

УДК 541.118:546.651' 23

О.С. Болгар, А.Р. Копань

## Термодинамічні властивості селенідів рідкісноземельних металів церієвої підгрупи складу $\text{Ln}_3\text{Se}_4$

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,*

*Україна, 03142, г. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3 Тел.:044-424-12-90 E-mail:bas@materials.kiev.ua, allakop@yahoo.com*

Методом змішування вперше виміряна ентальпія  $\text{La}_3\text{Se}_4$  в інтервалі 450-2260 К,  $\text{Pr}_3\text{Se}_4$  і  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  в області 450-2350 К. Отримані температурні залежності ентальпії  $H^0(T) - H^0(298,15)$ , теплоємності  $C_p^0(T)$ , ентропії  $S^0(T)$ , приведеної енергії Гібса  $\Phi(T)$  цих сполук в твердому та рідкому станах. В області температур 300- $T_{\text{пл}}$  ( $T_{\text{пл}}$  – температура плавлення) для селенідів лантану, празеодиму та неодиму зазначеного складу температурні залежності ентальпії мають вигляд

$$H^0(T) - H^0(298,15\text{K}) = 2,6391 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 154,58 \cdot T - 1073470 \cdot T^{-1} - 44836,$$

$$H^0(T) - H^0(298,15\text{K}) = 3,4792 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 153,2 \cdot T - 872562 \cdot T^{-1} - 45842,$$

$$H^0(T) - H^0(298,15\text{K}) = 3,5021 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 156,74 \cdot T - 839088 \cdot T^{-1} - 47030,$$

відповідно. Визначені величини температур плавлення цих сполук:  $T_{\text{пл}}(\text{La}_3\text{Se}_4) = 2108$  К,  $T_{\text{пл}}(\text{Pr}_3\text{Se}_4) = 1890$  К,  $T_{\text{пл}}(\text{Nd}_3\text{Se}_4) = 1971$  К. Обчислені ентальпії і ентропії фазових перетворень:  $\Delta_{\text{пл}}H(\text{La}_3\text{Se}_4) = 180,75 \pm 9,64$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_{\text{пл}}S(\text{La}_3\text{Se}_4) = 85,74 \pm 4,57$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $\Delta_{\text{пл}}H(\text{Pr}_3\text{Se}_4) = 151,4 \pm 10,55$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_{\text{пл}}S(\text{Pr}_3\text{Se}_4) = 76,19 \pm 5,31$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $\Delta_{\text{пл}}H(\text{Nd}_3\text{Se}_4) = 130,2 \pm 11,81$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta_{\text{пл}}S(\text{Nd}_3\text{Se}_4) = 65,95 \pm 5,99$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Запропонована методика розрахунку теплоємності ізоструктурних селенідів рідкісноземельних металів. Оцінені термодинамічні характеристики селенідів церію, прометію, самарію і європію в області температур 298,15-2000 К.

**Ключові слова:** селеніди РЗМ, ентальпія, теплоємність, ентропія, приведена енергія Гібса, температура плавлення, ефект Шоткі.

*Стаття постуила до редакції 11.03.2003; прийнята до друку 27.05.2003*

### I. Вступ

Селеніди рідкісноземельних металів складу  $\text{Ln}_3\text{Se}_4$  ( $\text{Ln}$ -РЗМ) характеризуються високими температурами плавлення (~2000-2100 К) і термостійкістю, великими значеннями електропровідності  $\sigma$  і коефіцієнта електронної теплоємності  $\gamma$  (при 300 К  $\sigma(\text{La}_3\text{Se}_4) = 2000$  ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>,  $\sigma(\text{Pr}_3\text{Se}_4) = 2000$  ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;  $\gamma(\text{Sm}_3\text{Se}_4) = 4,5$  мДж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-2</sup>) [1,2]. Вони є надпровідниками з достатньо високою температурою переходу в надпровідниковий стан [3], мають великі роботи виходу електронів і стійкість до дії ряду розплавів металів і галогідних солей.

Оцінка термоелектричної ефективності ( $Z$ ) сполук складу  $\text{Ln}_3\text{X}_4$  ( $X - \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) виявила можливість використання їх як перспективних високотемпературних (1300-1700 К) термоелектричних матеріалів для п-вітки термогенератора (для  $\text{Pr}_3\text{Se}_4$   $Z = 0,1 \cdot 10^{-3}$  град<sup>-1</sup> [4] при 1000 К). Застосування їх дозволить підвищити робочу температуру гарячого спаю до 1700-1800 К за рахунок цього теоретичний коефіцієнт корисної дії

термопарі може бути понад 80 %. При наявності поєднання таких високих параметрів доцільно випробувати ці сполуки як конструкційні матеріали для високотемпературних деталей магнітогідродинамічних (МГД) перетворювачів та в інших галузях нової техніки.

В літературі [1, 5, 6] зустрічаються відомості про кристалічну структуру та хімічний зв'язок в  $\text{La}_3\text{Se}_4$ ,  $\text{Pr}_3\text{Se}_4$  і  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$ ; побудовані діаграми стану подвійних систем  $\text{Ln}-\text{Se}$ ; наведені дані про магнітні властивості цих селенідів, а також описані методи синтезу та аналізу складу цих сполук. Низькотемпературна теплоємність тетраселенідів трилантана, трипразеодима та тринеодима досліджена в інтервалі 60-300 К в [7, 8], а  $C_p$   $\text{Sm}_3\text{Se}_4$  – в області температур 0,15-5 К в [2]. Застосування селенідів РЗМ значною мірою стримується відсутністю надійної інформації про їх термодинамічні властивості при високих температурах, без знання яких не можна проектувати високотемпературні пристрої, вдосконалювати металургійні процеси синтезу матеріалів та розуміти фізико-хімічні явища

Таблиця 1.

Хімічний склад (% (мас.)) і періоди ґраток (нм) досліджених сполук.

Селенід	Хімічний склад		Періоди ґраток		Формульний склад
	Ln	Se	експеримент	література	
La <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>	56,91	43,02	0.9045	0.9048 [9], 0.9055 [10]	LaSe <sub>1.33</sub>
Pr <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>	57,31	42,7	0.8885	0.8927 [6], 0.8881 [10], 0.8904 [11]	PrSe <sub>1.33</sub>
Nd <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>	57,87	42,11	0.8856	0.8859 [10]	NdSe <sub>1.33</sub>

в халькогенідах.

Мета даної роботи – експериментальне дослідження ентальпії селенідів лантану (в інтервалі 450-2260 К), празеодиму та неодиму складу Ln<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> (в інтервалі температур 450-2350 К) та розрахунок їх основних термодинамічних функцій в твердому та рідкому станах; теоретична оцінка термодинамічних характеристик селенідів церію, прометію, самарію та європію на підставі аналізу складових теплоємності досліджених ізоструктурних сполук.

## II. Характеристика зразків

Зразки селенідів La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, Pr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> і Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> отримані ампульним методом з елементів високої чистоти (Se – ОС4 22-4, вміст РЗМ – 99,8-99,9%). Температурну обробку проводили в декілька етапів: попередній синтез при 673-873 К в електропечах опору; синтез при 1373-1423 К на протязі 20-30 годин; плавлення високочастотним нагріванням; гомогенізуючий відпал при температурі 1573-1673 К на протязі 3-4 годин.

Виготовлені таким чином зразки за результатами рентгенофазового і мікроструктурного аналізів були однофазними (структурний тип Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>) з періодами ґраток, величини яких задовільно узгоджуються з описаними в літературі. За результатами хімічного аналізу були прийняті стехіометричні формульні вирази Ln<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>. Результати атестації селенідів наведено в таблиці 1.

## III. Методика та результати досліджень

Вимірювання ентальпії селенідів лантану (в інтервалі 450-2260 К), празеодиму та неодиму (в області 450-2350 К) виконували методом змішування на високотемпературному диференціальному калориметрі (ВДК) НТ-1500 фірми «Setaram» [12] та на високотемпературній калориметричній установці (ВКУ) [13] з розробленою нами системою автоматичного запису температурного ходу калориметру. Похибка вимірювань  $H^0(T) - H^0(298,15K)$  складала 1,5%. Результати вимірювання ентальпії тетраселенідів трилантану, трипразеодиму та тринеодиму наведені в таблиці 2.

Ентальпія вивчених сполук монотонно змінюється до певного інтервалу температур (для La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> до

2070-2102 К, для Pr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> до 1838-1941 К, для Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> до 1937-2005 К), з наступним зростанням ентальпії, пов'язаним із фазовим перетворенням 1-го роду. З [6] відомо, що плавлення селеніду лантану відбувається без розкладу при 2123 К, селеніду празеодиму – за перитектичною реакцією при 1918 К, а ізоструктурного селеніду неодиму – при 2023 К. Ентальпія Pr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> та Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> при 500 К на 2,12 та 3,92% і при 1500 К на 6,09 та 7,74% вища, ніж La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>.

Експериментальні дані з ентальпії досліджених речовин в твердому стані апроксимовані рівнянням Майєра-Келлі:

$$H^0(T) - H^0(298,15) = AT^2 + BT + CT^{-1} + D, \quad (1)$$

параметри якого (A, B, C, D) знаходили методом найменших квадратів за методикою [14] з урахуванням двох граничних умов:  $H^0(T) - H^0(298,15K) = 0$  при 298,15K та стандартне значення теплоємності  $C_p^0(298,15K) = 182,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{K}^{-1}$  [7] для La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>,  $C_p^0(298,15K) = 183,76 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{K}^{-1}$  для Pr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> і  $C_p^0(298,15K) = 187,06 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{K}^{-1}$  для Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> [8]. Такий захід дозволив узгодити низько- та високотемпературні дані з теплоємності селенідів.

З рівняння (1) за відомими термодинамічними співвідношеннями [15] отримані температурні залежності термодинамічних функцій (2)-(4):

$$C_p^0(T) = 2AT + B - CT^{-2}, \quad (2)$$

$$S^0(T) = 2AT + B \ln T + 0,5CT^{-2} + E, \quad (3)$$

$$\Phi'(T) = 2AT + B \ln T - DT^{-1} - 0,5CT^{-2} + (E - B), \quad (4)$$

де E – параметр рівняння.

Вище температур плавлення вивчених селенідів отримано декілька значень ентальпії. Для знаходження термодинамічних характеристик цих сполук в рідкому стані вони апроксимовані лінійною залежністю:

$$H^0(T) - H^0(298,15K) = f + gT. \quad (5)$$

Коефіцієнти f і g знаходили з накладанням тільки першої граничної умови ( $H^0(T) - H^0(298,15K) = 0$ ). При довірчій імовірності 0,95 % значення ентальпії, розраховані за рівняннями (1) і (5), характеризуються середнім довірчим інтервалом 0,66 і 2,12% для La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, 1,61 і 1,02% для Pr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> та 0,88 і 1,5% для Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>. Величини параметрів рівнянь (1)-(5) для досліджених сполук наведені в таблиці 3.

Температури плавлення селенідів лантану, празеодиму та неодиму, визначені нами як середнє температур двох експериментальних точок (до та після

Таблиця 2.

Експериментальні значення ентальпії тетраселенідів трилантану, трипразеодиму та тринеодиму.

T, K	H <sup>0</sup> (T) – H <sup>0</sup> (298.15K) Дж·моль <sup>-1</sup>	T, K	H <sup>0</sup> (T) – H <sup>0</sup> (298.15K) Дж·моль <sup>-1</sup>	T, K	H <sup>0</sup> (T) – H <sup>0</sup> (298.15K) Дж·моль <sup>-1</sup>
La <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>					
372	12167	1139	159774	1436	236674
454	32057	1177	173718	1460	230674
464	31467	1186	186945	1477	198821
523	42145	1200	162754	1486	236464
624	61580	1219	161239	1549	264321
704	76400	1221	186065	1636	287675
763	91782	1247	188728	1639	276532
786	91322	1279	185626	1690	287587
830	96816	1328	192417	1735	305885
860	108660	1343	208193	1816	347913
877	116171	1347	220984	2070	423780
958	129062	1358	220104	2102	424933
977	132331	1397	201171	2212	630633
1061	152169	1422	225049	2263	610872
Pr <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>					
476	33929	1178	178038	1838	356102
629	63044	1252	198437	1941	386870
634	64875	1339	219279	2210	587645
706	78487	1447	244408	2236	639781
792	96770	1545	272850	2262	639253
947	129791	1586	282717	2300	638650
1031	146554	1675	308818	2335	675908
1102	164243	1765	337549	2350	681173
Nd <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>					
488	36219	1193	183120	2210	587636
572	53831	1362	229591	2236	639786
647	69067	1418	244669	2262	639262
723	84120	1570	274864	2300	638656
876	118040	1636	299289	2335	675873
963	136186	1715	329224	2350	681213
1035	148619	1800	352991		
1109	167035	1937	403219		

перетворення), дорівнюють 2108±55 К, 1987±60 К та 1971±50 К, відповідно. Отримані нами величини температур плавлення (T<sub>пл</sub>) задовільно узгоджуються з наведеними в [6]. Екстраполяцією залежностей (1) та (5) до T<sub>пл</sub> вперше розраховані значення ентальпії та ентропії плавлення La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, Pr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> і Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>: Δ<sub>пл</sub>H(La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>)=180,75±9,64 кДж·моль<sup>-1</sup>, Δ<sub>пл</sub>S(La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>) = 85,74± 4,57 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,

$$\begin{aligned} \Delta_{пл}H(\text{Pr}_3\text{Se}_4) &= 151,4 \pm 10,55 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \Delta_{пл}S(\text{Pr}_3\text{Se}_4) \\ &= 76,19 \pm 5,31 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; \Delta_{пл}H(\text{Nd}_3\text{Se}_4) = \\ &= 130,2 \pm 11,81 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \Delta_{пл}S(\text{Nd}_3\text{Se}_4) = \\ &= 65,95 \pm 5,99 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

#### IV. Обговорення результатів експерименту

Сполуки Ln<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> (Ln La→Nd) сильно вироджені

електронні напівпровідники з концентрацією приблизно  $\frac{1}{3}$  електрона на атом РЗМ. Рівень Фермі в

цих сполуках знаходиться на 0,4-0,6 еВ вище дна зони провідності, що забезпечує металічну провідність n-типу до самих високих температур [1]. У широкому інтервалі температур загальну теплоємність зазначених селенідів РЗМ можна представити у вигляді [1, 8]:

$$C_{зар} = C_{град} + C_f + C_e, \quad (6)$$

де C<sub>град</sub> – граткова теплоємність, C<sub>f</sub> – компонента, пов'язана з переходами 4-f електронів на більш високі енергетичні рівні (внесок у теплоємність за Шоткі), C<sub>e</sub> – електронна складова теплоємності. Спостерігається різниця в рівнях теплоємностей Pr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> і Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> порівняно з La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> (див. табл. 2). Враховуючи однаковість їх кристалічної структури, подібність складного іонно-ковалентно-металічного типу зв'язку, близькість густин та температур топлення, можна в першому наближенні вважати, що C<sub>град</sub> цих

Таблиця 3

Параметри температурних залежностей ентальпії ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), теплоємності, ентропії і приведенної енергії Гібса ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ) селенідів РЗМ церієвої підгрупи складу  $\text{Ln}_3\text{Se}_4$  в твердому і рідкому станах.

сполука	$A10^2$	$B$	$C$	$-D$	$-E$	$-f$	$g$
$\text{La}_3\text{Se}_4$	2.639	154.59	-1073470	44836	608.12	95308	319.67
$\text{Ce}_3\text{Se}_4$	2.4695	173.02	37985	53909	693.64	-	-
$\text{Pr}_3\text{Se}_4$	3.4792	153.20	-872562	45842	517.47	96546	323.82
$\text{Nd}_3\text{Se}_4$	3.5021	156.74	-839088	47030	549.67	94020	315.35
$\text{Pm}_3\text{Se}_4$	3.7331	151.4	-785127	45826	569.63	-	-
$\text{Sm}_3\text{Se}_4$	2.5647	184.9	855960	60279	758.47	-	-
$\text{Eu}_3\text{Se}_4$	2.2422	193.76	78172	60025	806.98	-	-

сполук в інтервалі температур, де не спостерігається аномальної поведінки теплоємності, будуть однаковими. В роботі [16] припущено, що зоною провідності в халькогенідах РЗМ є 5d-зона, чи 5d- та 6s-зони, що утворені в результаті розщеплення 5d- та 6s-рівнів і перекриваються. Між валентною зоною та зоною провідності в цих сполуках розташовані локальні 4-f рівні, які не розщеплюються у власну f-зону в зв'язку зі слабким перекриттям 4-f хвильових функцій іонів РЗМ. Отже, схожа (за виключенням 4-f оболонки) електронна будова іонів РЗМ дозволяє припустити однаковість електронних складових теплоємності  $\text{La}_3\text{Se}_4$ ,  $\text{Pr}_3\text{Se}_4$  і  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$ . Тому різниця у величинах теплоємності зазначених сполук обумовлена тільки внеском в теплоємність за Шоткі. Тоді, в першому наближенні, цей внесок може бути визначений, як різниця експериментальних значень теплоємності селенідів РЗМ, з одного боку, та селеніду лантану, для якого  $C_f$  дорівнює 0, тобто

$$C_f(\text{Ln}_3\text{Se}_4) = C_{\text{заг}}(\text{Ln}_3\text{Se}_4) - C_{\text{заг}}(\text{La}_3\text{Se}_4). \quad (7)$$

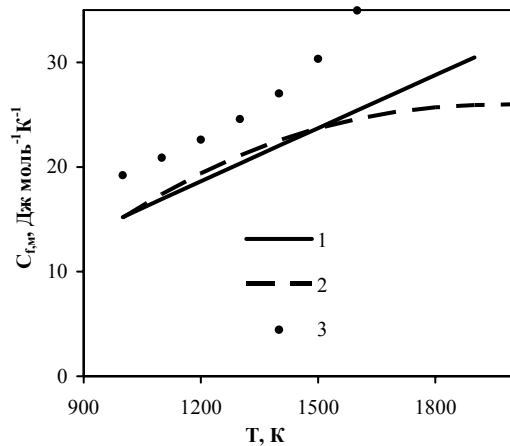


Рис. 1. Складові теплоємності  $C_{f,m}$  для: 1 –  $\text{Pr}_3\text{Se}_4$  (експеримент); 2 –  $\text{Pr}^{3+}$  (розрахунок); 3 –  $\text{Pr}_3\text{S}_4$  (експеримент [17]).

Внесок  $C_f$  для  $\text{Pr}_3\text{Se}_4$  і  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  обумовлений двома причинами: термічним збудженням 4-f електронів на рівні, що виникають в результаті розщеплення основного стану іонів  $\text{Pr}^{3+}$  і  $\text{Nd}^{3+}$  в полі кристалічної ґратки ( $C_{f,u}$ ) і переходами електронів на вищі мультиплетні рівні ( $C_{f,m}$ ):  $C_f = C_{f,u} + C_{f,m}$ . Відсутність енергетичних параметрів розщеплення основного стану іонів  $\text{Pr}^{3+}$  і  $\text{Nd}^{3+}$  в полі кристалічної ґратки не дозволила нам розрахувати внесок ( $C_{f,u}$ ), але його величина стає достатньо малою при температурах 800-1000 К. У зв'язку зі слабкою залежністю мультиплетної структури термів тривалентних іонів РЗМ від кристалічного оточення, складові теплоємності  $C_{f,m}$ , величина якої стає максимальною в області середніх та високих температур, може бути прийнята такою, як і для вільних трьохвалентних іонів РЗМ. Порівняння внеску  $C_{f,m}$  одержано за формулою (7) для  $\text{Pr}_3\text{S}_4$  [17],  $\text{Pr}_3\text{Se}_4$  і  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  з теоретично розрахованим для  $\text{Pr}^{3+}$  і  $\text{Nd}^{3+}$  [17], наведено на рисунках 1, 2. Різниця  $\Delta C_f$  між розрахованими і отриманими з експерименту значеннями складає 10% для  $\text{Pr}_3\text{S}_4$  [17], 3-15%

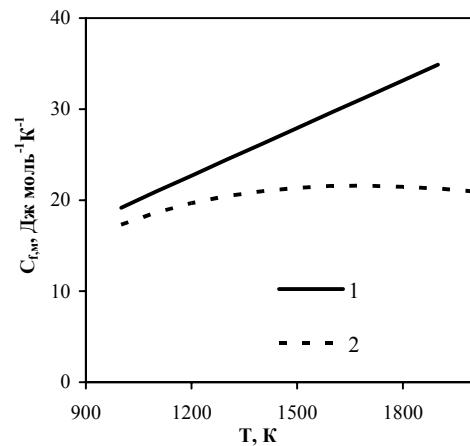


Рис. 2. Складові теплоємності  $C_{f,m}$  для: 1 –  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  (експеримент); 2 –  $\text{Nd}^{3+}$  (розрахунок).

для  $\text{Pr}_3\text{Se}_4$  та 10-39% для  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  в інтервалі температур 1000-2000 К. Через те, що величина компоненти теплоємності за Шоткі не перевищує 10% від величини  $C_{\text{заб}}$ , то різниця  $\Delta C_f$  15 і 39% відповідає відмінності загальних теплоємностей (оцінених і отриманих з експериментальних даних) на 1,5 та 3,9% для селеніду празеодиму та неодиму, відповідно. Тобто, враховуючи сумарну похибку (похибка експерименту та розрахунку) визначення теплоємностей (~ 5%), ці внески  $C_{f,m}$  можна визнати однаковими.

Теплоємність селенідів церію, прометію, європію і самарію складу  $\text{Ln}_3\text{Se}_4$  розрахована нами як сума повної теплоємності селеніду лантану і відповідних внесків  $C_{f,m}$  в інтервалі 1000-2000 К. Для одержання температурних залежностей  $C_p(T)$  отриманим таким чином значенням оброблені методом найменших квадратів з урахуванням стандартних теплоємностей. Для  $\text{Ce}_3\text{Se}_4$  і  $\text{Pm}_3\text{Se}_4$  стандартні значення теплоємності розраховані за уточненими таблицями Келога [18], для  $\text{Sm}_3\text{Se}_4$  і  $\text{Eu}_3\text{Se}_4$  – як сума стандартної теплоємності  $\text{La}_3\text{Se}_4$  [7] та внеску  $C_f$  для  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  і  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  [17]. Необхідні для розрахунків значення стандартних (при 298,15 К) ентропій оцінені за методом Латимера [19]. Температурні залежності ентальпії ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), ентропії, приведеної енергії Гібса ( $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\text{К}^{-1}$ ) розраховані для  $\text{Ce}_3\text{Se}_4$ ,  $\text{Pm}_3\text{Se}_4$ ,  $\text{Sm}_3\text{Se}_4$  і  $\text{Eu}_3\text{Se}_4$ . Параметри рівнянь (1)-(4) для цих сполук наведені в таблиці 3.

Треба зазначити, що для сполук, в яких реалізується два валентних стани іону РЗМ ( $\text{Sm}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Sm}_3\text{Se}_4$  і  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Eu}_3\text{Se}_4$ ), можна очікувати вищих ніж у ізоструктурних халькогенідів лантану значень ґраткових теплоємностей. В роботі [17] показано, що теоретично розрахований для  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  внесок  $C_{f,m}$  складає 35% від

різниці теплоємностей  $\text{Eu}_3\text{S}_4$  і  $\text{La}_3\text{S}_4$ , що вказує на більш високий рівень ґраткової теплоємності  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ , обумовлений наявністю в цій сполуці різновалентних іонів європію. Тому оцінка термодинамічних характеристик цих сполук за запропонованою методикою менш точна, ніж для селенідів трьохвалентних іонів РЗМ і може перевищувати похибку визначення  $C_p$  з даних по ентальпії (5%). В літературі немає відомостей про синтез сполуки складу  $\text{Pm}_3\text{Se}_4$ , але ми спрогнозували термодинамічні характеристики для цієї сполуки.

## V. Висновки

1. Виявлено, що заповнення 4-f оболонки рідкісноземельних металів через ефект Шоткі впливає на термодинамічні властивості сполук РЗМ.
2. Проведений аналіз складових теплоємності досліджених сполук дозволив запропонувати методику оцінки недосліджених ізоструктурних селенідів РЗМ.
3. Оцінені термодинамічні характеристики (теплоємність, ентальпія, ентропія, приведена енергія Гібса)  $\text{Ce}_3\text{Se}_4$ ,  $\text{Pm}_3\text{Se}_4$ ,  $\text{Sm}_3\text{Se}_4$  і  $\text{Eu}_3\text{Se}_4$  в інтервалі 298,15 К-2000 К.

**Болгар О.С.** – д.х.н., професор, завідувач відділом високотемпературної хімії і термодинаміки тугоплавких сполук.

**Копань А.Р.** – мол. науковий співробітник відділу високотемпературної хімії і термодинаміки тугоплавких сполук.

- [1] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*. Наука, Л. 304 с. (1973).
- [2] T. Furuno, K. Ando, S. Kunii, A. Ochiai, H. Suzuki, M. Fujioka, T. Suzuki, W. Sasaki and T. Kasuya. Physical Properties of  $\text{Sm}_3\text{Se}_4$  at Low Temperatures // *J. of Magn. and Magn. Materials*, **76 & 77**, pp.117-118 (1987).
- [3] И.А. Смирнов. Редкоземельные полупроводники-перспективы развития и применения // *Журн. Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*, **26(6)**, С.602 (1981).
- [4] И.М. Рудник. *Термоэлектрические свойства халькогенидов редкоземельных элементов подгруппы церия*. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.- мат. наук (01.04.10) .Л.: 1978.
- [5] В.А. Оболончик. *Селениды*. Металлургия, М. 296 с. (1972).
- [6] Е.И.Ярембаш, А.А.Елисеев. *Халькогениды редкоземельных элементов*. Наука, М. 258 с. (1975).
- [7] А.И. Крикля, А.С. Болгар, А.В. Блиндер, Н.П. Горбачук, А.Р. Копань. Термодинамические характеристики  $\text{La}_3\text{Se}_4$  // *Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и сплавов и их использование в материаловедении*. Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ, Киев. С.106–111 (2000).
- [8] А.С. Болгар, А.Р. Копань, Н.П. Горбачук. Термодинамические свойства  $\text{Pr}_3\text{Se}_4$  и  $\text{Nd}_3\text{Se}_4$  при низких температурах // *Украинский химический журнал*, **68** (4), с.87-91 (2002).
- [9] Е.И. Ярембаш, Е.С. Вигилева, Р.Р. Каграманова, Л.Х. Кравченко. Фазовая диаграмма системы La-Se // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, **5(2)**, с.260-264 (1969).
- [10] Guittard M., Vepacerraf A., Flahaut. // *J. Ann. Chimie* **9(1-2)**, pp.25- (1964).
- [11] К.А. Гшнейдер. *Сплавы редкоземельных металлов*. Мир, М. 432 с. (1965).
- [12] А.С. Болгар, Н.П. Горбачук, А.В. Блиндер. “Энтальпии силицидов  $\text{Gd}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{GdSi}$ ,  $\text{GdSi}_{1,88}$  в интервале температур 298.15-2200 К. Энтальпии плавления // *Теплофизика высоких температур*, **34(4)**, С. 541 - 545 (1996).
- [13] А.С. Болгар, А.Ф. Турчанин, В.В. Фесенко. *Термодинамические свойства карбидов*. Наук. думка, К. 272 с.(1973).

- [14] В.Ф. Литвиненко, А.С. Болгар, В.Б. Муратов и др. *Обработка экспериментальных данных по энтальпии с учетом дополнительных условий*. Институт проблем материаловедения АН УССР, К.15 с. (1984) – Деп. в ВИНТИ 19.09.84; №6300 В
- [15] С.М. Скуратов, ВП. Колесов, А.Ф. Воробьев. *Термохимия, ч. II*, Издательство Московского университета, М. 434 с.(1966)
- [16] Г.В. Лашкарев, Ю.Б. Падерно. Физические свойства и химическая связь в халькогенидах редкоземельных элементов // *Халькогениды (Свойства, методы получения и применения)*, Наук. думка, К. с.167-181 (1967).
- [17] Крикля А.И. *Термодинамические свойства сульфидов РЗМ цериевой подгруппы*: Дис. ... канд. хим. наук. К. 197 с. (1986).
- [18] O. Kubaschewski, Unal H. An empirical estimation of the heat capacities of inorganic compounds // *High Temp. – High Press*, 9(3) pp. 361-365 (1977).
- [19] О. Кубашевский, С.Б. Оллокк. *Металлургическая термохимия*. Металлургия, М. 392 с. (1982).

**A.S. Bolgar**, A.R. Kopan

## Thermodynamic properties of the rare-earth metals selenides of cerium subgroup (having composition Ln<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>)

*M. Francevich Institute for Problems of Materials Sciences, National Academy of Science of Ukraine,  
3, Krzhizhanovsky Str., 03142 Kyiv, E-mail: [bas@ipms.kiev.ua](mailto:bas@ipms.kiev.ua), [allakop@yahoo.com](mailto:allakop@yahoo.com)  
Tel: (380-44) 424-12-90*

The enthalpy of La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> (in the range from 450 to 2260 K), Pr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> and Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> (in the range from 450 to 2350 K) was measured by the mixture method for the first time. The temperature dependences of the enthalpy H<sup>0</sup>(T) - H<sup>0</sup>(298,15), the heat capacity C<sub>p</sub><sup>0</sup>(T), the entropy S<sup>0</sup>(T), the reduced energy of Gibbs Φ(T) were obtained for studied compounds in solid and liquid states. In the temperature interval from 300 to T<sub>m</sub> (T<sub>m</sub> – melting point) La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, Pr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> and Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> enthalpy dependences take the form:

$$H^0(T) - H^0(298,15K) = 2,6391 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 154,58 \cdot T - 1073470 \cdot T^{-1} - 44836,$$

$$H^0(T) - H^0(298,15K) = 3,4792 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 153,2 \cdot T - 872562 \cdot T^{-1} - 45842,$$

$$H^0(T) - H^0(298,15K) = 3,5021 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 156,74 \cdot T - 839088 \cdot T^{-1} - 47030,$$

respectively. The melting points for mentioned compounds were determined: T<sub>m</sub>(La<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>) = 2108 ± 55 K, T<sub>m</sub>(Pr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>) = 1987 ± 60 K for Pr<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, T<sub>m</sub>(Nd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>) = 1971 ± 50 K. The enthalpies, entropies of phase conversion were calculated from experimental data:

$\Delta_m H(\text{La}_3\text{Se}_4) = 180,75 \pm 9,64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_m S(\text{La}_3\text{Se}_4) = 85,74 \pm 4,57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Delta_m H(\text{Pr}_3\text{Se}_4) = 151,4 \pm 10,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_m S(\text{Pr}_3\text{Se}_4) = 76,19 \pm 5,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\Delta_m H(\text{Nd}_3\text{Se}_4) = 130,2 \pm 11,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_m S(\text{Nd}_3\text{Se}_4) = 65,95 \pm 5,99 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . A procedure of the heat capacity calculation of isostructural REM selenides is suggested. Thermodynamic characteristics of cerium, promethium, samarium and europium selenides were estimated in the range from 298,15 to 2000 K.