

УДК 536:546.241

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
В СИСТЕМЕ SnTe-YbTe****Г.И.ИБАДОВА, З.С.АЛИЕВ, С.З.ИМАМАЛИЕВА, М.Б.БАБАНЛЫ**
Бакинский Государственный Университет
babanly_mb@rambler.ru

Измерением ЭДС концентрационных цепей типа (-) YbTe (тв) | жидкий электролит, Yb³⁺ / Yb-Sn-Te (тв.) (+) изучена система SnTe-YbTe в интервале температур 300-430К. Установлено, что растворимость YbTe в SnTe в указанном интервале температур составляет 35 мол%. Указанное в литературе тройное соединение YbSnTe₂ не подтверждено.

Из линейных уравнений температурных зависимостей ЭДС вычислены парциальные молярные функции ($\overline{\Delta G}$, $\overline{\Delta H}$, $\overline{\Delta S}$) YbTe в сплавах, из которых интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии твердых растворов.

Ключевые слова: теллуриды иттербия и олова, система SnTe-YbTe, твердые растворы, термодинамические свойства.

Теллуриды тяжелых металлов считаются перспективными матричными соединениями для разработки термоэлектрических материалов [1-3]. Тройные тетрадимитоподобные фазы A^{IV}Bi₂Te₄, A^{IV}Bi₄Te₇ (A^{IV}-Sn, Pb) др., имеют высокие термоэлектрические показатели [2,3]. Последние также являются трехмерными топологическими изоляторами и могут быть использованы в спинтронике [4,5].

Для поиска и разработки научных основ получения новых нестехиометрических фаз на основе известных соединений, представляющих прикладной интерес, целесообразно исследование фазовых равновесий в системах на их основе и термодинамических свойств промежуточных фаз. Наибольший интерес для получения материалов с регулируемыми свойствами представляют многокомпонентные системы с соединениями – формульными или структурными аналогами, так как в них можно ожидать образование широких областей твердых растворов замещения.

С целью получения новых многокомпонентных фаз переменного со-

става на основе теллуридов Yb, Sn и Pb нами предпринято комплексное исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств квазитройной системы SnTe-PbTe-YbTe. Нами установлено [6], что граничная квазибинарная система SnTe-YbTe характеризуется образованием непрерывного ряда высокотемпературных (1000К) твердых растворов. При понижении температуры происходит их распад и растворимость на основе исходных соединений составляет 35 (SnTe) и 5 мол% (YbTe). Эти данные значительно отличаются от результатов [7], согласно которой в системе образуется тройное соединение YbSnTe_2 с конгруэнтным плавлением 1335К и ромбической структурой ($a=4.72$, $b=9.503$, $c=11.16\text{Å}$). Растворимость на основе YbTe достигает 10 моль%.

В данной работе представлены результаты исследования твердофазных равновесий и термодинамических свойств системы SnTe-YbTe методом ЭДС.

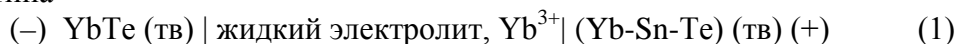
Экспериментальная часть

Исходные бинарные соединения SnTe и YbTe плавятся конгруэнтно при 1080 и 2000К, соответственно, [8]. SnTe непосредственно кристаллизуется из расплава стехиометрического состава. Поэтому его синтез проводили сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированной ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевой ампуле при температуре $\sim 1150\text{К}$ с последующим медленным охлаждением. Соединение YbTe также синтезировали из соответствующих простых веществ керамическим методом при 1300К в условиях вакуума. Учитывая, что при высоких температурах иттербий взаимодействует с кварцем, синтез соединения YbTe и сплавов исследуемой системы проводили в графитизированных кварцевых ампулах.

Индивидуальность полученных соединений контролировали методом РФА.

Эксперименты показали, что приготовление сплавов $(\text{YbTe})_x(\text{SnTe})_{1-x}$ из элементарных компонентов приводит к образованию в начальной стадии синтеза интерметаллических фаз системы Yb-Sn [8]. Следы этих фаз остаются в сплавах даже после длительного отжига. Поэтому сплавы готовили взаимодействием предварительно синтезированных соединений в условиях вакуума следующим способом: сначала смеси тщательно смешанных порошков SnTe и YbTe различных составов нагревали до $\sim 1300\text{К}$ и выдерживали при этой температуре в течение 5-6ч. Затем с целью достижения состояния, максимально близкого к равновесному, образцы были перетерты в порошок, тщательно перемешаны и запрессованы в таблетки массой $\sim 1\text{г.}$, а затем отожжены при 1000 К (600ч.) и при 450К (300ч.).

Исследования проводили измерением ЭДС концентрационных цепей типа



Составленные нами концентрационные цепи относительно металлического иттербия оказались необратимыми: наблюдалось резкое падение ЭДС от первоначальных значений порядка $1000\text{ мВ} \div 1300 \text{ мВ}$ до $400 \div 600\text{ мВ}$, хотя, согласно данным [9], для соединения YbTe они должны быть не ниже $\sim 1000 \text{ мВ}$.

В цепях типа (1) левым электродом служило соединение YbTe с незначительным (0,01 ат.%) избытком теллура, а правыми – предварительно полученные равновесные сплавы системы SnTe-YbTe.

Электроды готовили запрессовыванием стертых в порошок равновесных сплавов на молибденовые токоотводы в виде цилиндрических таблеток диаметром $\sim 7 \text{ мм}$ и массой $\sim 0,5 \text{ г}$.

В качестве электролита использовали глицериновый раствор KCl. Учитывая недопустимость присутствия влаги и кислорода в электролите глицерин (марки ЧДА) тщательно обезвоживали и обезгаживали откачкой при температуре $\sim 380 \text{ К}$.

Методики сборки электрохимической ячейки и измерений ЭДС подробно описаны в [10]. Измерения ЭДС проводили в ячейке с инертной атмосферой компенсационным методом с помощью цифрового вольтметра В7-34А в интервале 300-430К. Первые равновесные значения ЭДС были получены после выдерживания электрохимической ячейки при $\sim 380 \text{ К}$ в течение 40-60 ч, последующие – через каждые 3-4 часа после установления определенной постоянной температуры.

Результаты и их обсуждение

Измерения показали, что значения ЭДС цепей типа (1) воспроизводимы и при постоянной температуре монотонно уменьшаются с ростом концентрации YbTe до 35 мол% (рис.1), а затем остаются постоянными. Подобная картина характерна для систем с ограниченной растворимостью на основе одного из компонентов [10]. Изотермы ЭДС не претерпевают изменения при составе 50 мол% YbTe, т.е. образование соединения YbSnTe_2 , указанного в [7], методом ЭДС не фиксировалось.

Постоянство значений ЭДС для сплавов, содержащих более 35 мол% YbTe указывает на постоянство составов сосуществующих фаз, которые по данным РФА, представляют собой твердые растворы на основе YbTe (α) и SnTe (β).

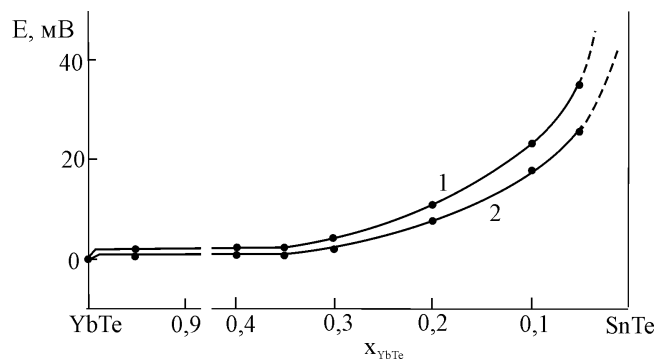


Рис.1. Зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) от состава при 400 (1) и 300К (2).

Анализ температурных зависимостей ЭДС показали, что для каждого сплава-правого электрода они линейны. Обработка результатов измерений ЭДС методом наименьших квадратов [10] 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 [11]. Здесь \bar{T} - средняя температура, К; δ_E^2 и δ_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 $t \leq 2$ [10].

Из полученных уравнений (табл.1) по соотношениям [10]

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

(z - заряд потенциалобразующего катиона, F -число Фарадея, a и b – константы в уравнении $E=a+bT$) вычислены относительные парциальные термодинамические функции YbTe в сплавах при 298 К (табл.2). Очевидно, что эти величины представляют собой разность парциальных молярных величин иттербия в YbTe и сплавах системы SnTe-YbTe.

Таблица 1

**Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей
типа (1) в системе Yb-SnTe от температуры (T=300-430K)**

Фазовая область (состав)	$E, мВ = a + bT \pm 2S_E (T)$
$\beta(Yb_{0,05}Sn_{0,95}Te)$	$0,65 + 0,086T \pm 2 \left[\frac{0,91}{23} + 2,3 \cdot 10^{-5} (T - 364,4)^2 \right]^{1/2}$
$\beta(Yb_{0,1}Sn_{0,9}Te)$	$0,11 + 0,058T \pm 2 \left[\frac{0,83}{23} + 2,1 \cdot 10^{-5} (T - 364,4)^2 \right]^{1/2}$
$\beta(Yb_{0,2}Sn_{0,8}Te)$	$-1,04 + 0,029T \pm 2 \left[\frac{0,48}{23} + 1,2 \cdot 10^{-5} (T - 365,3)^2 \right]^{1/2}$
$\beta(Yb_{0,3}Sn_{0,7}Te)$	$-1,12 + 0,013T \pm 2 \left[\frac{0,65}{23} + 1,8 \cdot 10^{-5} (T - 365,3)^2 \right]^{1/2}$
$\alpha + \beta$	$-1,07 + 0,006T \pm 2 \left[\frac{0,25}{23} + 6,1 \cdot 10^{-6} T - 365,3 \right]^{1/2}$

Таблица 2

**Парциальные термодинамические функции YbTe в сплавах системы
Yb-Sn-Te при 298K**

Фазовая область,	$-\Delta \bar{G}_{YbTe}$	$-\Delta \bar{H}_{YbTe}$	$\Delta \bar{S}_{YbTe}$
	кДж/моль		Дж/(моль·К)
$\beta(Yb_{0,05}Sn_{0,95}Te)$	7,61±0,22	0,19±1,01	24,89±2,78
$\beta(Yb_{0,1}Sn_{0,9}Te)$	5,03±0,21	0,03±0,97	16,79±2,65
$\beta(Yb_{0,2}Sn_{0,8}Te)$	2,20±0,17	-0,30±0,73	8,39±2,01
$\beta(Yb_{0,3}Sn_{0,7}Te)$	0,80±0,19	-0,32±0,90	3,76±2,46
$\alpha + \beta$	0,21±0,11	-0,31±0,52	1,74±1,43

Комбинированием данных табл.3 с термодинамическими функциями YbTe [9] вычислены соответствующие функции иттербия в сплавах (табл.3).

Таблица 3

Парциальные термодинамические функции Yb в сплавах системы Yb-Sn-Te при 298K

Фазовая область,	$-\Delta\bar{G}_{Yb}$	$-\Delta\bar{H}_{Yb}$	$\Delta\bar{S}_{Yb}$
	кДж/моль		Дж/(моль·К)
$\beta(Yb_{0,05}Sn_{0,95}Te)$	$296,4\pm 0,6$	$298,0\pm 3,2$	$-5,4\pm 9,9$
$\beta(Yb_{0,1}Sn_{0,9}Te)$	$293,8\pm 0,6$	$297,8\pm 3,2$	$-13,4\pm 9,8$
$\beta(Yb_{0,2}Sn_{0,8}Te)$	$291,0\pm 0,6$	$297,5\pm 2,9$	$-21,1\pm 9,1$
$\beta(Yb_{0,3}Sn_{0,7}Te)$	$289,6\pm 0,6$	$297,5\pm 3,1$	$-26,5\pm 9,6$
$\alpha+\beta$	$289,0\pm 0,5$	$295,6\pm 2,7$	$-22,1\pm 8,5$

Графики концентрационных зависимостей парциальных молярных функций YbTe в сплавах описываются монотонными кривыми, что характерно для систем с твердыми растворами замещения (рис.2).

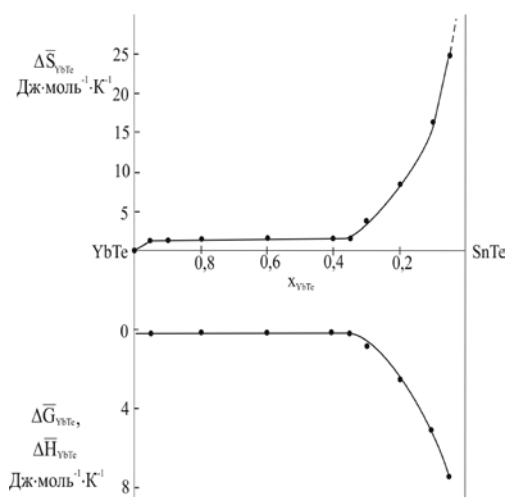


Рис.2. Зависимости парциальных молярных функций YbTe в сплавах системы YbTe-SnTe при 298K

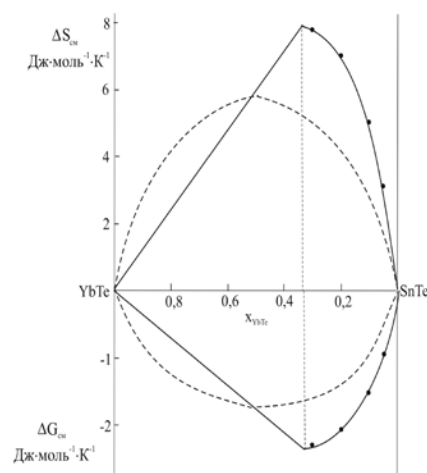


Рис.3. Зависимости стандартных термодинамических функций смешения YbTe и PbTe от состава. Пунктиры – соответствующие функции идеального раствора

Парциальные термодинамические функции YbTe в сплавах SnTe-YbTe подобно бинарным системам с непрерывной растворимостью компонентов относятся к равновесному процессу обогащения твердых растворов теллуридом иттербия [10]. Подобная аналогия с бинарной системой имеет место только в тех квазибинарных системах, в которых бинарное соединение, выбранное в качестве левого электрода, является единственным соединением в соответствующей системе. Согласно фазовой диа-

грамме системы Yb-Te [8], соединение YbTe удовлетворяет этому требованию.

Поэтому расчет интегральных термодинамических функций сплавов $\text{Sn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Te}$ проводили следующим образом. Сначала графическим интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема по разрезу YbTe-SnTe с использованием данных табл.2 рассчитали термодинамические функции смешения YbTe и SnTe (табл.3), затем комбинированием этих данных со стандартными термодинамическими функциями соединений YbTe [9] и SnTe [12] находили стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии твердых растворов (табл.4).

Таблица 4

Термодинамические функции смешения YbTe с SnTe при 298К

Фазовая область,	$-\Delta G_{\text{см}}$	$\Delta S_{\text{см}}$
	кДж/моль	Дж/(моль·К)
$\beta(\text{Yb}_{0,05}\text{Sn}_{0,95}\text{Te})$	$0,96\pm 0,1$	3,1
$\beta(\text{Yb}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{Te})$	$1,54\pm 0,1$	5,0
$\beta(\text{Yb}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{Te})$	$2,08\pm 0,1$	7,2
$\beta(\text{Yb}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{Te})$	$2,24\pm 0,1$	7,7

Таблица 5

Стандартные интегральные термодинамические функции твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$

Соединение, фаза	$-\Delta_f G_{298}^0$	$-\Delta_f H_{298}^0$	S_{298}^0
	кДж/моль		Дж/(моль·К)
YbTe [9]	$288,8\pm 0,4$	$297,8\pm 2,2$	$79,1\pm 7,1$
SnTe [12]	$61,3\pm 1,0$	$61,1\pm 1,0$	$101,3\pm 4,2$
$\text{Yb}_{0,05}\text{Sn}_{0,95}\text{Te}$	$73,5\pm 1,0$	$74,0\pm 2,0$	$103,2\pm 4,4$
$\text{Yb}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{Te}$	$85,4\pm 1,0$	$86,0\pm 2,0$	$104,1\pm 4,5$
$\text{Yb}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{Te}$	$108,7\pm 1,0$	$109,0\pm 2,0$	$104,0\pm 4,8$
$\text{Yb}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{Te}$	$131,7\pm 0,9$	$132,2\pm 2,0$	$102,3\pm 5,1$

В заключение отметим, что согласно полученным данным, парциальная энтальпия YbTe в сплавах системы YbTe-SnTe в пределах погрешности, равны нулю (табл.2). Это показывает, что интегральная теплота смешения YbTe с SnTe также практически равна нулю. Отрицательные значения свободной энергии Гиббса смешения теллуридов иттербия и олова обусловлены энтропийным фактором (табл.3). В связи с этим значения стандартных энтальпий образования твердых растворов практически совпадают с аддитивно рассчитанными величинами из соответствующих данных YbTe и SnTe (табл.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21
2. Kanatzidis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials / Semiconductors and Semimetals. Ed. Terry M. Tritt. San Diego; San Francisco; N.Y.; Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press, 2001, v.69, p.51-98
3. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Земсков В.С. Перспективные термоэлектрические материалы на основе слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов // Перспективные материалы, 2000, №5, с. 23-32
4. Okamoto K., Kuroda K., Aliyev Z.S., Babanly M.B., Amiraslanov I.R. Observation of a Highly Spin Polarized Topological Surface State in GeBi_2Te_4 . // Phys.Rev.B. (American Phys.Soc.), 2012, v.86, p.195304-195308
5. Ereemeev S.V., Landolt G., Aliyev Z.S., Babanly M.B., Amiraslanov I.R. et al. Atom-specific Spin Mapping and Buried Topological States in a Homologous Series of Topological Insulators // Nature Commun. 3:635. Doi: 10.1038/ncomms1638 (2012).
6. Ибадова Г.И., Алиев З.С., Вейсова С.М. Фазовая диаграмма системы YbTe-Sn(Pb)Te и некоторые свойства твердых растворов / X Международное Курнаковское Собрание по физико-химическому анализу, Самара, 2013, с.
7. Алиев О.М., Ахмедова Н.Р., Рагимова В.М. и др. Тройная система Yb-Sn-Te . // Ж.Неорганической химии, 2009, т.54, №11, с.1910-1914
8. Binary Alloy Phase Diagrams, Ed.T.B. Massalski, Second Edition. ASM International, Materials park, Ohio, 1990, 3875 p.
9. Имамалиева С.З., Алиев З.С., Махмудова М.А., Бабанлы М.Б., Аббасов А.С. Термодинамические свойства теллурида иттербия.// Химические проблемы. 2010, №3, с.453-456
10. Бабанлы М.Б., Юсифов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: Элм, 2011, 306 с.
11. Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколов В.А. Рекомендация относительно компактной формы представления экспериментальных данных при публикации результатов термохимических и термодинамических исследований. // Журн . физ. химии, 1972, т.46, №11, с. 2974-2979
12. База данных термических констант веществ., Электронная версия под ред. В.С. Юнгмана, 2006 г., <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>

SnTe-YbTe SİSTEMİNDƏ BƏRK MƏHLULLARIN TERMODİNAMİK XASSƏLƏRİ

G.İ.İBADOVA, Z.S.ƏLİYEV, S.Z.İMAMƏLİYEV, M.B.BABANLI

XÜLASƏ

YbTe elektroduna nəzərən qatılıq dövrələrinin EQ-ni 300-430 temperatur intervalında ölçməklə SnTe-YbTe sistemi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu temperatur intervalında YbTe -in SnTe -də həllolması 35 mol%-ə çatır. Ədəbiyyatda göstərilən YbSnTe_2 birləşməsi təsdiq edilməmişdir.

EQ-nin temperaturdan asılılıq tənliklərindən YbTe -in və itterbiyumun xəlitələrdə parsial molyar funksiyaları ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) və onlardan istifadə etməklə Gibbs-Dühem tənliyinin inteqrallanması yolu ilə bərk məhlulların standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları hesablanmışdır.

Açar sözlər: itterbium və qalay telluridləri, SnTe-YbTe sistemi, bərk məhlullar, termodinamik xassələri.

**THERMODYNAMIC PROPERTIES
OF SOLID SOLUTIONS IN SnTe-YbTe SYSTEM**

G.I.IBADOVA, Z.S.ALIYEV, S.Z.IMAMALIYEVA, M.B.BABANLY

SUMMARY

The SnTe-YbTe system has been studied using the EMF measurements of the concentration concerning the electrode YbTe chains (-) YbTe (s) | liquid electrolyte, Yb³⁺ | Yb-Sn-Te (s) (+) in the 300-430K temperature interval. It was established that the solubility of YbTe in PbTe in this temperature interval is determined to be about 35 mol%. The YbSnTe₂ compound, pointed in the literature is not confirmed.

From the equations of the temperature dependence of the EMF, the partial molar functions of YbTe and ytterbium ($\overline{\Delta G}, \overline{\Delta H}, \overline{\Delta S}$) are calculated in alloys, from which by the integration of the Gibbs-Duhem equation the standard thermodynamic functions of formation and standard entropy of solid solutions are calculated.

Key words: ytterbium and tin tellurides, SnTe-YbTe system, solid solutions, thermodynamic properties.

Поступила в редакцию: 08.11.2013 г.

Подписано к печати: 27.12.2013 г.