в рівнянні (11) штарківської



компоненти $C_{f,ш}$. Виходячи з того, що похибка в експериментальних даних з теплоємності, отриманих шляхом диференціювання температурних залежностей ентальпій, не перевищує до 5%, застосування рівняння (11) може бути цілком прийнятним.

Зміну температур та ентальпій плавлення ізоструктурних сполук Ln_5Ge_3 в ряду від La до Lu показано на рисунку 13.

Рис. 13 Температура (а) та ентальпії (б) плавлення германідів Ln_5Ge_3 (○ – літературні дані, × – дані цієї роботи).

Температури (К), ентальпії (кДж · моль⁻¹) та ентропії (Дж · моль⁻¹ · К⁻¹)
плавлення германідів лантаноїдів

Германід	T _{пл.}	ΔH _{пл.}	ΔS _{пл.}
La ₅ Ge ₃	1731 ± 30	144,0 ± 9,9	83,2 ± 5,7
Pr ₅ Ge ₃	1755 ± 35	216,7 ± 9,9	123,5 ± 5,6
Gd ₅ Ge ₃	2051 ± 35	240,0 ± 13,2	117,0 ± 6,5
Dy ₅ Ge ₃	2160 ± 30	273,6 ± 17,4	126,7 ± 8,1
Ho ₅ Ge ₃	2220 ± 35	260,2 ± 15,4	117,2 ± 7,0
Er ₅ Ge ₃	2241 ± 40	287,5 ± 18,4	128,3 ± 8,2
Lu ₅ Ge ₃	2265 ± 30	355,8 ± 19,2	157,1 ± 8,5
LaGe	1709 ± 37	39,7 ± 2,3	23,2 ± 1,3
PrGe	1689 ± 40	54,4 ± 2,8	32,2 ± 1,7
GdGe	1841 ± 35	45,5 ± 2,8	24,7 ± 1,5
DyGe	1811 ± 30	45,3 ± 3,4	25,0 ± 1,9
HoGe	1765 ± 35	36,3 ± 2,9	20,5 ± 1,6
ErGe	1716 ± 30	35,4 ± 3,0	20,6 ± 1,7
LaGe _{1,8}	1760 ± 35	59,4 ± 4,0	33,7 ± 2,3
PrGe _{1,8}	1732 ± 35	72,2 ± 4,2	41,7 ± 2,4
GdGe _{1,5}	1719 ± 40	56,3 ± 4,6	32,8 ± 2,7
DyGe ₂	1244 ± 26	53,8 ± 3,5	43,3 ± 2,8
HoGe _{1,5}	1686 ± 25	52,6 ± 4,6	31,2 ± 2,7
LuGe _{1,5}	1590 ± 25	50,2 ± 3,6	31,6 ± 2,3

Розраховані за (11) значення теплоємності для ряду експериментально недосліджених дигерманідів апроксимовані рівнянням (12), коефіцієнти якого наведені в таблиці 11.

Таблиця 11

Коефіцієнти температурних залежностей (12) теплоємності (Дж · моль⁻¹ · К⁻¹)
експериментально недосліджених германідів лантаноїдів

Германід	A · 10 ³	B	- C
1	2	3	4
Nd ₅ Ge ₃	24,26	236,23	3511470
Pm ₅ Ge ₃	41,92	223,19	2198340
Sm ₅ Ge ₃	11,84	267,52	5126630
Tb ₅ Ge ₃	23,58	238,73	3999440
Er ₅ Ge ₃	41,58	202,66	703820
Tm ₅ Ge ₃	51,94	194,46	410720
CeGe	8,703	53,57	609492
NdGe	11,760	52,06	584957
PmGe	15,741	48,63	326494
SmGe	11,385	55,31	772613
TbGe	16,152	46,07	241515
TmGe	12,525	48,65	225766
CeGe _{1,8} (α)	15,383	70,12	316755
CeGe _{1,8} (β)	0,056	88,95	3293250
NdGe _{1,8} (α)	12,033	71,88	442534
NdGe _{1,8} (β)	2,477	85,11	3002250
PmGe _{1,6} (α)	12,406	65,67	358612

Продовження таблиці 11

1	2	3	4
PmGe _{1,6} (β)	9,991	67,93	- 374637
SmGe _{1,5} (α)	6,882	69,24	680799
SmGe _{1,5} (β)	- 0,228	80,99	4572990
TbGe _{1,5} (α)	9,122	61,38	185423
TbGe _{1,5} (β)	3,917	73,52	58833170
DyGe _{1,5} (α)	7,266	62,62	219019
DyGe _{1,5} (β)	9,131	65,91	3761010
ErGe _{1,5} (α)	- 0,125	73,13	1191979
ErGe _{1,5} (β)	11,816	65,96	3653730
TmGe _{1,5}	9,890	64,62	401720

Звертає на себе увагу добре узгодження визначених температур плавлення з літературними даними (рис. 13). Їх зростання в ряду германідів від La до Lu корелює зі зміною ентальпії плавлення. Збільшення в цьому напрямку температур Дебая і зменшення періодів кристалічних ґраток, тобто характеристик які визначають міцність кристалічної ґратки, вказує на зростання частки ковалентної складової в загальній енергії хімічного зв'язку за рахунок зв'язків за участю атомів металу.

Ентальпії та ентропії плавлення експериментально недосліджених сполук Ln₅Ge₃ розраховані як сума взятих в пропорційному співвідношенні визначених ентальпій плавлення найближчих, сусідів в ряду лантаноїдів (табл. 12).

Таблиця 12

Температури (К), ентальпії (кДж · моль⁻¹) та ентропії (Дж · моль⁻¹ · К⁻¹) плавлення експериментально недосліджених германідів лантаноїдів

Германід	T _{пл.}	ΔH _{пл.}	ΔS _{пл.}
Ce ₅ Ge ₃	1773	180,6	102,0
Nd ₅ Ge ₃	1853	221,0	119,2
Pm ₅ Ge ₃	1913	226,0	118,1
Sm ₅ Ge ₃	1973	231,8	117,0
Tb ₅ Ge ₃	2163	257,2	118,9
Er ₅ Ge ₃	2223	279,6	125,7
Tm ₅ Ge ₃	2233	298,0	133,4
CeGe	1706	47,0	27,5
NdGe	1673	52,6	31,5
PmGe	1673	50,8	30,4
SmGe	1673	49,1	23,9
TbGe	1853	45,4	24,5
TmGe	1606	33,0*	20,5
CeGe _{1,8}	1786	65,8	36,8
NdGe _{1,8}	1760	70,4	40,0
PmGe _{1,6}	1553	63,6	41,0
SmGe _{1,5}	1628	59,6	36,6
TbGe _{1,5}	1693	55,1	32,5
DyGe _{1,5}	1678	53,8	32,1
ErGe _{1,5}	1682	52,0	30,9
TmGe _{1,5}	1545	51,4	33,2

* оцінка

Порівняння розрахованих значень теплоємності та ентальпії плавлення Er_5Ge_3 з отриманими пізніше експериментально свідчить, що розбіжність в величинах теплоємності складає від 1% до 10% в інтервалі температур 300-2300 К, а в ентальпії плавлення – 2,9%, що вказує на вдало вибраний спосіб оцінки термодинамічних характеристик для експериментально недосліджених сполук.

На основі експериментальних даних і встановлених закономірностей зміни властивостей для ряду сполук Ln_5Ge_3 , проведено розрахунки термодинамічних характеристик для семи експериментально недосліджених германідів.

У Шостому розділі експериментально визначено термодинамічні характеристики моногерманідів лантанодів, для яких вони зовсім не відомі. Вперше експериментально виміряно теплоємність та ентальпію германідів LnGe (рис. 14, 15).

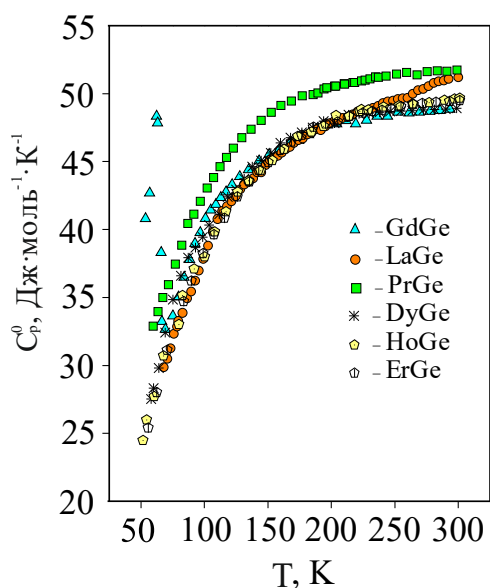


Рис. 14. Теплоємність германідів LnGe .

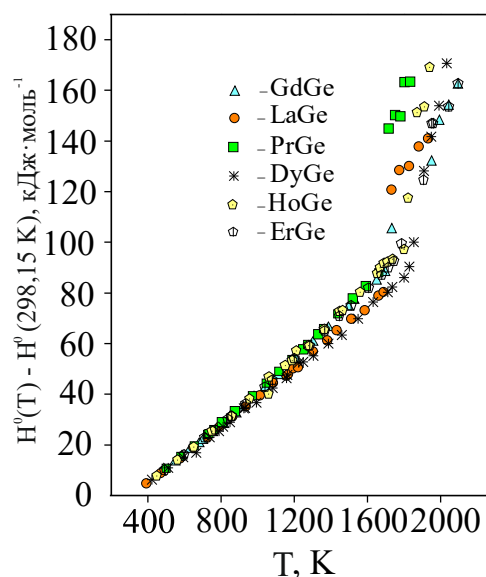


Рис. 15. Ентальпія германідів LnGe .

На кривій теплоємності GdGe наявна аномалія при температурі $T_k = 59,68 \pm 1,28$ К. Порівняння теплоємності досліджених моногерманідів свідчить, що найбільші значення має PrGe . Теплоємності HoGe і ErGe співпадають у межах похибки вимірювань. Штарківська компонента теплоємності за Шотткі у PrGe має максимум при температурах 50-60 К, а у DyGe – при 60-70 К.

Значення основних термодинамічних функцій сполук за стандартних умов наведені в таблиці 8, а коефіцієнти рівнянь (5-9) в таблиці 9.

За довірчої імовірності 0,95 середні відносні довірчі інтервали апроксимації даних з ентальпії сполук LnGe рівняннями (5) і (9) не перевищують 0,8-1,0% та 1,3-1,7%, відповідно. В області середніх і високих температур моногерманіди LaGe та GdGe мають найнижчий рівень і темп зростання теплоємності. В кінці температурного інтервалу досліджень (1700 К) їх теплоємність на 15-17% нижча ніж у інших. Теплоємності моносиліцидів гольмію та ербію співпадають в межах похибки її визначення. Найбільші значення C_p мають PrGe та DyGe , що пов'язано з самим високим внеском у цих сполуках мультиплетної компоненти теплоємності за Шотткі. Таку розбіжність в рівнях теплоємності сполук LnGe не можна пояснити лише за рахунок складової $C_{f,m}$. Очевидно визначальною є ангармонійна складова теплоємності. Оцінка різниці $C_p - C_v$ для моногерманідів за квазітермодинамічним співвідношенням, що пов'язує ізобарну

теплоємність з її величиною при температурі плавлення, показує, що $C_p - C_v$ для досліджених моногерманідів змінюється від 1,8% до 14,5 та 17% від загальної теплоємності в межах 300-1700 К, відповідно для сполук легких та важких лантаноїдів. Отже, за високих температур ангармонійні ефекти більш високого порядку, ніж четвертий, помітно впливають на рівень теплоємності германідів LnGe.

Розраховані на основі рівнянь (5) та (9) ентальпії плавлення моногерманідів наведені в таблиці 10. Стрибки теплоємності при плавленні досліджених моногерманідів в ряду LaGe–ErGe складають 37, 34, 31, 20, 16 та 16% відповідно, що разом із зниженням температур та ентальпій плавлення від германіду празеодиму до германіду ербію можна пов'язати зі зміною структурного типу сполуки з FeV на CrV та зменшенням міцності зв'язків Me-Ge.

Для розрахунку теплоємності експериментально недосліджених сполук LnGe використано рівняння (11). Порівняння розрахованих за (11) значень C_p з експериментальними величинами для PrGe та HoGe показує розбіжність в 2-7% та 1-8%, відповідно. Коефіцієнти рівняння (12) для шести моногерманідів наведені в таблиці 11. Оскільки після TmGe настає розрив ізоморфного ряду, для розрахунку теплоємності германідів ітрієвої підгрупи використано гіпотетичне рівняння температурної залежності теплоємності LuGe. Значення C_p LuGe розраховано з ізотерм моль-атомної теплоємності Lu_5Ge_3 і $\text{LuGe}_{1,5}$.

Зміну температур та ентальпій плавлення в ряду моногерманідів лантаноїдів показано на рисунку 16.

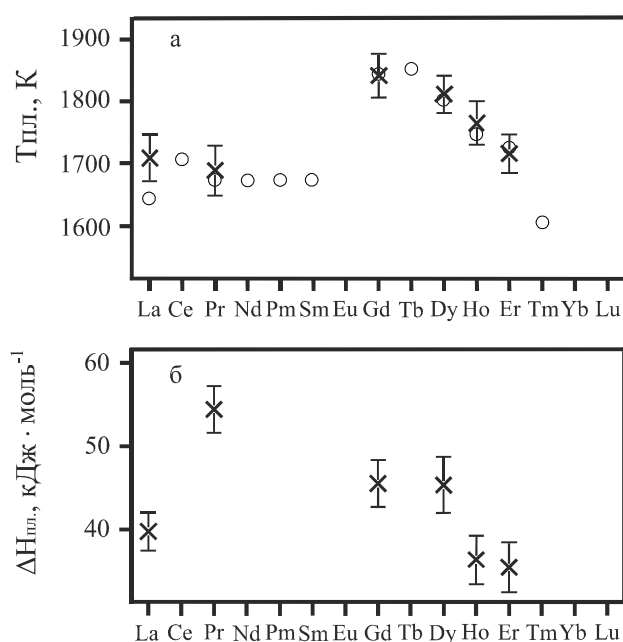
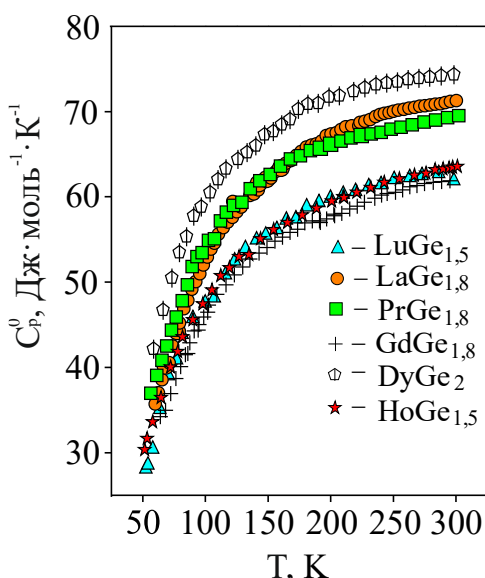
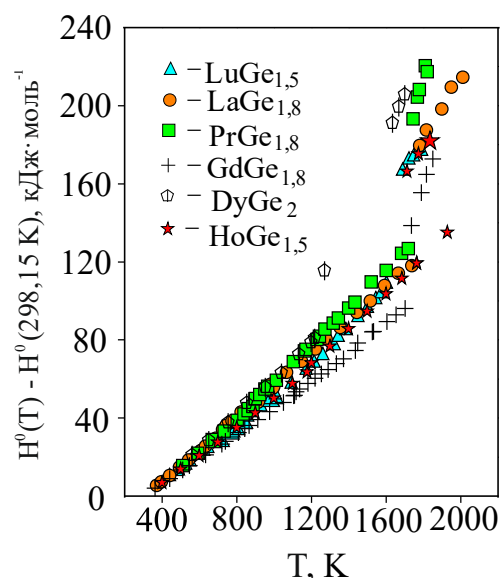


Рис.16. Температури (а) та ентальпії (б) плавлення германідів LnGe (○ – літературні дані, × – дані цієї роботи).

Для розрахунку ентальпій плавлення моногерманідів, ентальпії яких для твердої та рідкої фаз не визначені, використано значення ентальпій плавлення шести експериментально досліджених моногерманідів. Розраховані ентальпії та ентропії плавлення наведені в таблиці 12.

На основі встановлених експериментально закономірностей зміни термодинамічних властивостей для ряду моногерманідів проведено розрахунки теплоємності в інтервалі температур 300- $T_{\text{пл.}}$, ентальпії та ентропії плавлення для шести експериментально недосліджених сполук.

У цьому розділі наведені результати експериментальних досліджень теплоємності та ентальпії ряду дигерманідів лантаноїдів (рис. 17, 18), для яких температурні залежності основних термодинамічних функцій невідомі.

Рис. 17. Теплоємність германідів LnGe_{2-n} .Рис. 18. Ентальпії германідів LnGe_{2-n} .

За низьких температур теплоємності $\text{PrGe}_{1,8}$ і DyGe_2 , усереднені на моль-атом, мають найвищі значення за рахунок штарківської компоненти. Теплоємність $\text{GdGe}_{1,5}$ має найнижчі значення.

Величини основних термодинамічних функцій дигерманідів за стандартних умов наведені в таблиці 8.

В експериментальні значення теплоємності $\text{HoGe}_{1,5}$ і $\text{LuGe}_{1,5}$ введені адитивні поправки на наявність іншої фази. Дані з ентальпії апроксимовані рівняннями (5) і (9), а коефіцієнти рівнянь, розраховані методом найменших квадратів, наведені в таблиці 9. Ентальпії поліморфних перетворень в дигерманідах розраховані як різниця ентальпій низько- та високотемпературної модифікації сполуки при температурі перетворення. За довірчої імовірності 0,95 середні відносні довірчі інтервали апроксимації даних з ентальпії (рис. 18) рівняннями (5) та (9) складають 0,80 – 1,46% (α), 1,12 – 1,6 % (β) та 1,34 – 1,73%.

В області середніх і високих температур теплоємності дигерманідів гадолінію та лантану мають найнижчі значення та найповільніший темп зростання. Теплоємності інших досліджених германідів близькі між собою в межах похибки розрахунку (5%).

Звертає на себе увагу високий темп зростання $C_p^0(T)$ у $\text{LuGe}_{1,5}$ як за низьких, так і за високих температур. Збільшення маси атома металу призводить до пониження частот коливань атомів і, як наслідок, до більш швидкого зростання теплоємності. При досягненні граткової теплоємності максимального значення ($3Rn$), подальший високий темп зростання $C_p^0(T)$ у $\text{LuGe}_{1,5}$ є наслідком високого рівня ангармонійної складової теплоємності.

Ентальпії плавлення дигерманідів, розраховані на основі рівнянь (5) та (9), наведені в таблиці 10.

Теплоємність дигерманідів зростає поступово до $T_{\text{пл}}$, тому може бути представлена рівнянням (11). Розрахунок регулярної частини теплоємності проведено на основі моль-атомних теплоємностей $\text{LaGe}_{1,8}$; $\text{GdGe}_{1,5}$; $\text{LuGe}_{1,5}$. З метою придатності рівняння (11) для розрахунку теплоємності експериментально

недосліджених сполук, проведено його перевірку на прикладі $\text{PrGe}_{1,8}$. Співставлення розрахованих за (11) та отриманих експериментально величин $C_p^0(T)$ свідчить, що різниця не перевищує 2,3 % та 7,4 % для низько- та високотемпературної модифікації $\text{PrGe}_{1,8}$. Розраховані за (11) та апроксимовані за (12) теплоємності для восьми експериментально недосліджених дигерманідів (табл. 11).

Зміну температур та ентальпій плавлення в ряду дигерманідів показано на рисунку 19. Для уточнення ентальпій поліморфних перетворень використано калориметричну комірку ВДК в режимі неперервного нагріву зі швидкістю $5^\circ/\text{хв}$. (рис. 20). Встановлені площі під кривими ДТА та попередньо проведені експерименти по встановленню теплового еквівалента калориметра дали змогу провести розрахунки ентальпій поліморфних перетворень в дигерманідах з похибкою не більше 5%. Тип плавлення дигерманідів $\text{LaGe}_{1,8}$ – $\text{NdGe}_{1,8}$ – конгруентний, а $\text{PmGe}_{1,6}$ – $\text{LuGe}_{1,5}$ – інконгруентний. Для розрахунку ентальпій плавлення дигерманідів, температурні залежності ентальпії яких для твердої та рідкої фаз невідомі використані моль-атомні ентальпії плавлення досліджених сполук (табл. 12). Ентальпія плавлення сполуки розрахована як сума взятих в пропорційному співвідношенні моль-атомних ентальпій плавлення найближчих до неї сусідів в ряду лантаноїдів.

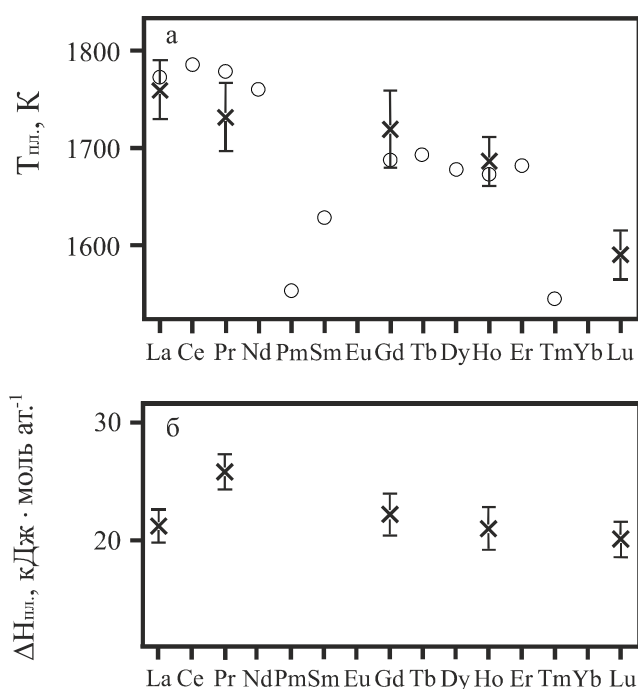


Рис. 19. Температури (а) та ентальпії (б) плавлення германідів LnGe_{2-n} (\circ – літературні дані, \times – дані цієї роботи).

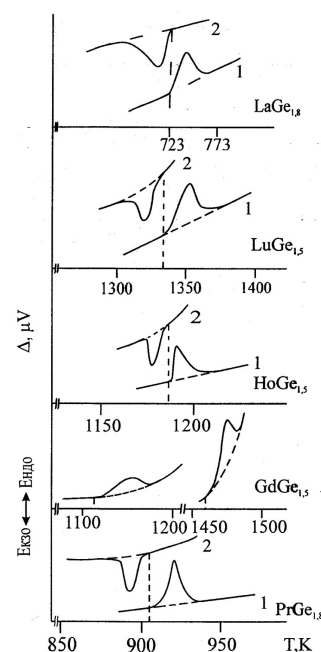


Рис. 20. Поліморфні перетворення в дигерманідах LnGe_{2-n} (1-нагрівання, 2-охолодження).

Визначені різними методами температури та ентальпії поліморфних перетворень в дигерманідах співпадають в межах похибок їх визначення (табл. 13), що підтверджує надійність отриманих даних.

Температури (К), ентальпії (кДж · моль⁻¹) та ентропії поліморфних перетворень в дигерманідах LnGe_{2-n}

Германід	T _{пер.}	ΔH _{пер.}	ΔS _{пер.}	Метод
LaGe _{1,8}	724	1,6	2,3	ДТА
	706 ± 18	1,8 ± 0,4	2,6 ± 0,5	Калор.
	693 – 728*			ДТА (літ.)
PrGe _{1,8}	905	1,5	1,7	ДТА
	893 ± 5	2,8 ± 1,2	3,2 ± 1,4	Калор.
	821 – 888*			ДТА (літ.)
GdGe _{1,5}	1108	1,1	1,0	ДТА
	1114 ± 10	1,1 ± 0,3	1,1 ± 0,3	Калор.
	1106			ДТА (літ.)
	1460	2,9	2,0	ДТА
	1442 ± 15	2,8 ± 0,6	1,9 ± 0,4	Калор.
1483 ± 1343*	ДТА (літ.)			
HoGe _{1,5}	1186	2,5	2,1	ДТА
	1178 ± 15	2,9 ± 1,4	2,5 ± 1,2	Калор.
	1198			ДТА (літ.)
LuGe _{1,5}	1330	4,0	3,0	ДТА
	1334 ± 20	3,3 ± 1,6	2,5 ± 1,2	Калор.
	1303			ДТА (літ.)

*—зміна температури поліморфного перетворення в області гомогенності при збільшенні вмісту германію.

На основі встановлених експериментально закономірностей зміни термодинамічних характеристик в ряду деяких дигерманідів від лантану до лютецію проведено розрахунки високотемпературної теплоємності, ентальпії та ентропії плавлення для восьми експериментально недосліджених сполук.

У восьмому розділі проаналізовано зміну термодинамічних характеристик досліджених сполук в ізоформульних рядах, залежно від відносного вмісту неметалу в сполуках, утворених в одній системі, та від електронної будови атомів, що утворюють сполуку. На рисунках 21-23 показані ізотерми теплоємності силіцидів і германідів складів Ln₅X₃, LnX, LnX_{2-n}.

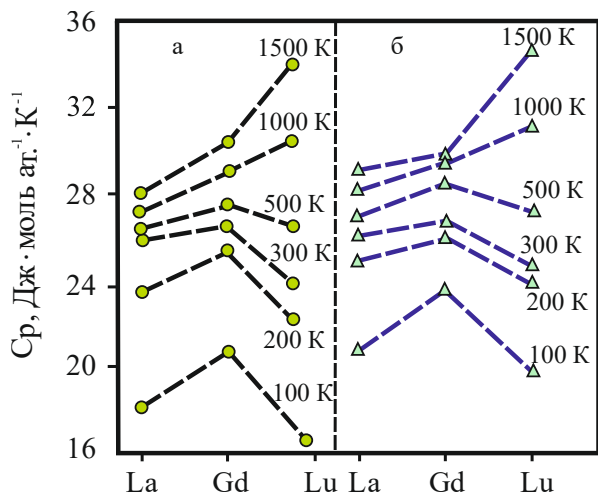


Рис. 21 Ізотерми теплоємності силіцидів (а) і германідів (б) Ln₅X₃.

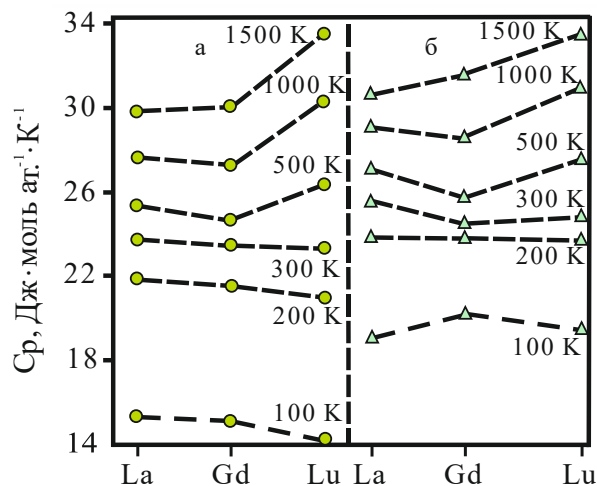


Рис. 22. Ізотерми теплоємності силіцидів (а) і германідів (б) LnX.

Звертає на себе увагу подібний характер зміни теплоємності в силіцидах і германідах. До температур 500 К теплоємність германідів перевищує теплоємність силіцидів, що пов'язано з більш швидким її зростанням за рахунок граткової складової. В рядах легких РЗМ в межах церієвої підгрупи теплоємність

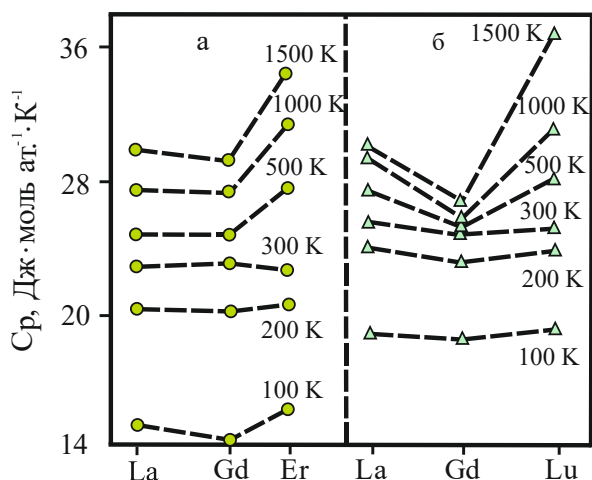


Рис. 23. Ізотерми теплоємності силіцидів (а) і германідів (б) LnX_{2-n} .

нижчих силіцидів і германідів зростає, а в межах ітрієвої підгрупи навпаки зменшується. З одного боку зростання маси атома металу призводить до зменшення частот коливань і більш високого темпу зростання теплоємності, а з іншого – зменшення міжатомних відстаней повинно приводити до більш повільного зростання теплоємності.

Очевидно перший фактор є вирішальним для сполук легких РЗМ, а другий – для сполук ітрієвої підгрупи. За температур понад 500 К (коли фоновий спектр коливань повністю збуджений) теплоємності силіцидів і германідів практично однакові в межах похибки їх вимірювань, але в ізоформульному ряду Ln_5X_3 спостерігається зростання теплоємності. Це вказує на те, що за високих температур визначальними є ангармонійні складові теплоємності більш високого порядку ніж четвертий, який визначає різницю $C_p - C_v$, і яка, до речі, складає від 1,4 до 14% в межах від кімнатних до температур плавлення.

В ізоформульних рядах LnX силіцидів і германідів до 500 К теплоємність перших нижча. Також спостерігається її зниження зі зменшенням атомного радіусу металу (рис. 22). За більш високих температур теплоємності ізоформульних сполук, утворених одним металом, стають рівними в межах похибки їх розрахунку. Для сполук важких лантаноїдів при високих температурах теплоємність як силіцидів так і германідів зростає від GdX до LuX . Причиною цього є, очевидно, більш високий рівень ангармонійної складової.

Подібно до LnX змінюється теплоємність сполук LnX_{2-n} (рис. 23). До температур 500 К в рядах силіцидів і германідів складу LnX_{2-n} моль-атомні теплоємності близькі між собою. При цьому теплоємність германідів дещо вища, за рахунок більш швидкого зростанням її граткової складової. За температур вище 500 К теплоємність сполук утворених за участю атомів Gd значно нижча, особливо у германідів. Для сполук лантаноїдів ітрієвої підгрупи характерне помітне зростання теплоємності, що є наслідком більш високого рівня ангармонійної складової.

Зміну теплоємності в силіцидах і германідах в залежності від відносного вмісту неметалу при фіксованих температурах показано на рисунках 24-26.

За низьких температур при збільшенні питомого вмісту атомів неметалу в сполуках утворених одним металом теплоємність зменшується, що пояснюється збільшенням ковалентної складової в загальній енергії зв'язку сполуки. Але зі зростанням температури (> 1000 К) на рівень теплоємності починають суттєво впливати інші складові (особливо ангармонійні внески).

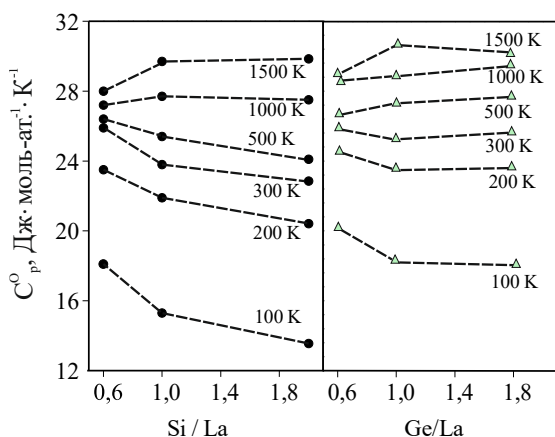


Рис. 24. Ізотерми теплоємності силіцидів і германідів лантану.

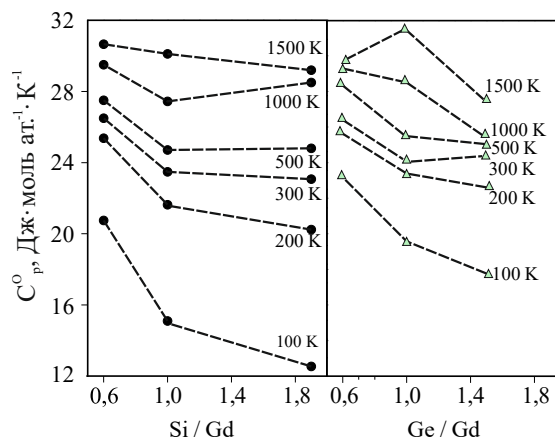


Рис. 25. Ізотерми теплоємності силіцидів і германідів гадолінію.

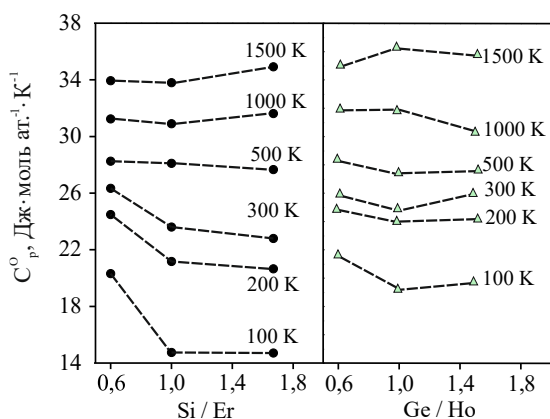


Рис. 26. Ізотерми теплоємності силіцидів ербію та германідів гольмію.

Зміну ентальпій плавлення, усереднених на моль-атом, в рядах ізоформульних силіцидів і германідів, показано на рисунках 27-29. Більш високі ентальпії плавлення мають силіциди. Нижчі силіциди завдяки зміні структурного типу і типу плавлення мають менші ентальпії плавлення. При плавленні теплоємність сполук Ln_5X_3 в межах церієвої підгрупи зростає більше у германідів, а в межах ітрієвої – у силіцидів.

В сполуках LnX і LnX_{2-n} ентальпія плавлення зменшуються при зміні способу утворення. Сполуки цих складів мають більш високі ентальпії плавлення в межах церієвої підгрупи. Очевидно міцність зв'язків Me-X і Me-Me визначає величини ентальпії плавлення. При збільшенні питомого вмісту неметалу, в сполуках утворених одним металом, усереднена на моль-атом ентальпія плавлення збільшується в межах церієвої підгрупи, а в межах ітрієвої зменшується. Темп зміни цієї характеристики в рядах сполук $Ln_5X_3 \rightarrow LnX \rightarrow LnX_{2-n}$ в мажах церієвої підгрупи зменшується, а в межах ітрієвої збільшується зі зменшенням донорської здатності атомів лантаноїдів, тобто від лантану до гадолінію та від тербію до лютецію.

Теплоємність при плавленні моносиліцидів церієвої підгрупи зростає на 40-50%, а ітрієвої – на 35%. У моногерманідів зростання теплоємності складає 35 і 30-16%, відповідно.

У дисиліцидів і дигерманідів легких лантаноїдів C_p при плавленні збільшується на 40-50% і зменшується в сполуках важких Ln, особливо у дигерманідів.

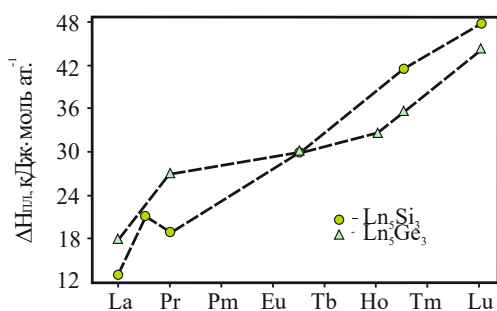


Рис. 27. Ентальпії плавлення силіцидів і германідів Ln₅X₃.

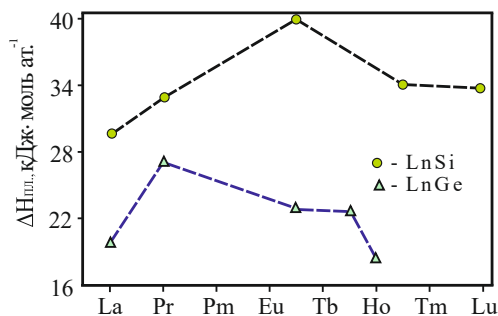


Рис. 29. Ентальпії плавлення силіцидів і германідів складу LnX.

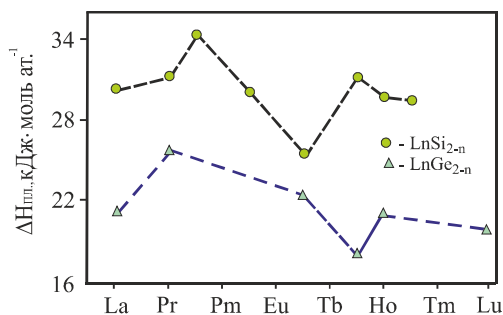


Рис. 28. Ентальпії плавлення силіцидів і германідів LnX_{2-n}.

Превалюючий вплив на характер і міцність хімічного зв'язку чинять зв'язки за участю атомів металу. Очевидно, що міцність хімічного зв'язку в сполуках лантаноїдів з силіцієм і германієм залежить від участі ($f+d$)- електронів в його утворенні. В залежності від кількості $4f$ - електронів, які шляхом $f-d$ і $s-d-f$ переходів, беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, буде залежати міцність зв'язку. Ймовірність цих переходів залежить від імовірності локалізації $4f$ - електронів в конфігурації f^0, f^7, f^{14} . Характер і міцність хімічного зв'язку в силіцидах і германідах РЗМ визначається двома причинами – прагненням атомів неметалу до утворення sp^3 -гібридизацій, а атомів лантаноїдів– f^7 і f^{14} конфігурацій. При збільшенні числа f - електронів від 0 до 7 (La-Eu) і від 7 до 14 (Gd–Yb) імовірність локалізації в f^0 - конфігурацію (або f^7 для ітрієвої підгрупи) зменшується, а в f^7 - конфігурацію (або f^{14}) збільшується, тобто зменшується кількість електронів, здатних брати участь в утворенні хімічного зв'язку за рахунок $f-d$ - переходів. Міцність зв'язку при цьому зменшується. Участь $6s$ - електронів в утворенні sp^3 -гібридизації атомів неметалу також визначається їх участю в стабілізації f^7 - та f^{14} - конфігурацій за рахунок $s-d-f$ переходів і залежить від імовірності локалізації електронів в ці конфігурації, забезпечуючи різні співвідношення іонної, ковалентної та металевий складової хімічного зв'язку. Від цього в свою чергу залежить хід зростання теплоємності, величини ентальпій плавлення, зростання теплоємності при плавленні.

Визначення термодинамічних характеристик, особливо в широких температурних інтервалах, являє собою складне завдання, тому по мірі накопичення експериментальних даних застосовуються різні методи оцінки характеристик для недосліджених сполук (метод адитивних сум, кореляції та ін.). Використання методу адитивних сум для оцінки термодинамічних властивостей експериментально недосліджених силіцидів і германідів є неприйнятним в зв'язку з гетеродесмічністю зв'язків у них, яка змінюється в рядах

ізоформульних сполук, а також в залежності від вмісту неметалу в сполуках однієї системи. На основі отриманих результатів з ентальпій температур плавлення досліджених сполук встановлені близькі до лінійних кореляційні співвідношення між ентальпіями утворення, ентальпіями та температурами плавлення, теплоємностями розплавів. Кореляція теплоємностей розплавів силіцидів і германідів Ln_5X_3 , LnX , LnX_{2-n} та ентропій їх плавлення (характеристики ступені руйнування дальнього порядку при плавленні), показана на рисунках 30, 31.

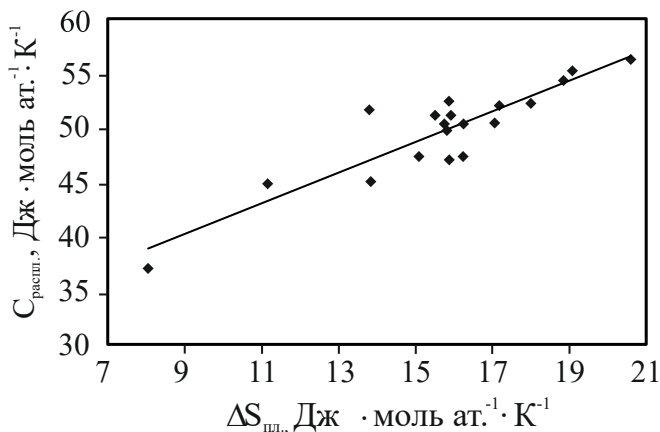


Рис. 30. Кореляція теплоємності розплавів і ентропії плавлення силіцидів лантаноїдів.

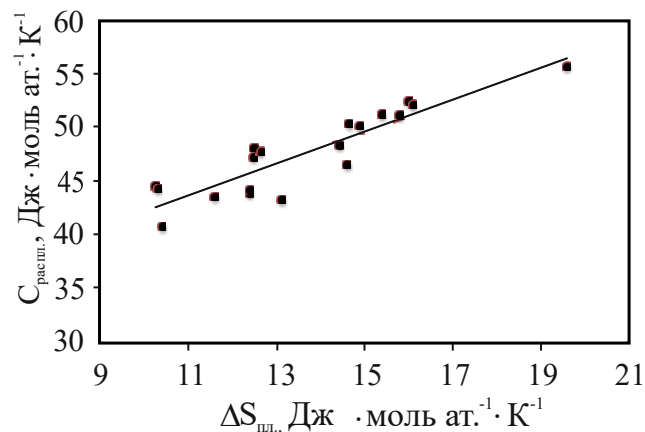


Рис. 31. Кореляція теплоємності розплавів і ентропії плавлення германідів лантаноїдів.

Залежності $C_{\text{рознп.}} = f(\Delta S_{\text{пл.}})$ описуються лінійними рівняннями з коефіцієнтами кореляції 0,900 і 0,904, відповідно для силіцидів і германідів, при довірчій ймовірності 0,95:

$$C_{\text{рознп.}} = 27,47 (\pm 5,51) + 1,41 (\pm 0,34) \cdot \Delta S_{\text{пл.}} \quad (13)$$

$$C_{\text{рознп.}} = 27,22 (\pm 4,96) + 1,49 (\pm 0,35) \cdot \Delta S_{\text{пл.}} \quad (14)$$

На основі отриманих залежностей розраховано теплоємності розплавів для 42 експериментально недосліджених силіцидів і германідів. Теплоємності розплавів ізоформульних силіцидів вищі на 5-6%. Для нижчих силіцидів церієвої підгрупи вони нижчі на 4-7%.

Для, приведених на моль-атом, стандартних ентальпій утворення та ентальпій плавлення мають місце близькі до лінійних кореляції:

$$\Delta_f H = - (a + b \cdot \Delta H_{\text{пл.}}) \quad (15)$$

Розраховані методом найменших квадратів коефіцієнти рівняння (15) наведені в таблиці 14.

На основі рівнянь (15) розраховано ентальпії утворення для 31 силіциду і германіду вищенаведених складів, для яких останні або невідомі, або дуже різняться за способом визначення (оцінки). З кореляційного співвідношення між ентальпіями

Коефіцієнти кореляційних рівнянь (15)

Сполуки	Тип плавлення (конгр., інконгр.)	a	b	Коефіцієнти кореляції
Ln ₅ Si ₃	(Ln = La-Gd)	53,86	0,47	0,944
	(Ln = Tb-Lu)	17,24	1,31	0,985
Ln ₅ Ge ₃	(Ln = La- Lu)	36,68	1,53	0,886
LnSi	(Ln = La-Er)	54,39	0,69	0,894
LnSi	(Ln =Tm-Lu)	55,82	0,89	0,993
LnGe	(Ln =La-Nd)	55,12	1,69	0,984
LnGe	(Ln =Pm-Tm)	24,97	2,42	0,998
LnSi _{2-n}	(Ln = La-Sm)	-6,38	2,21	0,954
	(Ln =Gd-Tm)	15,41	1,68	0,996
LnGe _{2-n}	(Ln = La-Nd)	44,43	1,42	0,935
	(Ln = Pm-Lu)	-86,08	7,66	0,733

та температурами плавлення дигерманідів оцінено температури плавлення PrGe_{1,6}, SmGe_{1,5}, TmGe_{1,5} що складають 1746, 1760, 1662 К, відповідно.

ВИСНОВКИ

1. Вперше експериментально досліджено теплоємність 22 силіцидів і германідів лантаноїдів складу Ln₅X₃, LnX, LnX_{2-n} в температурному інтервалі 50-300 К, та уточнено значення цієї характеристики для 7 нижчих за вмістом неметалу германідів. На температурних залежностях теплоємності Er₅Si₃, GdGe, Gd₅Ge₃ виявлено аномалії, обумовлені фазовими перетвореннями другого роду. Розраховано значення основних термодинамічних функцій досліджених сполук за низьких температур.

2. Встановлено, що основними внесками в теплоємність при низьких температурах є граткова, електронна, магнітна та складова за Шоткі, обумовлена ефектом Штарка. Показано, що максимум останньої складової для різних сполук знаходяться при 30-70 К, що свідчить про незначні енергетичні параметри розщеплення основних станів іонів Ln³⁺ електричним полем кристалічної гратки.

3. Вперше проведено експериментальне дослідження ентальпії 29 силіцидів і германідів в широкій області температур. За різними методиками встановлено наявність фазових переходів першого роду в сполуках LnX_{2-n}, а саме поліморфних перетворень в них. Розраховано ентальпії та ентропії перетворень, значення основних термодинамічних функцій сполук для твердої та рідкої фаз, ентальпії та ентропії їх плавлення.

4. Показано, що рівень теплоємності при середніх і високих температурах в ізоформульних рядах силіцидів і германідів визначається гратково, електронною, мультиплетною складовою теплоємності за Шоткі та ангармонійним внеском в теплоємність. Встановлено, що два останніх внески є визначальними у величинах теплоємності ізоформульних сполук при високих температурах.

5. На основі отриманих закономірностей зміни термодинамічних характеристик розраховано теплоємності, ентальпії, ентропії плавлення для 42 експериментально недосліджених силіцидів і германідів. За знайденими кореляційними співвідношеннями між температурами, ентальпіями та ентропіями плавлення, ентальпіями утворення, теплоємностями розплавів розраховано теплоємності розплавів 42 експериментально недосліджених сполук, ентальпії утворення 31 германіду та силіциду, для яких вони

невідомі, або значно відрізняються в залежності від методу визначення. Уточнено температури плавлення дигерманідів прометію, самарію, тулію.

6. Обговорено природу хімічного зв'язку та характер зміни термодинамічних властивостей в рядах ізоформульних сполук в залежності від електронної будови атома металу та відносного вмісту неметалу в сполуках утворених в одній системі. Зроблено висновок, що характер і міцність хімічного зв'язку визначається кількістю $4f$ -електронів атома лантанноїду, які шляхом $f-d$ і $s-d-f$ переходів, беруть участь в його утворенні.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті:

1. Блиндер А.В. Теплоемкость германидов лантана при температурах 60–300 К / А.В. Блиндер, А.С. Болгар, **Н.П. Горбачук** // Журн. физ. химии. – 1997, – Т.71, № 4. – С. 583–586. (Особистий внесок: підготовка зразків, експериментальне дослідження теплоємності, аналіз результатів, підготовка публікації).

2. Горбачук Н.П. Энтальпия германидов лантана при температурах 300–2012 К / **Н.П. Горбачук**, А.С. Болгар, А.В. Блиндер, О.В. Боецкая // Порошковая металлургия. – 1998, № 5/6. – С. 70–74. (експериментальне дослідження ентальпії, обробка даних, підготовка публікації).

3. Горбачук Н.П. Термодинамические свойства германидов гадолиния при температурах 298,15–2155 К / **Н.П. Горбачук**, А.С. Болгар // Порошковая металлургия. – 1999, № 9/10. – С. 41–44. (підготовка зразків, атестація, експериментальні вимірювання, обробка результатів, підготовка публікації).

4. Горбачук Н.П. Термодинамические свойства германидов празеодима при 55–1940 К // **Н.П. Горбачук**, А.С. Болгар // Порошковая металлургия. – 2000, № 5/6. – С. 54–60. (підготовка зразків, атестація, експериментальні вимірювання, обробка результатів, підготовка публікації).

5. Горбачук Н.П. Термодинамические свойства $NdSi_{1,8}$ и $SmSi_2$ в широкой области температур / **Н.П. Горбачук**, А.С. Болгар // Порошковая металлургия. – 2000, № 11/12. – С. 55–61. (підготовка зразків, атестація, експериментальні вимірювання, обробка результатів, підготовка публікації).

6. Горбачук Н.П. Теплоемкость $DySi_2$ и $HoSi_{1,67}$ при температурах 55–300 К / **Н.П. Горбачук**, А.С. Болгар, В.Б. Муратов // Порошковая металлургия. – 2001, № 3/4. – С. 105–108. (підготовка зразків, атестація, експериментальні вимірювання, обробка результатів, підготовка публікації).

7. Горбачук Н.П. Теплоемкость германидов гадолиния при низких температурах / **Н.П. Горбачук**, А.С. Болгар // Порошковая металлургия. – 2001, № 1/2. – С. 71–75. (підготовка зразків, атестація, експериментальні вимірювання, обробка результатів, підготовка публікації).

8. Горбачук Н.П. Теплоемкость и энтальпия Lu_5Ge_3 при температурах 55–2355 К / **Н.П. Горбачук**, А.С. Болгар // Порошковая металлургия. – 2001, № 9/10. – С. 81–85. (підготовка зразків, атестація, експериментальні вимірювання, обробка результатів, підготовка публікації).

9. Горбачук Н.П. Теплоемкость германидов диспрозия при температурах 55–300 К / **Н.П. Горбачук**, А.С. Болгар // Порошковая металлургия. – 2002, № 5/6. – С. 69–73.

(підготовка зразків, атестація, експериментальні вимірювання, обробка результатів, підготовка публікації).

10. Горбачук Н.П. Энтальпия DySi_2 и $\text{HoSi}_{1,67}$ в интервале температур 298,15–2007 К / **Н.П. Горбачук**, А.С. Болгар // Порошковая металлургия. – 2002, № 3/4. – С. 71–74. (підготовка зразків, атестація, експериментальні вимірювання, обробка результатів, підготовка публікації).

11. Горбачук Н.П. Исследование энтальпии и расчет термодинамических функций Dy_5Ge_3 , DyGe , DyGe_2 при температурах 298,15–2217 К / **Н.П. Горбачук**, А.С. Болгар // Порошковая металлургия. – 2001, № 5/6. – С. 73–78. (підготовка зразків, атестація, експериментальні вимірювання, обробка результатів, підготовка публікації).

12. Горбачук Н.П. Исследование полиморфных превращений в $\text{LaGe}_{1,8}$ и SmSi_2 методом количественного дифференциального термического анализа / **Н.П. Горбачук**, А.С. Болгар // Порошковая металлургия. – 2007, № 3/4. – С. 72–78. (атестація установки, проведення експерименту, підготовка публікації).

13. Горбачук Н.П. Термодинамические свойства моно- и дисилицида эрбия при низких температурах / **Н.П. Горбачук**, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко // Порошковая металлургия. – 2007, № 1/2. – С. 87–93. (Особистий внесок: експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

14. Горбачук Н.П. Термодинамические свойства Er_5Si_3 в широкой области температур // **Н.П. Горбачук**, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко // Украинский химический журнал. – 2006. – Т. 72, № 11. – С. 20–24. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

15. Горбачук Н.П. Энтальпия ErSi и $\text{ErSi}_{1,67}$ в интервале температур 400– 2300 К / **Н.П. Горбачук**, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко // Теплофизика высоких температур. – 2007, – Т. 45, № 2. – С. 203–207. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

16. Горбачук Н.П. Термодинамические свойства $\text{LuGe}_{1,5}$ в интервале температур 55–1790 К / **Н.П. Горбачук**, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко // Порошковая металлургия. – 2007, № 7/8. – С. 76–81. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

17. Горбачук Н.П. Теплоемкость No_3Ge_3 при низких температурах / **Н.П. Горбачук**, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко // Украинский химический журнал. – 2007. – Т. 73, № 7. – С. 31–34. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

18. Горбачук Н.П. Высокотемпературные термодинамические характеристики No_3Ge_3 // **Н.П. Горбачук**, В.Р. Сидорко, Л.М. Куликов, С.Н. Кириенко, И.М. Обушенко // Порошковая металлургия. – 2007, № 9/10. – С. 78– 83. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

19. Горбачук Н.П. Термодинамические свойства моногерманида гольмия / **Н.П. Горбачук**, В.Р. Сидорко, С.Н. Кириенко, И.М. Обушенко // Порошковая металлургия. – 2008, № 7/8. – С. 95–101. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

20. Горбачук Н.П. Термодинамические характеристики $\text{NoGe}_{1,5}$ в интервале температур 51,54–1837 К // **Н.П. Горбачук**, В.Р. Сидорко, Л.М. Куликов, С.Н. Кириенко,

И.М. Обушенко, С.К. Шатских // Украинский химический журнал. – 2008. – Т. 74, № 4. – С. 76–80. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

21. Горбачук Н.П. Определение энтальпии полиморфных превращений в некоторых силицидах и германидах редкоземельных металлов / **Н.П. Горбачук** // Украинский химический журнал. – 2008. – Т. 74, № 5. – С. 8–12. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

22. Горбачук Н.П. Термодинамические свойства Ce_5Si_3 в интервале температур 55–1806 К // **Н.П. Горбачук** // Порошковая металлургия. – 2008, № 11/12. – С. 105–110. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

23. Горбачук Н.П. Термодинамические характеристики Er_5Ge_3 при низких температурах / **Н.П. Горбачук**, С.Н. Кириенко, И.М. Обушенко // Украинский химический журнал. – 2009. – Т. 75, № 9. – С. 42–45. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

24. Горбачук Н.П. Термодинамические свойства Lu_5Si_3 в широкой области температур / **Н.П. Горбачук**, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко // Порошковая металлургия. – 2009, № 7/8. – С. 105–110. (Особистий внесок: експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

25. Горбачук Н.П. Энтальпии плавления и теплоемкости низших германидов редкоземельных металлов / **Н.П. Горбачук** // Порошковая металлургия. – 2010, № 7/8. – С. 133–137. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

26. Горбачук Н.П. Низкотемпературные термодинамические характеристики моногерманида эрбия / **Н.П. Горбачук**, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко // Украинский химический журнал. – 2010. – Т. 76, № 4. – С. 91–93. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

27. Горбачук Н.П. Высокотемпературные термодинамические характеристики $ErGe$ / **Н.П. Горбачук**, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, С.В. Тищенко // Украинский химический журнал. – 2010. – Т. 76, № 12. – С. 91–93. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

28. Горбачук Н.П. Термодинамические характеристики Er_5Ge_3 при высоких температурах / **Н.П. Горбачук** // Порошковая металлургия. – 2011, № 3/4. – С. 144–149. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

29. Горбачук Н.П. Высокотемпературные термодинамические свойства силицидов Ln_5Si_3 цериевой подгруппы / **Н.П. Горбачук** // Украинский химический журнал. – 2011. – Т. 77, № 1. – С. 83–87. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

30. Гончарук Л.В. Термодинамические и термохимические характеристики силицидов гольмия / Л.В. Гончарук, В.Р. Сидорко, **Н.П. Горбачук**, М.В. Буланова // Порошковая металлургия. – 2011, № 7/8 – С. 177–189. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

31. Горбачук Н.П. Термодинамические характеристики моногерманидов редкоземельных металлов при высоких температурах / **Н.П. Горбачук** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т.12, № 3. – С. 671–675. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

32. Горбачук Н.П. Низкотемпературная теплоемкость и высокотемпературная энтальпия моносилицида лютеция / **Н.П. Горбачук**, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко //

Порошковая металлургия. – 2012, № 3/4. – С. 125–130. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

33. Горбачук Н.П. Термодинамические и термохимические характеристики силицидов эрбия / **Н.П. Горбачук**, В.Р. Сидорко // Порошковая металлургия. – 2012, № 1/2. – С. 120–131. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

34. Горбачук Н.П. Энтальпии плавления и высокотемпературные теплоемкости низших силицидов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы / **Н.П. Горбачук** // Порошковая металлургия. – 2012, № 5/6. – С. 92–100. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

35. Горбачук Н.П. Термодинамические характеристики моносилицидов редкоземельных металлов при высоких температурах / **Н.П. Горбачук** // Порошковая металлургия. – 2012, № 9/10. – С. 123–130. Порошковая металлургия. – 2012, № 9/10. – С. 123–130. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

36. Горбачук Н.П. Термодинамические свойства силицидов редкоземельных металлов $R\text{Si}_{2-x}$ при высоких температурах / **Н.П. Горбачук** // Украинский химический журнал. – 2012. – Т. 78, № 6. – С. 91–95. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

37. Горбачук М.П. Високотемпературні термодинамічні характеристики германідів $R\text{Ge}_{2-x}$ рідкісноземельних металів / **М.П. Горбачук** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – 698–702. (експериментальні дослідження, обробка результатів, підготовка публікації).

38. Буланова М.В. Диаграммы состояния и термодинамика фаз в бинарных системах редкоземельных металлов с кремнием. Справочник. / М.В. Буланова, Ю.И. Буянов, Т.Я. Великанова, **Н.П. Горбачук**, В.Р. Сидорко // – К.: Наукова думка, – 2013. – 208 с. (підготовка частини, щодо термодинамічних властивостей сполук в системах РЗМ – Si).

Тези конференцій:

1. Gorbachuk N.P. Thermodynamic properties of Lanthanum compounds with silicon and germanium / **N.P. Gorbachuk** A.S. Bolgar, A.W. Blinder // At. Fifth Intern. School “Phase diagrams in materials science” – Katsyvely, Crimea, Ukraine. –1996. – P. 49–50.

2. Горбачук Н.П. Термодинамические свойства Lu_5Ge_3 в широкой области температур / **Н.П. Горбачук**, А.С.Болгар // Тез. докл. Межд. Конферен. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследование, применение...» – А.Р. Крым, Украина. – 2000. – С. 278.

3. Gorbachuk N.P. Thermodynamic properties of rare earth germanides $R_5\text{Ge}_3$ at average and high temperatures / **N.P. Gorbachuk** // At 6th Intern. School – Conference “Phase Diagrams in Materials Science”. – Kyiv, Ukraine. – 2001. – P. 92.

4. Gorbachuk N.P. Investigation of the thermodynamic characteristics of Rare earth Germanides $R_5\text{Ge}_3$ in temperature range 300-2355 K / **N.P. Gorbachuk** // Phase Diagrams in Materials Science. – Stuttgart: MSi GmbH. – 2004. ISBN 3–932120–45–0. – P. 156–157.

5. Горбачук Н.П. Теплоемкость Er_5Si_3 при низких температурах / **Н.П. Горбачук**, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко // Межд. Конф. «Современное материаловедение: достижения и проблемы». – Киев. – 2005. – С. 111–112.

6. Горбачук Н.П. Теплоемкость и энтальпия Ho_5Ge_3 в интервале температур 51,53–2314 К / **Н.П. Горбачук**, С.Н. Кириенко, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко // IV Межд. конф.

«Материалы и покрытия для работы в экстремальных условиях». – Жуковка, АР Крым, Украина. – 2006. – С.299.

7. Горбачук Н.П. Теплоемкость и энтальпия Ce_5Si_3 / **Н.П. Горбачук**, С.Н.Кириенко, С.К.Шатских // Межд. конф. «HighMetTeth». – Киев. – 2007. – С. 111

8. Горбачук Н.П. Энтальпии плавления германидов РЗМ состава R_5Ge_3 / **Н.П. Горбачук** // Межд. конф. «Материаловедение тугоплавких соединений». – Киев. – 2008. – С. 38.

9. Горбачук Н.П. Теплоемкость германидов металлов со структурой Mn_5Si_3 в области высоких температур / **Н.П. Горбачук** // V Межд. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях». – Большая Ялта, Жуковка, АР Крым, Украина. – 2008. – С. 244.

10. Горбачук Н.П. Теплоемкость и энтальпия Lu_5Si_3 / **Н.П. Горбачук**, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко // Межд. конф. «HighMatTech». – Киев. – 2009. – С. 93.

11. Горбачук Н.П. Теплоемкость и энтальпия ErGe / **Н.П. Горбачук**, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко, С.В. Тищенко // II Межд. конф. «Материаловедение тугоплавких соединений». – Киев. – 2010. – С. 28.

12. Горбачук Н.П. Термодинамические свойства LuSi в широкой области температур / **Н.П. Горбачук**, В.Р. Сидорко, И.М. Обушенко // VI Межд. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях». – Понизовка. АР Крым, Украина. – 2010. – С.278.

13. Горбачук Н.П. Термодинамические характеристики моносилцидов и моногерманидов редкоземельных металлов при высоких температурах / **Н.П. Горбачук**, С.Н. Кириенко // Межд. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях». – Кацивели, АР Крым, Украина. – 2012. – С. 230.

14. Горбачук Н.П. Оценка высокотемпературных термодинамических характеристик силцидов и германидов редкоземельных металлов $\text{R}_5\text{Si}(\text{Ge})_3$ / **Н.П. Горбачук**, С.Н. Кириенко, А.Р. Копань // III Межд. Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений». – Киев. – 2012. – С. 38.

АНОТАЦІЯ

Горбачук М.П. Термодинамічні властивості силіцидів і германідів рідкісноземельних металів. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2016.

Дисертація присвячена експериментальному дослідженню термодинамічних властивостей силіцидів і германідів лантаноїдів складу Ln_5X_3 , LnX , LnX_{2-n} в широкому інтервалі температур, встановленню закономірностей зміни цих властивостей в ізоформульних рядах і в залежності від вмісту неметалу в сполуці.

Вперше проведено експериментальне дослідження теплоємності та ентальпії 29 силіцидів і германідів лантаноїдів в широкій області температур, визначено температури, ентальпії та ентропії фазових перетворень в них. На основі встановлених закономірностей розраховано термодинамічні характеристики для 42 експериментально недосліджених сполук.

Ключові слова: силіциди РЗМ, германіди РЗМ; теплоємність, ентальпія, ентропія, приведена енергія Гіббса.

АННОТАЦИЯ

Горбачук Н.П. Термодинамические свойства силицидов и германидов редкоземельных металлов. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию термодинамических свойств силицидов и германидов лантаноидов составов Ln_5X_3 , LnX , LnX_{2-n} в широкой области температур, установлению закономерностей изменения этих свойств в изоформульных рядах, в зависимости от электронного строения атома металла и удельного содержания неметалла в соединении.

Впервые проведено экспериментальное исследование теплоемкости и энтальпии 29 силицидов и германидов лантаноидов. На температурных зависимостях теплоемкости отдельных соединений обнаружены аномалии характерные для фазовых переходов второго рода. Разными методами подтверждено наличие полиморфных превращений в дисилицидах и дигерманидах лантаноидов. Определены температуры, энтальпии и энтропии фазовых переходов. Рассчитаны термодинамические функции исследованных соединений для широкой области температур.

Установлено, что в низкотемпературной области (50-300 К) определяющими вкладами в теплоемкость являются решеточный, электронный, магнитный и вклад по Шоттки, обусловленный эффектом Штарка. Увеличение относительного содержания неметалла в соединениях, образованных одним и тем же металлом, приводит к уменьшению моль-атомной теплоемкости при низких температурах, что связано с увеличением доли ковалентной составляющей в общей энергии связи.

При средних и высоких температурах основными вкладами в теплоемкость в изоформульных рядах являются фононный, ангармонический, электронный и мультиплетная компонента составляющей теплоемкости по Шоттки. При высоких температурах уровень теплоемкости соединений определяют вклад по Шоттки и ангармонические эффекты более высокого порядка, чем при низких температурах.

На основе найденных закономерностей изменения термодинамических свойств рассчитаны высокотемпературные теплоемкости, энтальпии и энтропии плавления для 42 экспериментально неисследованных силицидов и германидов вышеназванных составов.

Установлены корреляции температур, энтальпий плавления, энтальпий образования, теплоемкости расплавов. На основе корреляционных соотношений: рассчитаны теплоемкости расплавов для 42 экспериментально неисследованных соединений; оценены энтальпия образования ряда силицидов и германидов выше указанных составов для которых они неизвестны или значительно различаются в зависимости от метода определения.

Ключевые слова: силициды РЗМ, германиды РЗМ; теплоемкость, энтальпия, энтропия, приведенная энергия Гиббса.

SUMMARY

Gorbachuk N.P. Thermodynamic properties of rare-earth silicides and germanides.

The Doctor of Science thesis by speciality 02.00.04 – physical chemistry. I.N. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kiev, 2016.

Dissertation is devoted to experimental study of thermodynamic properties of Lanthanoides silicides and germanides of Ln_5X_3 , LnX , LnX_{2-n} composition in wide temperature range, revealing of general regularities of these properties along the series of isostructural compounds end versus nonmetal content in compounds.

For the first time the of heat capacity and enthalpy of 29 rare earth silicides and germanides, were experimentally determined. The temperatures enthalpies and entropies of phase transitions of these compounds were calculated.

Based on above regularities the values of thermodynamic properties of 42 compounds for which these data are absent.

Keywords: REM silicides, REM germanides, heat capacity, enthalpy, entropy, Gibbs reduced energy.