

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОВИСМУТИТОВ ИТТЕРБИЯ

М.Б.БАБАНЛЫ\*, М.А.МАХМУДОВА\*\*,  
С.З.ИМАМАЛИЕВА\*, А.С.АББАСОВ\*\*

\*Бакинский Государственный Университет

\*\*Институт Физики НАН Азербайджана

*babanly\_mb@rambler.ru*

*Система YbS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-S исследована измерением ЭДС концентрационных цепей типа*

*(-)YbS (тв) | жидкий электролит, Yb<sup>+3</sup>| (Yb-Bi-S) (тв) (+)*

*в интервале температур 300-390К. Подтверждено существование тройных соединений YbBiS<sub>3</sub>, YbBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и YbBi<sub>4</sub>S<sub>7</sub>. Комбинированием данных измерений ЭДС указанных концентрационных цепей с термодинамическими данными для YbS и Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> вычислены парциальные молярные функции иттербия в сплавах, стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тройных соединений YbBiS<sub>3</sub> ( $-\Delta G_{298}^0 = 559,3 \pm 2,8$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $-\Delta H_{298}^0 = 566,4 \pm 5,3$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $S_{298}^0 = 188,8 \pm 13,2$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>), YbBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (612,8±5,0; 621,2±7,4; 273,0±16,2) и YbBi<sub>4</sub>S<sub>7</sub> (813,1±9,5; 822,9±11,5; 477,4±22,4).*

Хальколантанаты тяжелых р-элементов, в том числе висмута и сурьмы, являются перспективными функциональными материалами. Многие из них обладают разнообразным сочетанием полупроводниковых, термо-, фото-, сегнетоэлектрических и др. свойств [1-5].

Для разработки и оптимизации процессов получения и очистки сложных материалов необходимы надежные данные о фазовых диаграммах и термодинамических свойствах соответствующих систем.

Характер взаимодействия в системе Yb-Bi-X исследован по квазибинарным разрезам Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и YbS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [3,4].

Установлено, что разрез Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> относится к типу с перитектическим и эвтектическим равновесиями. По перитектической реакции при 1040К образуется тройное соединений YbBiS<sub>3</sub>, которое образует эвтектику с α-твердыми растворами на основе Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, кристаллизующуюся при 10 мол% Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и 975К. Соединение YbBiS<sub>3</sub> имеет ромбическую структуру типа Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с параметрами решетки  $a=11,23$ ;  $b=12,38$ ;  $c=4,29\text{Å}$ ,  $z=5$ .

Разрез YbS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> имеет более сложный характер взаимодействия [3,4]. На нем образуются два тройных соединения -YbBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и YbBi<sub>4</sub>S<sub>7</sub>. Первое плавится инконгруэнтно по перитектической реакции при 1088К, а второе конгруэнтно при 1058К. При температурах 948 и 1023К в системе кристаллизуются

две эвтектические смеси, имеющиеся составы 15 и 40 мол% YbS. Растворимость YbS в твердом Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> составляет ~2 мол%. Соединения YbBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и YbBi<sub>4</sub>S<sub>7</sub> также имеют ромбическую структуру с параметрами  $a=11,22$ ;  $b=14,75$ ;  $c=4,20\text{\AA}$ ,  $z=4$  и  $a=11,58$ ;  $b=14,16$ ;  $c=14,10\text{\AA}$ ,  $z=4$ , соответственно.

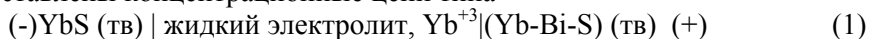
Нами не обнаружены какие-либо литературные сведения о термодинамических свойствах тивовисмутитов иттербия.

В данной работе представлены результаты термодинамического исследования системы YbS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-S методом электродвижущих сил (ЭДС).

## ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для проведения исследований сплавы системы YbS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-S, в том числе синтезировали прямым взаимодействием стехиометрических количеств исходных простых веществ в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах при 650 К. В сплавы по разрезу Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> добавляли незначительное (0,01 ат.%) избыточное количество серы. После взаимодействия основной массы серы температуру печи в течение трех часов поднимали до 1050 К, при которой ампулы выдерживали в течение 10 ч., а затем подвергали длительному ступенчатому отжигу при 900 К (300 ч) и 400 К (500 ч). Фазовые составы сплавов контролировали снятием порошковых рентгенограмм (дифрактометр ДРОН-2, CuK<sub>α</sub>-излучение) и сопоставлением их с литературными данными [3,4].

Были составлены концентрационные цепи типа



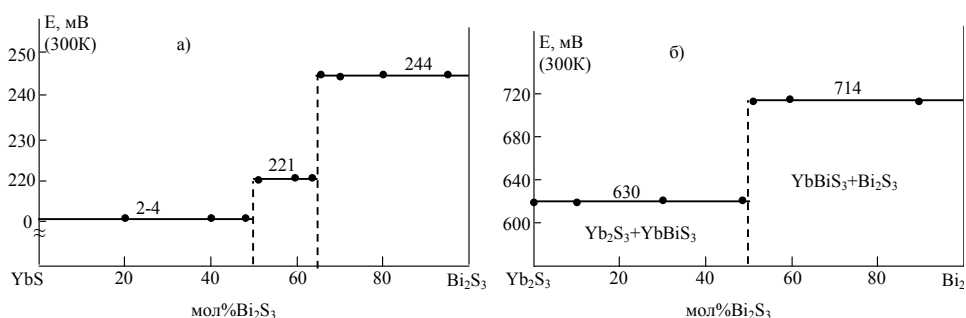
Левым электродом служило соединение YbS с незначительным (0,01 ат.%) избытком серы, а правыми - синтезированные равновесные сплавы YbS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-S.

Электроды готовили запрессовыванием стертых в порошок равновесных сплавов на молибденовые токоотводы в виде цилиндрических таблеток диаметром ~7 мм и массой ~0,5 г.

В качестве электролита использовали глицериновый раствор CaCl<sub>2</sub>. Учитывая недопустимость присутствия влаги и кислорода в электролите глицерин (марки ЧДА) тщательно обезвоживали и обезгаживали откачкой при температуре ~450 К, использовали безводный, химически чистый CaCl<sub>2</sub>.

Методики сборки электрохимической ячейки и измерений ЭДС подробно описаны в [6,7]. ЭДС измеряли компенсационным методом с помощью высокоомного цифрового вольтметра марки В7-34А в интервале температур 300-390 К. В этом интервале температур исследуемые сплавы находятся в твердом состоянии и составы равновесных фаз практически не зависят от температуры [3,4]. Первые равновесные значения ЭДС были получены после выдерживания электрохимической ячейки при ~350 К в течение 40-60 ч, последующие - через каждые 3-4 часа после установления определенной температуры. При проведении измерений были предприняты все необходимые меры [6,7] для обеспечения обратимости цепей типа (1).

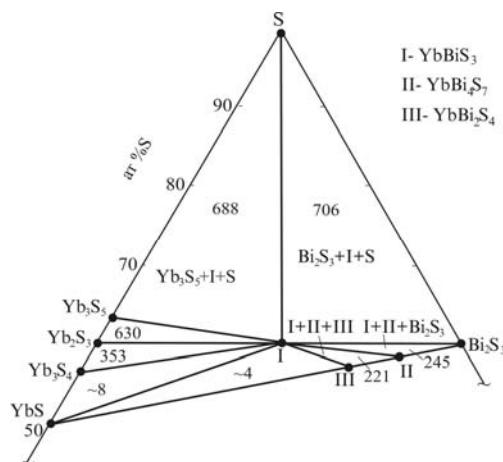
Изотермы ЭДС концентрационных цепей типа (1) при 300 К для разрезов YbS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> имеют вид горизонтальных прямых, скачкообразно переходящих друг в друга при стехиометрических составах соединений YbBiS<sub>3</sub>, YbBi<sub>4</sub>S<sub>7</sub> и YbBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (рис. 1). Это, помимо подтверждения существования



**Рис. 1.** Зависимость ЭДС концентрационных цепей типа (1) от состава по разрезам  $\text{YbS-Bi}_2\text{S}_3$  (а) и  $\text{Yb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$  (б) системы  $\text{Yb-Bi-S}$ .

указанных соединений, показывает отсутствие на их основе заметных областей гомогенности.

Диаграмма твердофазовых равновесий системы  $\text{YbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-S}$ , построенная по данным измерений ЭДС с учетом результатов работ [3, 4], представлена на рис. 2. В трехфазных областях приведены значения ЭДС при 300К. Как видно, ЭДС претерпевает значительные изменения при переходе из одной трехфазной области в другую, что свидетельствует о правильности разграничения фазовых областей на рис.2.



**Рис.2.** Диаграмма твердофазовых равновесий в системе  $\text{YbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-S}$ . В гетерогенных фазовых областях приведены значения ЭДС (мВ) при 300К

Следует также отметить, что значения ЭДС в трехфазных областях с участием  $\text{YbS}$ , близки к нулю, а в области  $\text{Yb}_3\text{S}_5\text{-Yb}_2\text{S}_3\text{-YbBiS}_3$  совпадают с данными [6] для  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ , что указывает на незначительность областей гомогенности этих селенидов иттербия по вышеприведенным разрезам.

Для изучения термодинамических свойств тройных соединений  $\text{YbBiS}_3$ ,  $\text{YbBi}_4\text{S}_7$  и  $\text{YbBi}_2\text{S}_4$  представляют интерес данные измерений ЭДС в трехфазных областях  $\text{YbBiS}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-S}$ ,  $\text{YbBi}_4\text{S}_7\text{-YbBiS}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$  и  $\text{YbBi}_2\text{S}_4\text{-YbBi}_4\text{S}_7\text{-YbBiS}_3$  [7].

Анализ температурных зависимостей ЭДС цепей типа (1) в указанных фазовых областях показал их линейность. Обработка этих данных методом наи-

меньших квадратов [7] привела к получению линейных уравнений, представленных в табл.1 в виде

$$E = a + bT \pm t \left[ \frac{\delta_E^2}{n} + \delta_b^2 (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2}, \quad (2)$$

рекомендованном в [9]. Здесь  $\bar{T}$  - средняя температура, К;  $\delta_E^2$  и  $\delta_b^2$  - дисперсии отдельных значений ЭДС и постоянной  $b$ ,  $n$  - число пар значений  $E$  и  $T$ ;  $t$  - критерий Стюдента. При доверительном интервале 95% и  $n \geq 20$  критерий Стюдента  $t \leq 2$  [8].

Из полученных уравнений температурных зависимостей ЭДС (табл.1) по известным соотношениям [6,7]

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_A &= -zFE \\ \Delta \bar{S}_A &= zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = zFb \\ \Delta \bar{H}_A &= -zF \left[ E + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -zFa \end{aligned}$$

( $z$  - заряд потенциалообразующего катиона,  $F$  - число Фарадея,  $a$  и  $b$  - константы в уравнении  $E = a + bT$ ) вычислены относительные парциальные термодинамические функции псевдокомпонента YbS в сплавах при 298 К (табл.2).

Таблица 1

**Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для сплавов Yb-Bi-S**

| Фазовая область  | $E, \text{ мВ} = a + bT \pm 2\delta_E(T)$  |
|--|--|
| YbBiS <sub>3</sub> +Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +S                                  | $672,4 + 0,1123T \pm 2 \left[ \frac{0,36}{22} + 3,7 \cdot 10^{-5} (T - 340,2)^2 \right]^{1/2}$ |
| YbBi <sub>4</sub> S <sub>7</sub> +YbBiS <sub>3</sub> +Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>   | $195,2 + 0,1636T \pm 2 \left[ \frac{0,23}{22} + 2,9 \cdot 10^{-5} (T - 345,3)^2 \right]^{1/2}$ |
| YbBi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> +YbBi <sub>4</sub> S <sub>7</sub> +YbBiS <sub>3</sub> | $195,8 + 0,0837T \pm 2 \left[ \frac{0,34}{22} + 3,5 \cdot 10^{-5} (T - 345,3)^2 \right]^{1/2}$ |

Комбинированием данных табл.2 с парциальными термодинамическими функциями иттербия в YbS [7] вычислены соответствующие функции иттербия в сплавах Yb-Bi-S (табл.3).

Таблица 2

**Парциальные термодинамические псевдокомпонента YbS в сплавах Yb-Bi-S при 298К**

| Фазовая область  | $-\Delta \bar{G}_{\text{YbS}}$ | $-\Delta \bar{H}_{\text{YbS}}$ | $\Delta \bar{S}_{\text{YbS}},$<br>Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--|
|  | кДж·моль <sup>-1</sup>         |                                |  |
| YbBiS <sub>3</sub> +Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +S                                  | 204,32±0,18                    | 194,63±1,21                    | 32,51±32,42  |
| YbBi <sub>4</sub> S <sub>7</sub> +YbBiS <sub>3</sub> +Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>   | 70,62±0,158                    | 56,49±1,07                     | 47,37±3,10   |
| YbBi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> +YbBi <sub>4</sub> S <sub>7</sub> +YbBiS <sub>3</sub> | 63,89±0,174                    | 56,67±1,18                     | 24,22±3,40   |

Эти парциальные молярные величины иттербия являются термодинамическими функциями следующих потенциалобразующих реакций (состояние веществ - кристаллическое) [6]:

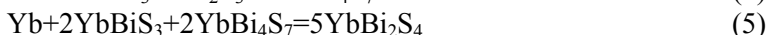


Таблица 3

**Парциальные термодинамические функции иттербия в сплавах Yb-Bi-S при 298K**

| Фазовая область  | $-\Delta G_{\text{Yb}}$ | $-\Delta H_{\text{Yb}}$ | $\Delta S_{\text{Yb}},$<br>Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> |
|--|-------------------------|-------------------------|---|
|  | кДж·моль <sup>-1</sup>  |                         |   |
| YbBiS <sub>3</sub> +Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +S                                  | 459,82±0,48             | 465,53±3,21             | -19,16±9,32   |
| YbBi <sub>4</sub> S <sub>7</sub> +YbBiS <sub>3</sub> +Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>   | 326,12±0,46             | 327,39±3,07             | -4,3±9,0  |
| YbBi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> +YbBi <sub>4</sub> S <sub>7</sub> +YbBiS <sub>3</sub> | 319,39±0,47             | 327,57±3,18             | -27,4±9,3   |

Уравнения (3)-(5) позволяют вычислить стандартные термодинамические функции образования ( $\Delta Z^0 - \Delta G^0, \Delta H^0$ ) и стандартные энтропии тройных соединений. Например, для YbBiS<sub>3</sub>:

$$\Delta Z_{\text{YbBiS}_3}^0 = \overline{\Delta Z}_{\text{Yb}} + 0,5\Delta Z_{\text{Bi}_2\text{S}_3}^0$$

$$S_{\text{YbBiS}_3}^0 = \overline{\Delta S}_{\text{Yb}} + S_{\text{Yb}}^0 + 0,5S_{\text{Bi}_2\text{S}_3}^0 + 1,5S_{\text{S}}^0$$

Результаты расчетов приведены в табл.4

Таблица 4

**Стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тивовисмутитов Yb**

| Соединение                             | $-\Delta G_{298}^0$    | $-\Delta H_{298}^0$ | $S_{298}^0,$<br>Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> |
|--|------------------------|---------------------|--|
|  | кДж·моль <sup>-1</sup> |                     |  |
| Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [10,11] | 198,9±4,5              | 201,7±4,2           | 200,4±6,3  |
| YbBiS <sub>3</sub>                     | 559,3±2,8              | 566,4±5,3           | 188,8±13,2   |
| YbBi <sub>4</sub> S <sub>7</sub>       | 813,1±9,5              | 822,9±11,5          | 477,4±22,4   |
| YbBi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>       | 612,8±5,0              | 621,2±7,4           | 273,0±16,2   |

При расчетах использованы соответствующие стандартные интегральные термодинамические функции Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (табл.4) и стандартные энтропии иттербия (59,83±0,42 Дж·моль<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) и серы (31,92±0,21 Дж·моль<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), рекомендованные в справочниках [10,11].

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П. Хальколантанаты редких элементов. М.: Наука, 1989, 284 с.
2. Термоэлектрики и их применение. Сборники статей под ред. М.В.Ведерникова в 3-х томах, СПб. РАН: 2002, 515 с; 2004, 474 с; 2006, 455 с.

3. Максудова Т.Ф. Тройные полупроводниковые соединения в системах  $A^{III}B^V-C^{VI}$ . Баку: Элм, 2003, 274 с.
4. Максудова Т.Ф. Физико-химические основы получения тройных соединений в системах  $Eu(Yb)-Sb(Bi)-X(X=S, Se, Te)$  и  $Gd-Bi-Te$ . Автореф. дисс.док.хим.наук. Баку, ИХП, 2005, 53 с.
5. Guloy A.S., Gascoine F., Chamoire A., Tedenac J.-C., Snyder G.J. Synthesis and thermoelectric properties of  $YbSb_2Te_4$ . // *Phys.Stat.Sol.(RRL)*, 2007, v.1, №6, p.265-267.
6. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишов В.Т. Метод ЭДС в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: БГУ, 1992, 317 с.
7. Makhmudova M.A., Imamaliyeva S.Z., Abbasov A.S., Babanly M.B. Thermodynamic investigation of Yb-S system by EMF method. // *Fizika*, 2010, №3, p.48-50.
8. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994, 268 с.
9. Корнилов А.Н. Некоторые вопросы статистической обработки термодинамических данных. // *Ж. физ. химии*, 1967, т.41, №12, с.3096-3101.
10. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P. // *J. Materials Thermochemistry*. Pergamon Press, 1993, 350 p.
11. База данных термических констант веществ. Электронная версия под ред. В.С.Юнгмана, 2006 г.: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>.

## İTTERBIUM TIÖBİSMUTİTLƏRİNİN TERMODİNAMİK XASSƏLƏRİ

M.B.BABANLI, M.A.MAHMUDOVA, S.Z.İMAMƏLİYEVƏ, A.S.ABBASOV

### XÜLASƏ

Məqalədə YbS müqayisə elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərinin EHQ-nin ölçülməsi ilə  $YbS-Bi_2S_3-S$  sistemi tədqiq edilmişdir. EHQ ölçmələrinin nəticələrini YbS və  $Bi_2S_3$  birləşmələrinin termodinamik funksiyaları ilə kombinə etməklə  $YbBiS_3$ ,  $YbBi_2S_4$  və  $YbBi_4S_7$  birləşmələrinin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları hesablanmışdır:  $YbBiS_3$  ( $-\Delta G_{298}^0 = 559,3 \pm 2,8 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $-\Delta H_{298}^0 = 566,4 \pm 5,3 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $S_{298}^0 = 188,8 \pm 13,2 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $YbBi_2S_4$  ( $612,8 \pm 5,0$ ;  $621,2 \pm 7,4$ ;  $273,0 \pm 16,2$ ) və  $YbBi_4S_7$  ( $813,1 \pm 9,5$ ;  $822,9 \pm 11,5$ ;  $477,4 \pm 22,4$ ).

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF YTTERBIUM THIOBISMUTHIDES

M.B.BABANLY, M.A.MAHMUDOVA, S.Z.IMAMALIYEVƏ, A.S.ABBASOV

### SUMMARY

The present paper investigates the system of  $YbS-Bi_2S_3-S$  by EMF measurements concerning YbS electrode. The existence of ternary compounds  $YbBi_2S_4$  and  $YbBi_4S_7$  is confirmed. The combination of the data of EMF measurements with the thermodynamic data for YbS and  $Bi_2S_3$ , the standard thermodynamic functions of the formation and standard entropy of the above-stated compounds are calculated:  $YbBiS_3$  ( $-\Delta G_{298}^0 = 559,3 \pm 2,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $-\Delta H_{298}^0 = 566,4 \pm 5,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $S_{298}^0 = 188,8 \pm 13,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $YbBi_2S_4$  ( $612,8 \pm 5,0$ ;  $621,2 \pm 7,4$ ;  $273,0 \pm 16,2$ ) and  $YbBi_4S_7$  ( $813,1 \pm 9,5$ ;  $822,9 \pm 11,5$ ;  $477,4 \pm 22,4$ ).