

УДК [544.31]: 546.57.81.87'24

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ 2SnTe-AgBiTe₂

¹Кевсер Дж., ¹Машадиева Л.Ф., ¹Мамедов А.Н., ²Юсибов Ю.А.

¹Институт Катализа и Неорганической Химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана,
Баку, e-mail: leylafm@rambler.ru;

²Гянджинский Государственный Университет, Гянджа

В работе представлены результаты исследования системы 2SnTe-AgBiTe₂ методом ЭДС с твердым электролитом Ag₄RbI₅ в интервале температур 300-430 К. На основании анализа экспериментальных данных установлено образование в ней широкой (0-80 мол% AgBiTe₂) области твердых растворов. Из уравнений температурных зависимостей ЭДС вычислены парциальные термодинамические функции ($\overline{\Delta G}, \overline{\Delta H}, \overline{\Delta S}$) серебра в сплавах. На основе диаграммы твердофазных равновесий системы Ag₂Te-SnTe-Bi₂Te₃-Te определены потенциалобразующие реакции, с использованием которых рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии твердых растворов (2SnTe)_x(AgBiTe₂)_{1-x}.

Ключевые слова: термодинамические свойства, метод ЭДС, твердый электролит Ag₄RbI₅, твердые растворы SnTe-AgBiTe₂, теллуриды серебро-олово-висмут

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS IN THE 2SNTE-AGBiTe₂ SYSTEM

¹Kevser J., ¹Mashadiyeva L.F., ¹Mamedov A.N., ²Yusibov Yu.A.

¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences,
Baku, e-mail: leylafm@rambler.ru;

²Ganja State University, Ganja

The 2SnTe-AgBiTe₂ system was investigated by EMF technique with the Ag₄RbI₅ solid electrolyte in the 300–360 K temperature range. Based on experimental data the formation of wide area (0-80 mol% AgBiTe₂) of solid solutions was found. The partial molar functions ($\overline{\Delta G}, \overline{\Delta H}, \overline{\Delta S}$) of silver in the alloys were calculated from temperature dependences of the EMF. According to the solid-phase diagram of the Ag₂Te-SnTe-Bi₂Te₃-Te system, the potential-forming reactions were determined and the standard thermodynamic functions of formation for the (2SnTe)_x(AgBiTe₂)_{1-x} solid solutions can be exactly calculated.

Keywords: thermodynamic properties, EMF technique, Ag₄RbI₅ solid electrolyte, solid solutions SnTe-AgBiTe₂, silver-tin-bismuth tellurides

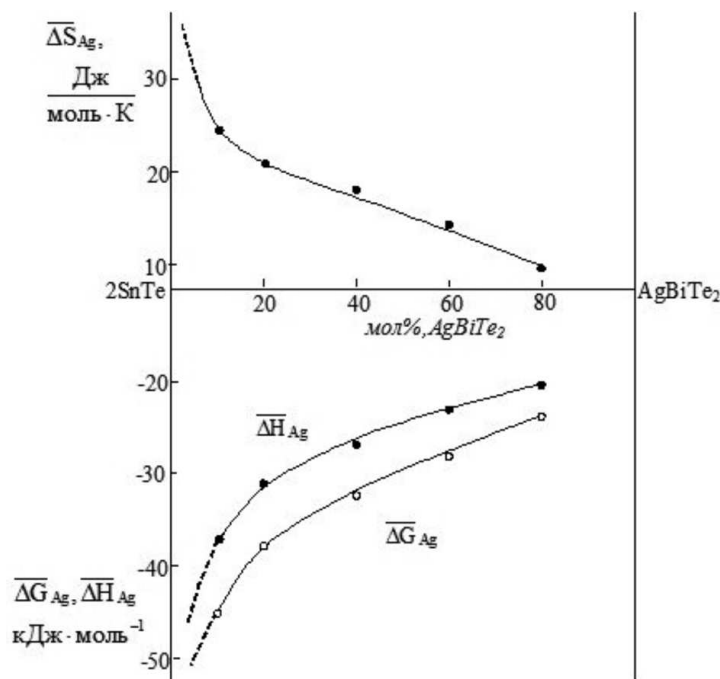
Халькогениды тяжелых металлов и многокомпонентные фазы на их основе привлекают внимание исследователей в связи с их перспективностью для разработки новых термоэлектрических и других функциональных материалов электронной техники. В частности, квазитройные системы Ag₂Te-A^{IV}Te-V^VTe₃ (A^{IV} – Ge, Sn, Pb; V^V – Sb, Bi) представляют интерес, так как их бинарные и тройные соединения считаются хорошими матричными фазами для этой цели [9, 6]. Тетрадимитоподобные бинарные (B^VTe₃) и тройные соединения A^{IV}B^V₂Te₄, A^{IV}B^V₄Te₇ и A^{IV}B^V₆Te₁₀ и др. являются топологическими изоляторами и могут быть использованы в спинтронике [2, 11]. Для поиска и разработки физико-химических основ получения новых многокомпонентных фаз и материалов на основе этих соединений целесообразно исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств соответствующих систем.

В [1, 3] нами построена фазовая диаграмма системы Ag₂Te-SnTe-AgBiTe₂, согласно которой система характеризуется образованием

широкой непрерывной полосы высокотемпературных твердых растворов с кубической структурой вдоль разреза SnTe-AgBiTe₂. При понижении температуры (T ≤ 715 К) происходит твердофазный распад AgBiTe₂ и твердых растворов вблизи этого соединения (> 80 мол% AgBiTe₂) с образованием Bi₂Te₃, низкотемпературной модификации Ag₂Te и тройных фаз граничной системы SnTe-Bi₂Te₃.

В настоящей работе представлены результаты термодинамического исследования твердых растворов в системе 2SnTe-AgBiTe₂ методом ЭДС с твердым Ag⁺ проводящим электролитом Ag₄RbI₅.

Теллурид олова, плавящийся конгруэнтно при 1079 К, непосредственно кристаллизуется из расплавов стехиометрического состава [10]. Поэтому его синтез проводили сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированной (~ 10⁻²Па) кварцевой ампуле при температуре 1150 К с последующим медленным охлаждением. Синтезированный SnTe идентифицировали методами ДТА и РФА.

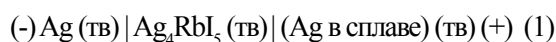


Зависимости парциальных термодинамических функций серебра от состава в сплавах SnTe-AgBiTe₂ при 298 К

Соединение AgBiTe₂ также плавится конгруэнтно (828К), но при понижении температуры разлагается по твердофазной реакции при 716 К [5]. Учитывая это, сплавы системы 2SnTe-AgBiTe₂ с составами 10, 20, 40, 60 и 80 мол% AgBiTe₂ готовили из предварительно синтезированного и идентифицированного SnTe и элементарных Ag, Bi и Te методом сплавления в условиях вакуума. Составы сплавов выбирали исходя из фазовой диаграммы системы SnTe-AgBiTe₂ [1].

С целью устранения неоднородности твердых растворов по составу и достижения состояния, максимально близкого к равновесному, литые неомогенизированные сплавы, полученные медленным охлаждением расплавов, были перетерты в порошок, тщательно перемешены и запрессованы в таблетки массой 0,8-1 г, а затем отожжены при 700 К в течение 1000 ч.

Для проведения экспериментов методом ЭДС были составлены концентрационные цепи типа



Твердый электролит Ag₄RbI₅ синтезировали из химически чистых RbI и AgI по методике [7]: стехиометрическую смесь исходных йодидов расплавили в кварцевой ампуле в вакууме (~ 10⁻²Па) и затем быстро охлаждали до комнатной температуры. При охлаждении расплав кристаллизуется в мел-

козернистое и микроскопически однородное тело. Последующий отжиг при 400 К в течение 200 ч. приводит к полной гомогенизации Ag₄RbI₅. Из полученного цилиндрического слитка диаметром ~ 1 см вырезали таблетки толщиной 4-6 мм, которые использовали как твердый электролит в цепях типа (1).

Для приготовления правых электродов отожженные сплавы стирали в порошок, а затем запрессовывали в виде таблеток массой 0,5-1 г. Была собрана электрохимическая ячейка, описанная в [7], которую вакуумировали, наполнили аргоном и поместили в специально изготовленную трубчатую печь сопротивления, где она термостатировалась при температуре ~ 380 К в течение 40-50 часов. Температуру ячейки измеряли хромель-алюмелевыми термопарами и ртутными термометрами с точностью ± 0,5 °С.

ЭДС измеряли компенсационным методом с помощью цифрового вольтметра марки В7-34А. Измерения проводили через каждые 3 часа после установления определенной температуры. Равновесными считали те значения ЭДС, которые при неоднократном измерении при данной температуре отличались друг от друга не более, чем на 0,5 мВ независимо от направления изменения температуры. С целью устранения возникновения термо-э.д.с контакты всех токоотводов с медным проволоками имели одинаковую температуру.

Результаты измерений ЭДС цепей типа (1) находились в соответствии с данными [1] об образовании широкой области твердых растворов на основе SnTe. Измерения показали, что при заданной температуре в области составов < 80 мол% AgBiTe₂ значения ЭДС являются монотонной функцией состава, а при составах с большей концентрацией AgBiTe₂ остаются постоянными независимо от валового состава сплавов. Это подтверждает данные [5] о наличии широкой (до 80 мол%) области твердых растворов на основе SnTe по разрезу 2SnTe-AgBiTe₂.

Для проведения термодинамических расчетов результаты измерений ЭДС были обработаны в приближении их линейной температурной зависимости методом наименьших квадратов и представлены (табл. 1) в виде уравнений типа [7]:

$$E = a + bT \pm t \left[\frac{S_E^2}{n} + \frac{S_E^2 (T - \bar{T})^2}{\sum (T_i - \bar{T})^2} \right]^{1/2}$$

где S_E^2 – дисперсии отдельных измерений ЭДС при температурах T_i ; $\bar{T} = \sum T_i / n$; n – число пар значений E и T ; t – критерий Стюдента. При доверительном интервале 95% и $n \geq 20$ критерий Стюдента $t \leq 2$.

Из данных табл. 1 рассчитали парциальные молярные термодинамические функции серебра ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) в сплавах при 298 К (табл. 2).

Кривые концентрационных зависимостей этих функций при 298 К (рисунок) имеют вид, характерный для систем с образованием твердых растворов. В пределах области гомогенности α -твердых растворов на основе SnTe парциальные молярные функции серебра являются монотонными функциями состава, а в гетерогенной области $\alpha + \beta + \gamma$ (β -твердые растворы на основе AgBiTe₂ [5]) имеют постоянные значения, так как составы сосуществующих фаз являются постоянными.

С уменьшением концентрации серебра в твердых растворах происходит понижение ΔG_{Ag} и ΔH_{Ag} и повышение ΔS_{Ag} , что соответствует положениям термодинамики растворов [7]. На границе гомогенности α -фазы не выявлены заметные скачки парциальных энтропии и энтальпии, что подтверждает вертикальность этой границы на фазовой диаграмме системе SnTe-AgBiTe₂, в температурном интервале измерений ЭДС [1].

Данные [1,3] по фазовым равновесиям в системе Ag-Sn-Bi-Te позволили составить уравнения потенциалобразующих реакций для отдельных составов твердых растворов по методике, описанной в [7]. Например, согласно [1, 3], лучевая прямая, исходящая из угла элементарного серебра и проходящая через состав $(2SnTe)_{0,9}(AgBiTe_2)_{0,1}$ твердого раствора пересекает граничную тройную систему Sn-Bi-Te в точке $Sn_{1,8}Bi_{0,1}Te_2$. Эта точка находится в трехфазной области SnTe + SnBi₂Te₄ + Te. Поэтому потенциалобразующая реакция описывается уравнением

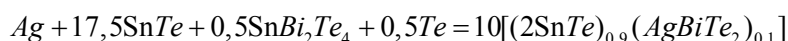


Таблица 1

Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) для сплавов 2SnTe-AgBiTe₂

Состав	$E, \text{ мВ} = a + bT \pm t \times S(E)(T)$
(2SnTe) _{0,9} (AgBiTe ₂) _{0,1}	$387,8 + 0,248T \pm 2 \left[\frac{0,7}{24} + 1,5 \cdot 10^{-5} (T - 362,6)^2 \right]^{1/2}$
(2SnTe) _{0,8} (AgBiTe ₂) _{0,2}	$326,5 + 0,216T \pm 2 \left[\frac{0,9}{24} + 2,3 \cdot 10^{-5} (T - 361,6)^2 \right]^{1/2}$
(2SnTe) _{0,6} (AgBiTe ₂) _{0,4}	$278,4 + 0,184T \pm 2 \left[\frac{0,6}{24} + 1,4 \cdot 10^{-5} (T - 364,1)^2 \right]^{1/2}$
(2SnTe) _{0,4} (AgBiTe ₂) _{0,6}	$238,4 + 0,143T \pm 2 \left[\frac{0,8}{24} + 1,8 \cdot 10^{-5} (T - 362,0)^2 \right]^{1/2}$
(2SnTe) _{0,2} (AgBiTe ₂) _{0,8}	$210,3 + 0,096T \pm 2 \left[\frac{1,1}{24} + 2,5 \cdot 10^{-5} (T - 361,2)^2 \right]^{1/2}$

Таблица 2

Относительные парциальные термодинамические функции серебра в сплавах $(2\text{SnTe})_x(\text{AgBiTe}_2)_{1-x}$ при 298K

Состав	$-\overline{\Delta G}_{Ag}$	$-\overline{\Delta H}_{Ag}$	$\overline{\Delta S}_{Ag}$, Дж×K ⁻¹ ×моль
	кДж×моль ⁻¹		
$(2\text{SnTe})_{0,9}(\text{AgBiTe}_2)_{0,1}$	45,55 ± 0,06	37,42 ± 0,27	23,9 ± 0,8
$(2\text{SnTe})_{0,8}(\text{AgBiTe}_2)_{0,2}$	37,71 ± 0,07	31,50 ± 0,33	20,8 ± 0,9
$(2\text{SnTe})_{0,6}(\text{AgBiTe}_2)_{0,4}$	32,13 ± 0,06	26,84 ± 0,25	17,8 ± 0,7
$(2\text{SnTe})_{0,4}(\text{AgBiTe}_2)_{0,6}$	27,11 ± 0,07	23,00 ± 0,31	13,8 ± 0,8
$(2\text{SnTe})_{0,2}(\text{AgBiTe}_2)_{0,8}$	23,89 ± 0,08	20,29 ± 0,36	9,3 ± 0,9

Таблица 3

Стандартные интегральные термодинамические функции твердых растворов 2SnTe-AgBiTe_2

Соединение	$-\Delta_f G^0(298K)$	$-\Delta_f H^0(298K)$	$S^0(298K)$, Дж×K ⁻¹ ×моль
	кДж×моль ⁻¹		
SnTe [10]	61,1 ± 1,0	61,1 ± 1,0	101,3 ± 4,2
SnBi_2Te_4 [11]	173,1 ± 2,7	170,5 ± 2,1	374 ± 14
$(2\text{SnTe})_{0,9}(\text{AgBiTe}_2)_{0,1}$	121,1 ± 1,9	119,2 ± 1,9	200,8 ± 8,1
$(2\text{SnTe})_{0,8}(\text{AgBiTe}_2)_{0,2}$	116,5 ± 1,8	115,0 ± 1,8	198,5 ± 7,9
$(2\text{SnTe})_{0,6}(\text{AgBiTe}_2)_{0,4}$	108,6 ± 1,6	105,9 ± 1,5	193,1 ± 7,3
$(2\text{SnTe})_{0,4}(\text{AgBiTe}_2)_{0,6}$	98,8 ± 1,4	95,5 ± 1,3	186,0 ± 6,8
$(2\text{SnTe})_{0,2}(\text{AgBiTe}_2)_{0,8}$	88,4 ± 1,1	84,4 ± 1,1	176,8 ± 6,4

Согласно этому уравнению термодинамические функции образования фазы $(2\text{SnTe})_{0,9}(\text{AgBiTe}_2)_{0,1}$ вычислены по соотношению

$$\Delta_f Z^0 = 0,1\overline{\Delta Z}_{Ag} + 1,75\Delta_f Z^0(\text{SnTe}) + 0,05\Delta_f Z^0(\text{SnBi}_2\text{Te}_4)$$

где $\Delta Z \equiv \Delta G$ или ΔH , а энтропия – по соотношению

$$S^0 = 0,1\overline{\Delta S}_{Ag} + 0,1S^0(\text{Ag}) + 1,75S^0(\text{SnTe}) + 0,05S^0(\text{SnBi}_2\text{Te}_4) + 0,05S^0(\text{Te})$$

Аналогичным путем вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии твердых растворов других составов. Результаты представлены в табл. 3.

При расчетах в соответствии с уравнениями реакция потенциалобразования использованы литературные данные по соответствующим стандартным интегральным термодинамическим функциям соединений SnTe [6], SnBi_2Te_4 и SnBi_4Te_7 [4] (табл. 3) а также элементарных серебра и селена, рекомендованные в справочнике [8], как наиболее надежные (табл. 3). Погрешности находили методом накопления ошибок.

Список литературы

1. Алиев И.И., Бабанлы Н.Б., Дж. Кевсер, Юсубов Ю.А., Сулейманова М.Г. Характер взаимодействия в системе SnTe-AgBiTe₂. // Ж. Хим. проблемы, 2011, № 3. – С. 344–348.
2. Бабанлы М.Б., Алиев З.С., Амирасланов И.Р. Физико-химические аспекты разработки топологических изоляторов – нового класса функциональных материалов// АХЖ, № 3. – С. 6–38.
3. Бабанлы Н.Б., Дж. Кевсер Осман, Машадиева Л.Ф., Джафаров Я.И., Алиев И.И. Поверхности первичной кристаллизации фаз в квазитройных системах Ag₂Te-Sn(Pb)Te-Bi₂Te₃ / VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», С. 153–154, июнь 2014, г. Иваново.
4. Бабанлы М.Б., Гусейнов Ф.Н., Дашдиева Г.Б., Юсубов Ю.А. Область гомогенности и термодинамические свойства тройных фаз в системе SnTe-Bi₂Te₃-Te // Неорг. материалы, 2011. – т. 47, № 3. – С. 235–239.
5. Бабанлы М.Б., Шыхыев Ю.М., Бабанлы Н.Б., Юсубов Ю.А. Фазовые равновесия в системе Ag-Bi-Te. // Ж.неорг. химии, 2007, т. 52, № 3. – С. 487–493.
6. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд. БГУ, 1993, 342 с.
7. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку, ЭЛМ, 2011, 306 с.
8. База данных термических констант веществ., Электронная версия под. ред. В.С. Юнгмана, 2006 г., <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv>.
9. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008. – т. 77, № 1. – С. 3–21.
10. Шелимова Л.Е., Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Справочник. – М.: Наука, 1991. – 368 с.
11. Niesner D., Otto S., Hermann V., Fauster Th, Menshchikova T.V., Ereemeev S.V., Aliev Z.S., Amiraslanov I.R., Echenique P.M., Babanly M.B., Chulkov E.V. Bulk and surface electron dynamics in a p-type topological insulator SnSb₂Te₄. // Physical Review B, 2014, v. 89, pp. 081404-081404-5.