

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ
Nd-Te МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛМ.Б.БАБАНЛЫ, С.З.ИМАМАЛИЕВА, Г.И.ИБАДОВА
Бакинский Государственный Университет
babanly_mb@rambler.ru

В работе представлены результаты термодинамического исследования системы Nd-Te методом электродвижущих сил (ЭДС). Комбинированием результатов измерений ЭДС концентрационных цепей двух типов впервые вычислены относительные парциальные молярные функции неодима в сплавах и стандартные интегральные термодинамические функции (ΔG_{298}^0 , ΔH_{298}^0 , S_{298}^0) соединений $NdTe_3$, Nd_2Te_5 , $NdTe_2$, Nd_2Te_3 и $NdTe$.

ВВЕДЕНИЕ

Халькогениды редкоземельных элементов относятся к числу наиболее перспективных материалов электронной техники. Наряду с высокой термостойкостью и стабильностью к резким изменениям внешних условий, многие из них обладают уникальными магнитными, оптическими и термоэлектрическими свойствами [1-5].

Для разработки и оптимизации процессов получения этих соединений наряду с фазовыми диаграммами соответствующих систем необходимо наличие надежных данных по их фундаментальным термодинамическим характеристикам. Однако анализ литературных данных показывает, что термодинамические свойства халькогенидов РЗЭ изучены крайне недостаточно [6,7].

Система Nd-Te [1, 8] характеризуется образованием теллуридов с составами $NdTe$, Nd_2Te_3 , $NdTe_2$, Nd_2Te_5 и $NdTe_3$. Соединение $NdTe$ плавится конгруэнтно при 2300 К, остальные образуются по перитектическим реакциям. Первые два соединения имеют кубическую структуру: $NdTe$ ($a=6,262\text{Å}$; Пр.гр. $Fm\bar{3}m$), Nd_2Te_3 ($a=8,427\text{Å}$, Пр.гр. $I\bar{4}3d$), остальные кристаллизуются в более низкосимметричной структуре [1,8].

Термодинамические свойства теллуридов неодима практически не изучены. В современных справочниках отсутствуют какие-либо термодинамические данные по этим соединениям. Только в новейшей электронной версии справочника "Термические константы веществ" [7] имеются данные по некоторым термодинамическим характеристикам Nd_2Te_3 (C_p ; S_{298}^0) и $NdTe$ (ΔH_{f0}^0).

Учитывая вышеизложенное, в данной работе мы предприняли попытку комплексного исследования твердофазовых равновесий в системе Nd-Te и термодинамических свойств теллуридов неодима методом электродвижущих сил (ЭДС).

ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для проведения исследований сплавы системы Nd-Te синтезировали прямым взаимодействием стехиометрических количеств неодима и теллура. Поскольку неодим является очень твердым металлом, несколько окисляется на воздухе и плавится при температуре 1297К, его нарезали, по возможности измельчая в порошок, непосредственно перед взвешиванием. Синтез проводили в вакуированных (10^{-2} Па) кварцевых ампулах при 1350К. Все синтезированные образцы после синтеза подвергали длительному (~500ч.) отжигу для приведения их в состояние, максимально близкое к равновесному.

Затем были составлены концентрационные цепи типа



Левый электролит готовили прикреплением металлического неодима на молибденовый токоотвод. Правые электроды готовили запрессовыванием стертых в порошок равновесных сплавов Nd-Te на токоотводы в виде цилиндрических таблеток массой ~0,5г.

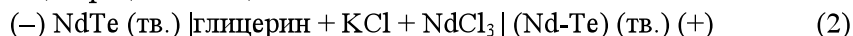
Электролитом служил глицериновый раствор KCl с добавлением NdCl₃. Учитывая недопустимость присутствия влаги и кислорода в электролите глицерин (марки ЧДА) тщательно обезвоживали и обезгаживали откачкой при температуре ~450 К, использовали безводные, химически чистые KCl и NdCl₃.

Методики сборки электрохимической ячейки и измерений ЭДС подробно описаны в [9]. Измерения ЭДС проводили компенсационным методом с помощью цифрового вольтметра В-7-27 в интервале 300-400К.

Однако измерения ЭДС показали неравновесность цепей типа (1). В начале измерений в течение нескольких часов значения ЭДС сильно упали по сравнению с высокими первоначальными (порядка ~1000 мВ) до значений 300÷500 мВ. Хотя в дальнейшем эти значения были воспроизводимыми, их нельзя было принимать за равновесные, поскольку, согласно предварительным термодинамическим расчетам, они были в 2÷3 раза ниже ожидаемых.

Кроме того, было установлено, что при температурах выше ~350К, металлический неодим, хотя и слабо, реагирует с глицерином.

Учитывая это, эксперименты были проведены в два этапа. Сначала были составлены концентрационные цепи типа



В цепях типа (2) в качестве левого электрода использовали монотеллурид неодима с незначительным избытком теллура (состав NdTe_{1,01}), а в качестве правых электродов – равновесные сплавы с различными составами из области NdTe-Te.

Измерения ЭДС цепей типа (2) привели к воспроизводимым результатам. Температурные зависимости ЭДС оказались практически линейными. Обработка этих данных с помощью компьютерной программы "Microsoft Office Excel 2003" методом наименьших квадратов привела к получению линейных уравнений, представленных в табл. 1 в виде

$$E = a + bT \pm 2 \left[\frac{\delta_E^2}{n} + \delta_b^2 (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2}, \quad (3)$$

рекомендованном в [10]. Здесь \bar{T} - средняя температура, К; δ_E^2 и δ_b^2 - дисперсии отдельных значений ЭДС и постоянной b .

Таблица 1

**Уравнения зависимости ЭДС цепей типа (2)
в интервале температур 300-400К**

Фазовая область	$E, \text{ мВ} = a + bT \pm 2[\delta_E^2 / n + \delta_b^2 (T - \bar{T})^2]^{1/2}$
NdTe ₃ +Te	$204,65 + 0,423T \pm 2 \left[\frac{13,77}{22} + 3 \cdot 10^{-4} (T - 364,13)^2 \right]^{1/2}$
Nd ₂ Te ₅ +NdTe ₃	$218,79 + 0,202T \pm 2 \left[\frac{16,44}{22} + 4 \cdot 10^{-4} (T - 364,54)^2 \right]^{1/2}$
NdTe ₂ +Nd ₂ Te ₅	$178,96 + 0,130T \pm 2 \left[\frac{14,75}{22} + 4 \cdot 10^{-4} (T - 359,82)^2 \right]^{1/2}$
Nd ₂ Te ₃ +NdTe ₂	$100,90 + 0,107T \pm 2 \left[\frac{7,81}{22} + 2 \cdot 10^{-4} (T - 359,44)^2 \right]^{1/2}$

Из этих уравнений нами вычислены относительные парциальные термодинамические функции (ПТФ) "квазикомпонента" NdTe (табл.2). Нетрудно показать, что эти величины представляют собой разность соответствующих парциальных молярных функций неодима в правом и левом электродах цепей типа (2):

$$\Delta Z_{\text{NdTe}} = \Delta \bar{Z}_{\text{Nd}} (\text{сплав из области NdTe - Te}) - \Delta Z_{\text{Nd}} (\text{NdTe}),$$

где $\Delta Z = \Delta \bar{G}, \Delta \bar{H}, \Delta \bar{S}$

Таблица 2

**Парциальные термодинамические функции "квазикомпонента"
NdTe в сплавах NdTe_{1+x} при 298К**

Фазовая область	$-\Delta \bar{G}_{\text{NdTe}}$	$-\Delta \bar{H}_{\text{NdTe}}$	$\Delta \bar{S}_{\text{NdTe}}$
	кДж/моль		Дж/(моль·К)
NdTe ₃ +Te	95,73±0,86	59,24±4,04	122,47±11,02
Nd ₂ Te ₅ +NdTe ₃	80,72±0,95	63,33±4,44	58,34±12,10
NdTe ₂ +Nd ₂ Te ₅	63,03±0,90	51,80±4,47	37,69±12,35
Nd ₂ Te ₃ +NdTe ₂	38,44±0,65	29,21±3,26	30,99±9,02

Поэтому для расчета ПТФ неодима в сплавах необходимы были соответствующие данные для NdTe. Эти недостающие данные были получены нами

методом быстрого фиксирования ЭДС [9, 11].

Суть этого метода заключается в том, что до момента измерения ЭДС левый электрод находится не в ячейке с правым электродом, а в другом сосуде с электролитом при той же температуре. Измерение ЭДС проводится момент введения левого электрода в электрохимическую систему с правым электродом и фиксируется максимальное значение ЭДС. Эти опыты были проведены в боксе, заполненном азотом при различных температурах в интервале 300÷400К.

Получено следующее уравнение температурной зависимости ЭДС:

$$E, \text{ мВ} = 866,14 - 0,038T \pm 2,3 \left[\frac{0,41}{10} + 3,34 \cdot 10^{-5} (T - 347,59)^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

Из изложенного следует, что, в принципе, для всех сплавов можно непосредственно определить $\Delta \bar{G}_{\text{Nd}}$ методом быстрого фиксирования ЭДС. Однако, учитывая трудоемкость экспериментов методом быстрого фиксирования ЭДС и большую надежность данных обратимых цепей типа (2), мы предпочли вышеуказанную комбинированную методику измерений ЭДС.

Несмотря на то, что уравнение (4) имеет достаточно низкие δ_E^2 и δ_b^2 , подтверждение их равновесности или близости к равновесным значениям ЭДС требовало дополнительной проверки. Для этого был проведен следующий эксперимент: сплав состава 80 мол% Те использовали в цепях типа (1) в качестве правого электрода и измеряли ЭДС методом быстрого фиксирования ЭДС. При этом было установлено, что разность полученного значения и величины E для NdTe равна ЭДС цепи типа (2) для того же сплава 80 мол% Те.

В табл.3 представлены значения парциальных молярных функций неоди-ма в сплавах Nd-Te, рассчитанные по соотношению

$$\Delta \bar{Z}(\text{Nd в сплаве}) = \Delta \bar{Z}_{\text{Nd}}(\text{в NdTe}) + \Delta \bar{Z}_{\text{NdTe}}$$

При расчетах использовали данные табл.2 и значения $\Delta \bar{Z}_{\text{Nd}}$, вычисленные из уравнения (4):

$$\Delta \bar{G}_{\text{Nd}} = -247,42 \pm 0,23 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Nd}} = -250,71 \pm 1,34 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Nd}} = -11,06 \pm 3,85 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Таблица 3

Парциальные термодинамические функции неоди-ма в сплавах Nd-Te при 298К

Фазовая область	$-\Delta \bar{G}_{\text{Nd}}$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Nd}}$	$\Delta \bar{S}_{\text{Nd}}$
	кДж/моль		Дж/(моль·К)
NdTe ₃ +Te	343,2±1,1	310,0±5,4	111,4±14,9
Nd ₂ Te ₅ +NdTe ₃	328,1±1,1	314,0±5,8	47,3±16,0
NdTe ₂ +Nd ₂ Te ₅	310,5±1,1	302,5±5,8	26,6±16,2
Nd ₂ Te ₃ +NdTe ₂	285,9±0,8	279,9±4,6	19,9±12,9
NdTe+Nd ₂ Te ₃	247,4±0,2	250,7±1,3	-11,1±3,9

Данные, представленные в табл.3, находятся в соответствии с фазовой диаграммой системы Nd-Te. Как видно из рис. при постоянной температуре значения парциальной свободной энергии Гиббса неодима посто-

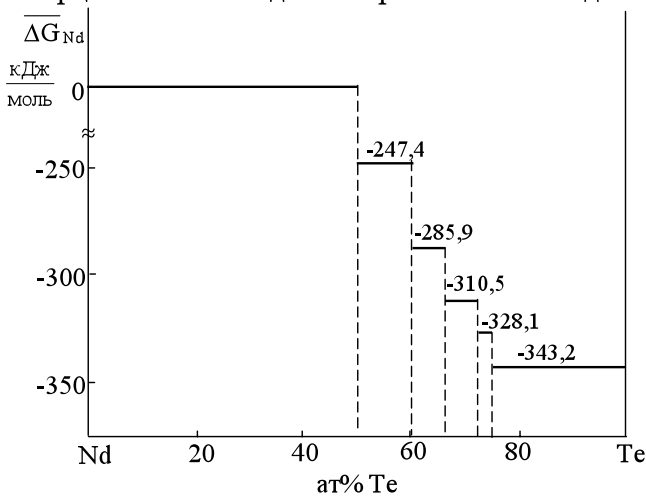
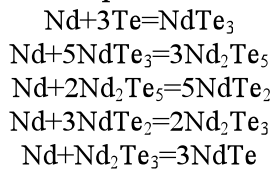


Рис. Зависимость парциальной свободной энергии Nd от состава в сплавах Nd-Te при 298K

яны в пределах одной двухфазной области и скачкообразно изменяются при переходе из одной области в другую.

Из табл.3 также следует, что парциальная энтропия неодима существенно понижается от $NdTe_3$ к $NdTe$. Это хорошо согласуется с кристаллографическими данными теллуридов неодима, согласно которым, в этом направлении растет симметрия кристаллических решеток этих соединений [1,8].

Согласно фазовой диаграмме, парциальные молярные функции неодима являются термодинамическими характеристиками следующих реакций потенциалобразования (состояние веществ - кристаллическое):



Из этих уравнений следует, что стандартные термодинамические функции образования теллуридов неодима могут быть строго вычислены по соотношениям

$$\begin{aligned} \Delta Z^0(NdTe_3) &= \Delta \bar{Z}_{Nd} \\ 3\Delta Z^0(Nd_2Te_5) &= \Delta \bar{Z}_{Nd} + 5\Delta Z^0(NdTe_3) \\ 5\Delta Z^0(NdTe_2) &= \Delta \bar{Z}_{Nd} + 2\Delta Z^0(Nd_2Te_5) \\ 2\Delta Z^0(Nd_2Te_3) &= \Delta \bar{Z}_{Nd} + 3\Delta Z^0(NdTe_2) \\ 3\Delta Z^0(NdTe) &= \Delta \bar{Z}_{Nd} + \Delta Z^0(Nd_2Te_3), \end{aligned}$$

где $\Delta Z^0 = \Delta G^0, \Delta H^0, \Delta \bar{Z}_{Nd} = \Delta \bar{G}_{Nd}, \Delta \bar{H}_{Nd}$, а стандартные энтропии по соотно-

шениям

$$S^0(\text{NdTe}_3) = [\Delta\bar{S}_{\text{Nd}} + S^0(\text{Nd})] + 3S^0(\text{Te})$$

$$3S^0(\text{Nd}_2\text{Te}_5) = [\Delta\bar{S}_{\text{Nd}} + S^0(\text{Nd})] + 5S^0(\text{NdTe}_3)$$

$$5S^0(\text{NdTe}_2) = [\Delta\bar{S}_{\text{Nd}} + S^0(\text{Nd})] + 2S^0(\text{Nd}_2\text{Te}_3)$$

$$2S^0(\text{Nd}_2\text{Te}_3) = [\Delta\bar{S}_{\text{Nd}} + S^0(\text{Nd})] + 3S^0(\text{NdTe}_2)$$

$$3S^0(\text{NdTe}) = [\Delta\bar{S}_{\text{Nd}} + S^0(\text{Nd})] + S^0(\text{Nd}_2\text{Te}_3)$$

При расчете стандартных энтропий соединений помимо собственных экспериментальных данных (табл.3) использованы литературные данные [6,7] по стандартным энтропиям элементарных

$$\text{Nd: } S_{298}^0 = 71,1 \pm 0,5 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}) \text{ и } \text{Te: } S_{298}^0 = 49,5 \pm 0,3 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

Полученные результаты представлены в табл.4. Погрешности находили методом накопления ошибок.

Таблица 4

Стандартные интегральные термодинамические функции теллуридов неодима

Соединение	$-\Delta G_{298}^0$	$-\Delta H_{298}^0$	S_{298}^0
	кДж/моль		Дж/(моль·К)
NdTe ₃	343,2±1,1	310,0±5,4	331±16
Nd ₂ Te ₅	681,4±2,2	621,3±10,9	591±30
NdTe ₂	334,7±1,1	309,0±5,5	256±15
Nd ₂ Te ₃	645,0±2,1	603,5±10,6	430±29
NdTe	297,5±0,8	284,7±4,0	163±11

ЛИТЕРАТУРА

1. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975, 250 с.
2. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П. Хальколантанаты редких элементов. М.: Наука, 1989, 284 с.
3. Adhikari D.R., Adhikari S.K., Singh V.K. Electrical properties of rare earth chalcogenides under effect of pressure. // Kathmandu University, J.of Science, Engineering and technology, 2007, v.1, №3, p.14-20.
4. Stöwe K. Crystal structure, magnetic properties and band gap measurements of NdTe_{2-x} (x=0,11(1)). // Z. Kristallogr., 2001, v.216, p.215-224.
5. Iyeiri Y., Okumura T., Michioa C., Suzuki K. Magnetic properties of rare earth metal tritellurides RTe₃ (R=Ce, Pr, Nd, Gd, Dy). // Phys.Rev, 2003, b.67, p.144417-7.
6. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P.J. Materials Thermochemistry. Pergamon Press, 1993, 350 p.
7. База данных термических констант веществ., Электронная версия под ред. В.С. Юнгмана, 2006 г., <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>.
8. Binary alloys phase diagrams, Ed. T.B.Massalski, second edition. ASM International, Materials park, Ohio, 1990, v.2, p.1163-1166.
9. Бабанлы М.Б., Юсифов Ю.А., Абишев В.Т. Метод ЭДС в термодинамике сложных

полупроводников веществ. Баку: БГУ, 1992, 317 с.

10. 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.
11. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем ИЦК. «Академкнига», 2003, 334 с.

Nd-Te SİSTEMİNİN ELEKTRİK HƏRƏKƏT QÜVVƏSİ ÜSULU İLƏ TERMODİNAMİK TƏDQIQI

M.B.BABANLI, S.Z.İMAMƏLİYEVƏ, G.İ.İBADOVƏ

XÜLASƏ

Məqalədə Nd-Te sisteminin EQ üsulu ilə tədqiqinin nəticələri verilir. Metallik neodimium və NdTe sol elektrodlarına nəzərən qatılıq dövrlərinin EQ ölçmələrinin nəticələrinin kombinə edilməsi ilə xətlərdə neodimiumun və NdTe "kvazikomponentinin" parsial molyar funksiyaları və neodimium telluridlərinin standart inteqral termodinamik funksiyaları (ΔG_{298}^0 , ΔH_{298}^0 , S_{298}^0) hesablanmışdır: NdTe₃ ($-\Delta G_{298}^0=3431\pm 11$; $-\Delta H_{298}^0=3100\pm 5,4$ kC/mol; $S_{298}^0=331\pm 16$ (C/mol·K)), Nd₂Te₅ (681±2,2; 621,3±10,9; 591±30), NdTe₂ (334,7±1,1; 309,0±5,5; 256±15), Nd₂Te₃ (645,0±2,1; 603,5±10,6; 430±29), NdTe (297,5±0,8; 284,7±4,0; 163±11).

THERMODYNAMIC RESEARCH OF Nd-Te SYSTEM BY ELECTROMOTIVE FORCE METHOD

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

SUMMARY

The results of thermodynamic research of Nd-Te system by EMF method are submitted. For the first time, by the combination results of EMF measurements of two types of concentration chains the relative partial molar functions of neodymium in alloys and standard integrated thermodynamic functions (ΔG_{298}^0 , ΔH_{298}^0 , S_{298}^0) of NdTe₃ ($-\Delta G_{298}^0=343,1\pm 1,1$; $-\Delta H_{298}^0=310,0\pm 5,4$ kJ/mol; $S_{298}^0=331\pm 16$ (J/mol·K)), Nd₂Te₅ (681±2,2; 621,3±10,9; 591±30), NdTe₂ (334,7±1,1; 309,0±5,5; 256±15), Nd₂Te₃ (645,0±2,1; 603,5±10,6; 430±29), NdTe (297,5±0,8; 284,7±4,0; 163±11) compounds are calculated.