

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СОЕДИНЕНИЯ BiTeI

З.С.АЛИЕВ, М.Б.БАБАНЛЫ
Бакинский Государственный Университет
babanly_mb@rambler.ru

Измерением ЭДС концентрационных цепей, типа (-) Bi(тв) /жидкий электролит, Bi³⁺ / (Bi-Te-I)(тв) (+), изучена система Bi-Te-I в области составов BiI₃-BiTeI-Te в интервале температур 305-400К. Из линейных уравнений температурных зависимостей ЭДС для трехфазной области BiI₃-BiTeI-Te вычислены относительные парциальные термодинамические функции висмута при 298 К. На основании диаграмм фазовых равновесий установлена реакция потенциалообразования, ответственная за указанные парциальные молярные величины (2/3Bi + 1/3BiI₃ + Te = BiTeI) и вычислены стандартные интегральные термодинамические функции соединения BiTeI.

Халькогениды элементов подгруппы мышьяка и фазы на их основе относятся к важнейшим материалам микроэлектроники. Среди них имеются фазы с уникальным сочетанием полупроводниковых, термоэлектрических, фотоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств [1-3]. Для разработки методов и оптимизации условий направленного синтеза этих фаз необходимы надежные данные об их фундаментальных термодинамических функциях и фазовых равновесиях в соответствующих системах в широкой области составов.

В работах [4,5] нами изучены фазовые равновесия в системе Bi-Te-I в областях составов BiI₃-BiTeI-Te и Bi₂Te₃-BiTeI-Te. Построены различные политермические сечения их Т-х-у диаграмм, а также проекция поверхностей ликвидуса. Установлено, что эти подсистемы относятся к типу с тройным эвтектическим равновесием. В указанных работах представлен подробный обзор литературных данных по указанным системам, а также по кристаллографическим и некоторым физико-химическим характеристикам теллуриды висмута.

В работе [6], измерением давления пара методом мембранного нуля манометра, вычислены энтальпия и энтропия диссоциации твердого BiTeI на твердое Bi₂Te₃ и газообразное BiI₃. Из полученных результатов с использованием литературных данных по термодинамическим характеристикам указанных бинарных соединений рассчитаны стандартные интегральные термодинамические функции (ΔH_{298}^0 и S_{298}^0) соединения BiTeI.

В данной работе проведено термодинамическое исследование теллуриды висмута методом электродвижущих сил (ЭДС).

Экспериментальная часть

Для проведения измерений ЭДС нами составлены концентрационные цепи типа
(-) Вi(тв) / глицерин+KI+BiI₃ / (Bi-Te-I)(тв) (+) (1)

Аналогичные концентрационные цепи широко используются на практике при термодинамических исследованиях тройных халькогенидов [7].

В цепях типа (1) левым электродом служит металлический висмут, а правыми электродами – равновесные сплавы исследуемой системы. Состав правых электродов выбирали на основании диаграммы твердофазовых равновесий по методике [7]. Согласно [4] лучевой разрез Bi→[TeI], проходящий через стехиометрический состав BiTeI, первым пересекает гетерогенную область BiI₃-BiTeI-Te. Поэтому для изучения термодинамических свойств тройного соединения BiTeI в качестве правых электродов использовали три равновесных сплава с различными составами из этой трехфазной области.

Синтез проводили сплавлением соответствующих исходных соединений в определенных соотношениях в вакуумированных (10⁻³ Па) кварцевых ампулах при температуре ~750 К с последующим медленным (~30 град/ч) охлаждением до 550 К и длительным (~800 ч.) отжигом при этой температуре.

В качестве электролита использовали насыщенный глицериновый раствор KI с добавлением 0,1 масс.% BiI₃. Методики приготовления электролита и электродов, а также сборки электрохимической ячейки были такими же как и в [7-9]. После сборки электрохимическую ячейку помещали в вертикальную трубчатую печь. Значения ЭДС цепей типа (1) измеряли в интервале температур 305-400 К компенсационным методом с использованием цифрового вольтметра марки В7-34А. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой и ртутным термометром с делением 0,2°.

Первые равновесные значения ЭДС измерялись через ~30 ч., а последующие – через каждые 4-5 ч. после установления постоянной температуры.

Результаты

Анализ характера температурных зависимостей ЭДС сплавов из гетерогенной области BiI₃-BiTeI-Te показал, что они практически линейны. Это подтверждают результаты [4] о постоянстве составов сосуществующих фаз в данной гетерогенной области в температурном интервале измерений ЭДС и дает основание вычислить парциальные энтропию и энтальпию из значения температурного коэффициента ЭДС [7,8]. Результаты измерений ЭДС обработали в приближении их линейной температурной зависимости методом наименьших квадратов [10] и представлены согласно рекомендации [11] в виде линейных уравнений типа

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

где n – число пар значений E и T ; S_E и S_b – дисперсии отдельных измерений ЭДС и коэффициента b , соответственно, \bar{T} – средняя абсолютная температура, t – критерий Стюдента. При доверительном уровне 95% и числе экспериментальных точек $n \geq 20$ критерий Стюдента $t \leq 2$. Полученное уравнение (2) температурной зависимости ЭДС типа имеет вид

$$E = 168,1 - 0,004T \pm 2 \left[\frac{1,84}{26} + 1,4 \cdot 10^{-4} (T - 342,4)^2 \right]^{1/2}$$

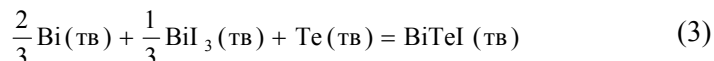
На основании этого уравнения с помощью известных [7] термодинамических соотношений вычислены относительные парциальные молярные функции висмута в сплавах при 298 К:

$$\overline{\Delta G}_{\text{Bi}} = -48,31 \pm 0,34 \text{ кДж/моль};$$

$$\overline{\Delta H}_{\text{Bi}} = -48,66 \pm 2,35 \text{ кДж/моль};$$

$$\overline{\Delta S}_{\text{Bi}} = -1,17 \pm 6,85 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

Согласно [7,8] и фазовой диаграмме системы $\text{BiI}_3\text{-BiTeI-Te}$ [4] эти парциальные молярные величины висмута являются термодинамическими функциями потенциалобразующей реакции



В соответствии с уравнением (3) интегральные термодинамические функции образования соединения BiTeI могут быть вычислены, по соотношению:

$$\Delta Z_{\text{BiTeI}}^0 = \frac{2}{3}\overline{\Delta Z}_{\text{Bi}} + \frac{1}{3}\Delta Z_{\text{BiI}_3}^0, \quad (4)$$

где $\overline{\Delta Z}_{\text{Bi}}$ - парциальные термодинамические функции висмута; $\Delta Z_{\text{BiI}_3}^0$ - стандартные термодинамические функции образования соединения BiI_3 .

При проведении расчетов по соотношению (4) использовали термодинамические данные для BiI_3 [12] считающиеся наиболее надежными (табл.). Стандартную энтропию тройного соединения рассчитали по уравнению:

$$S_{\text{BiTeI}}^0 = \frac{2}{3}\overline{\Delta S}_{\text{Bi}} + \frac{1}{3}S_{\text{BiI}_3}^0 + S_{\text{Te}}^0 + \frac{2}{3}S_{\text{Bi}}^0 \quad (5)$$

Таблица

Стандартные интегральные термодинамические функции соединений BiI_3 и BiTeI

Соединение	$-\Delta G_{298}^0$	$-\Delta H_{298}^0$	S_{298}^0
	кДж/моль		Дж/моль·К
BiI_3 [12]	148,8±8	150,6±6	224,7±6,3
BiTeI	81,8±2,9	82,6±3,6	161,6±6,7
	-	77±9 [6]	176±11 [6]

При расчете стандартной энтропии соединения BiTeI , согласно соотношению (5), были использованы следующие значения S_{298}^0 – элементарных компонентов, заимствованные из литературы [12,13]: $\text{Bi} = 56,91 \pm 0,5$; $\text{Te} = 49,5 \pm 0,3$ Дж/моль·К. Результаты расчетов представлены в табл. Погрешности вычисляли методом накопления ошибок.

В таблице также приведены данные работы [6], полученные из тензиметрических измерений. Как видно, наши данные по ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 согласуются с результатами [6] и имеют более низкие погрешности. ΔG_{298}^0 определена нами впервые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа $A^V B^{VI} C^{VII}$. М.: Наука, 1982, 114 с.
2. Zhu Liying, Zheng Xiuwen, Yin Xing, Liu Xiang, Xie Yi. //Chem. Lett. 2003, 32, № 4, p.350-351
3. Соболев В.В., Пестерев Е.В., Соболев В.В. //Неорг. Материалы, 2004, т.40, №2, с.172-173.
4. Алиев З.С., Бабанлы М.Б. Журн. //Хим. проблемы. 2006, №4, с.691-693
5. Алиев З.С., Бабанлы М.Б. //Вестник БГУ, сер. естест. наук, 2006, №4, с.35-38.
6. Поповкин Б.А. Физико-химические основы управляемого синтеза сульфоиодида сурьмы и других халькогено (оксо)-галогенидов сурьмы и висмута. Дис. док. хим. наук. М.: МГУ, 1983, 349с.
7. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишов В.Т. Метод ЭДС в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: изд.БГУ, 1992, 327с.
8. Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. В кн.: Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Изд. Наука, Сиб.отд., 1985, с.192-201.
9. Физическая химия неорганических материалов. Т.1. Под ред. В.Н.Еременко. Киев: Наукова Думка, 1988, 327 с.
10. Дреффель К. Статистика в аналитической химии. М.:Мир, 1994, 268 с.
11. Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколов В.А. //Ж. физ.химии, 1972, т.46, №11, с.2975-2979
12. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spencer P.J. Materials Thermochemistry. Pergamon Press, Oxford, 1993, 350p.
13. База данных термические константы веществ., Электронная версия под ред. В.С.Юнгмана, 2006 г., <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>.

BiTeI BİRLƏŞMƏSİNİN TERMODİNAMİKİ XASSƏLƏRİ

Z.S.ƏLİYEV, M.B.BABANLI

XÜLASƏ

(-) Bi(bərk) /maye elektrolit, $Bi^{3+}/(Bi-Te-I)(bərk)$ (+) tipli qatılıq zəncirinin elektrik hərəkət qüvvəsinin ölçülməsi üsulu ilə Bi-Te-I üçlü sistemi BiI_3 -BiTeI-Te qatılıq sahəsində 305-400K temperatur intervalında öyrənilmişdir. BiI_3 -BiTeI-Te üçfazlı sahəsi üçün EHQ-nin temperatur asılılığının xətti tənliliklərinə əsasən bismutun 298 K-də nisbi parsial termodinamik funksiyaları hesablanmışdır. Faza diaqramına əsasən potensialəmələgətirici reaksiya tərtib edilmiş və BiTeI birləşməsinin standart integral termodinamik funksiyaları hesablanmışdır.

THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BiTeI

Z.S.ALIYEV, M.B.BABANLY

SUMMARY

Thermodynamic investigation of Bi-Te-I systems in the BiI_3 -BiTeI-Te composition area were made (at 305-400 temperature intervals) by measurement of electromotive forces of concentration chains of type:

(-) Bi(solid)/liquid electrolyte, $Bi^{3+}/(Bi-Te-I)$ (solid)(+).

The relative partial thermodynamic functions of bismuth at 298 K were calculated using the liner equations of temperature dependence of EMF for three phases area BiI_3 -BiTeI-Te. On the base phase diagram to compiled potential formation reaction and standard integral thermodynamic functions of BiTeI compound were calculated.