

УДК 536:546.81'87'24

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $PbBi_6Te_{10}$ и $PbBi_4Te_7$

Ф.Н.Гусейнов

Бакинский государственный университет

AZ 1148, Баку, ул.З.Халилова, 23

E-mail: Babanly_mb@rambler.ru

Измерением ЭДС обратимых концентрационных цепей типа $(-)\text{PbTe}(m\text{в})|\text{жидкий электролит, } Pb^{2+}|(Pb\text{-}Bi\text{-}Te)(n\text{в})\text{ (+)}$ в интервале температур 300-430К и методом РФА исследована система $PbTe\text{-}Bi_2Te_3$ в области составов 0-35 мол%PbTe. Показано, что в этом температурном интервале растворимость PbTe в Bi_2Te_3 не превышает 2 мол%. Подтверждены тройные соединения $PbBi_6Te_{10}$ и $PbBi_4Te_7$, относящиеся к гомологическому ряду $nPbTe\text{-}mBi_2Te_3$. Из уравнений температурных зависимостей ЭДС вычислены парциальные термодинамические функции $(\overline{\Delta G}, \overline{\Delta H}, \overline{\Delta S})$ PbTe в сплавах. На основании диаграммы твердофазовых равновесий системы $PbBi_4Te_7\text{-}Bi_2Te_3\text{-}Te$ из этих парциальных молярных величин с использованием соответствующих данных для PbTe и Bi_2Te_3 рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тройных соединений $PbBi_6Te_{10}$ и $PbBi_4Te_7$.

Тройные слоистые тетрадимитоподобные фазы, образующиеся в системах $A^{IV}\text{-}B^V\text{-}X$ ($A^{IV}\text{-}Ge, Sn, Pb; B^V\text{-}Sb, Bi; X\text{-}Se, Te$), перспективны для использования в качестве термоэлектрических материалов [1-3]. Эти соединения характеризуются сложными многослойными структурами и низкими значениями решеточной составляющей теплопроводности, что важно для термоэлектрических материалов [3]. В частности, авторы [4,5] показали, что тройные соединения $PbBi_4Te_7$ и $PbBi_2Te_4$, а также твердые растворы на их основе обладают высокими термоэлектрическими показателями.

Фазовые равновесия в квазибинарной системе $PbTe\text{-}Bi_2Te_3$, характеризующейся образованием тройных тетрадимитоподобных промежуточных фаз, исследованы в ряде работ [6-12]. По данным [6], в системе существует одно соединение - $PbBi_4Te_7$ с инконгруэнтным плавлением при 850К. Согласно же [7] это соединение плавится конгруэнтно при 858К. Авторы [8] обнаружили в данной системе тройное соединение $Pb_3Bi_4Te_9$, распадающееся эвтектоидно при 668К на твердые растворы на основе PbTe и Bi_2Te_3 . По данным [9] соединения $PbBi_4Te_7$ и $PbBi_2Te_4$ плавятся с разложением по перитектическим реакциям при 843 и 856К

соответственно. В работе же [10] показано, что $PbBi_2Te_4$ плавится конгруэнтно при 864К.

Кристаллическая структура тройных соединений системы $PbTe\text{-}Bi_2Te_3$ исследована в ряде работ [4,7,11]. Показано, что в основе всех структур лежит плотнейшая кубическая упаковка слоев теллура, в октаэдрических пустотах которой находятся атомы Pb и Bi, и что структуры всех соединений в этой системе родственны кристаллической структуре Bi_2Te_3 , относящейся к структурному типу тетрадимита (рис. 1). На основании данных рентгенографического исследования монокристаллических сколов показано [12], что в системе $PbTe\text{-}Bi_2Te_3$ помимо $PbBi_4Te_7$ и $PbBi_2Te_4$ существуют, по крайней мере, еще три слоистых соединения, принадлежащих к гомологическому ряду $nPbTe\text{-}mBi_2Te_3$: $Pb_2Bi_6Te_{11}$ ($n=2, m=3$), $PbBi_6Te_{10}$ ($n=1, m=3$) и $PbBi_8Te_{13}$ ($n=1, m=4$), кристаллическая структура которых не была уточнена. По мнению авторов [12] подобные расхождения в результатах работ [6-11] обусловлены трудностью достижения равновесия в массивных образцах.

Анализ литературных данных показывает, что термодинамические свойства тройных фаз системы $PbTe\text{-}Bi_2Te_3$ до сих пор не изучены.

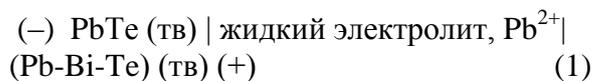
В настоящей работе система PbTe- Bi_2Te_3 изучена в области составов 0-35 мол%PbTe методом электродвижущих сил (ЭДС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения PbTe и Bi_2Te_3 плавятся конгруэнтно при 1197 и 858К соответственно и легко кристаллизуются из расплавов стехиометрического состава [13]. Поэтому их синтез проводили сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при температурах на 30-50⁰ выше точки плавления с последующим медленным охлаждением.

Сплавы системы PbTe- Bi_2Te_3 -Te с составами 2, 5, 20, 24, 27, 30, 32, 35 мол% PbTe готовили методом сплавления в условиях вакуума из предварительно синтезированных и идентифицированных исходных соединений с добавлением 2 ат% избыточного теллура. С целью достижения состояния, максимально близкого к равновесному, литые негомогенизированные сплавы массой 1г были перетерты в порошок, тщательно перемешены и запрессованы в таблетки, а затем отожжены при 800 К в течение 1000ч. Составы сплавов и температуры отжига выбирали исходя из данных [12].

РФА проводили методом порошка на дифрактометре ДРОН-2 с CuK_α излучением. Для проведения экспериментов методом ЭДС были составлены концентрационные цепи типа



так как составленные нами концентрационные цепи относительно свинцового электрода оказались необратимыми.

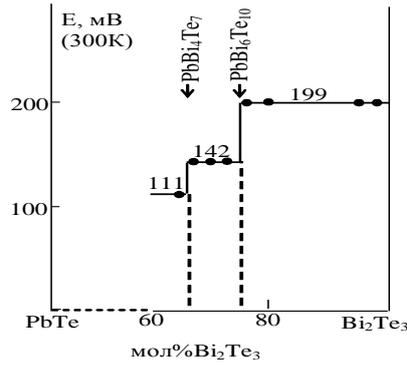
Электролитом служил глицериновый раствор KCl с добавлением PbCl_2 . Учитывая недопустимость присутствия влаги и кислорода в электролите, глицерин (марки ЧДА) тщательно обезвоживали и обезгаживали откачкой при температуре ~ 400 К, использовали безводные, химически чистые KCl и PbCl_2 .

Методики сборки электрохимической ячейки и измерений ЭДС подробно описаны в [14]. Измерения ЭДС проводили в ячейке с инертной атмосферой компенсационным методом с помощью цифрового вольтметра В7-34А в интервале 300-430К. В этом интервале температур исследуемые сплавы находятся в твердом состоянии и составы равновесных фаз практически не зависят от температуры [12]. Первые равновесные значения ЭДС были получены после выдерживания электрохимической ячейки при ~ 380 К в течение 40-60 ч, следующие – через каждые 3-4 часа после установления определенной постоянной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке представлен график концентрационной зависимости ЭДС цепей типа (1) при 300К, который находится в соответствии с фазовой диаграммой PbTe- Bi_2Te_3 [12]: ЭДС имеет три серии постоянных значений (199, 142, 111 мВ), скачкообразно переходящих друг в друга при стехиометрических составах тройных соединений $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ и PbBi_4Te_7 . Это подтверждает данные [12] о существовании вышеуказанных тройных соединений и отсутствии заметных областей гомогенности на их основе.

Результаты измерений ЭДС цепей типа (1) и РФА отожженных сплавов с вышеуказанными составами позволили установить характер твердофазовых равновесий в системе Pb-Bi-Te в области составов PbBi_4Te_7 - Bi_2Te_3 -Te. Показано, что тройные соединения $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ и PbBi_4Te_7 находятся в коннодной связи с элементарным теллуrom. Растворимость избытка теллура в этих фазах незначительна.



Зависимость ЭДС (мВ) концентрационных цепей типа (1) от состава в системе PbTe-Bi₂Te₃ при 300К.

Для проведения термодинамических расчетов результаты измерений ЭДС были обработаны в приближении их линейной темпе

ратурной зависимости методом наименьших квадратов [15] и представлены (табл. 1) в виде уравнений типа [16]:

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

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 $t \leq 2$ [15].

ным соединением системы Pb-Te и поэтому $\Delta \bar{Z}_{PbTe} = \Delta_f Z^0 (PbTe)$ [14]. Учитывая это, парциальные молярные функции свинца в сплавах PbTe-Bi₂Te₃-Te могут быть вычислены по соотношению

$$\Delta \bar{Z}_{Pb} = \Delta_f Z^0 (PbTe) + \Delta \bar{Z}_{PbTe} \quad (3)$$

Из данных табл. 1 по известным термодинамическим соотношениям [14] рассчитали парциальные молярные термодинамические функции PbTe ($\Delta \bar{Z}_{PbTe}$) в сплавах при 298 К (табл.2). Эти функции представляют собой разность парциальных молярных величин свинца в сплавах системы PbTe-Bi₂Te₃-Te ($\Delta \bar{Z}_{Pb}$) и в PbTe ($\Delta \bar{Z}'_{Pb}$). С другой стороны, PbTe является единствен-

где $\Delta_f Z^0 = \Delta_f G^0$ или $\Delta_f H^0$. Полученные значения $\Delta \bar{Z}_{Pb}$ представлены в таблице 3 и являются термодинамическими функциями следующих реакций потенциалобразования

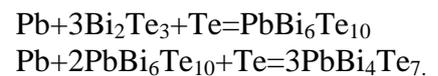


Табл. 1. Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) для сплавов системы PbTe-Bi₂Te₃-Te в интервале температур T=300-430К

Фазовая область на рис.2	$E, mV = a + bT \pm 2S_E(T)$
PbBi ₆ Te ₁₀ +Bi ₂ Te ₃ +Te	$154,5 + 0,148 T \pm 2 \left[\frac{1,7}{24} + 5 \cdot 10^{-5} (T - 360,7)^2 \right]^{1/2}$
PbBi ₄ Te ₇ +PbBi ₆ Te ₁₀ +Te	$126,7 + 0,051 T \pm 2 \left[\frac{2,6}{24} + 8 \cdot 10^{-5} (T - 360,7)^2 \right]^{1/2}$

Из этих уравнений следует, что стандартные термодинамические функции образования указанных соединений могут

быть строго вычислены из данных табл. 3 с использованием соответствующих функций Bi₂Te₃. Например, для соединения PbBi₆Te₁₀

$$\Delta_f Z^0 (\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}) = \Delta \bar{Z}_{\text{Pb}} + 3\Delta_f Z^0 (\text{Bi}_2\text{Te}_3) \quad (4)$$

$$S^0 (\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}) = \Delta \bar{S}_{\text{Pb}} + S^0 (\text{Pb}) + 3S^0 (\text{Bi}_2\text{Te}_3) + S^0 (\text{Te}) \quad (5)$$

Табл.2. Парциальные термодинамические функции PbTe в сплавах PbTe-Bi₂Te₃-Te при 298K

Фазовая область	$-\Delta \bar{G}_{\text{PbTe}}$	$-\Delta \bar{H}_{\text{PbTe}}$	$\Delta \bar{S}_{\text{PbTe}}$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
PbBi ₆ Te ₁₀ +Bi ₂ Te ₃ +Te	38.33±0,20	29.81±0,99	28.6±2,7
PbBi ₄ Te ₇ +PbBi ₆ Te ₁₀ +Te	27.38±0,25	24.45±1,25	9,8±3,5

Табл. 3. Парциальные термодинамические функции свинца в сплавах PbTe-Bi₂Te₃-Te при 298K

Фазовая область	$-\Delta \bar{G}_{\text{Pb}}$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Pb}}$	$\Delta \bar{S}_{\text{Pb}}$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
PbBi ₆ Te ₁₀ +Bi ₂ Te ₃ +Te	105.63±2.20	98.41±2.29	24.2±4.5
PbBi ₄ Te ₇ +PbBi ₆ Te ₁₀ +Te	94.68±2.25	93.05±2.55	5.5±5.0

Стандартные интегральные термодинамические функции соединения PbBi₄Te₇

вычислены аналогичным образом (табл. 4). Погрешности находили методом накопления ошибок.

Табл. 4. Стандартные интегральные термодинамические функции фаз в системе PbTe-Bi₂Te₃-Te

Соединение	$-\Delta_f G^0 (298 \text{ K})$	$-\Delta_f H^0 (298 \text{ K})$	$S^0 (298 \text{ K})$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
PbTe	67.3±2.0	68.6±1.3 [17,18]	110.0± 2.1 [17,18]
Bi ₂ Te ₃	77.3±1.7	78.2±0.8 [17,18]	261.1± 8.4 [17,18]
PbBi ₆ Te ₁₀	337.5±7.3	333.0±4.7	922±30
PbBi ₄ Te ₇	256.6±5.6	253.0±4.0	655±22

При расчетах наряду с данными табл. 2 использовали взаимосогласованные значения стандартных интегральных термодинамических функций PbTe и Bi₂Te₃ (табл. 4), которые можно считать вполне надежными. Значения энтальпии образования и стандартной энтропии этих соединений,

рекомендованные в современных справочниках [17, 18], совпадают и хорошо согласуются с результатами, полученными методом ЭДС [19,20]. Стандартные свободные энергии Гиббса образования обоих соединений, вычислены нами из данных по их $\Delta_f H^0 (298 \text{ K})$ и $S^0 (298 \text{ K})$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевельков А.В. // 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 материалы. 2000. №5. С. 23-32.
 4. Oosawa Y., Taneto Y., Muraida M et.al. $PbBi_2Te_4$ and $PbBi_4Te_7$ thermoelectric materials in the system of Pb-Bi-Te / Proc. XVIII Int. Conf. on thermoelectrics. Baltimore: IEEE. 1999. P.550-553.
 5. Шелимова Л.Е., Константинов П.П., Карпинский О.Г. и др. // Неорган. Материалы. 2004. т.40. №11. С.1307-1313.
 6. Елагина Е.И., Абрикосов Н.Х. // Журн. Неорган.химии. 1959. т.4. №7. С.1638-1642.
 7. Голованова Н.С., Зломанов В.П., Тананаева О.И. // Изв.АН СССР, Неорган.материалы. 1983. т.19. №5. С.740-743.
 8. Hirai T, Takeda Y., Kurata K. // J. Less-Common Met., 1967. v.13. N3. P.352-356.
 9. Chami R., Brun G., Tedenac J.-C., Maurin M. // Rev. Chim. Miner., 1983. v.20. N3. P.305-313.
 10. Skoroparov A.S., Valevsky V.L., Skums V.F. et al. // Thermochim. Acta. 1985. v.90. Compl.P.331-334.
 11. Петров И.И., Имамов Р.М. // Кристаллография. 1969. т.14. №4. С.699-703.
 12. Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Авиллов Е.С. и др. // Неорган. Материалы. 2002. т.38. №1. С.24-32.
 13. Binary Alloys Phase Diagrams, Ed. Т.В. Massalski, second edition. ASM International, Materials park, Ohio. 1990. 3589 p.
 14. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Метод ЭДС в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: изд. БГУ. 1992. 317 с.
 15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541с.
 16. Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколов В.А. // Журн. физ. Химии. 1972. т.46. №11. С. 2974-2979.
 17. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P.J. Materials Thermochemistry. 6-th edition, Pergamon Press, England. 1993. 363 p.
 18. База данных термических констант веществ., Электронная версия под ред. В.С. Юнгмана, 2006 г., <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv>
 19. Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Горбов С.И. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Справочник, т.6, М.: Металлургия. 1974. 312с.
 20. Мелех Б.Т., Семенович С.А., Андреев А.А. Термодинамические свойства соединений непереходных элементов IV и V групп с серой, селеном и теллуrom. / Термодинамические свойства интерметаллических фаз, Киев: изд.ИПМ. 1982. С.73-87.

$PbBi_6Te_{10}$ və $PbBi_4Te_7$ BİRLƏŞMƏLƏRİN TERMODİNAMİK XASSƏLƏRİ

F.N.Hüseynov

PbTe elektroduna nəzərən qatılıq elementlərinin EHQ-nin ölçülməsi ilə PbTe- Bi_2Te_3 sistemi 0-35 mol%PbTe qatılıq intervalında öyrənilmiş, sistemdə $PbBi_6Te_{10}$ və $PbBi_4Te_7$ birləşmələrinin əmələ gəlməsi təsdiq edilmişdir. EHQ ölçmələri əsasında bu birləşmələrin ilkin binar birləşmələrindən və elementar komponentlərdən stanları əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjiləri və entalpiyaları, həmçinin standart entropiyaları hesablanmışdır.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF $PbBi_6Te_{10}$ AND $PbBi_4Te_7$ COMPOUNDS

F.N.Guseynov

The system PbTe- Bi_2Te_3 within 0-35 mol.% has been studied through measuring EMF reversible concentration chains of (-)PbTe(solid)/liquid electrolyte, $Pb^{2+}/(Pb-Bi-Te)(solid)(+)$ at temperature interval 300-430 K and RFA method. It reveals that PbTe in Bi_2Te_3 solubility at this interval does not exceed 2 mol%. Reaffirmed are triple compounds of $PbBi_6Te_{10}$ and $PbBi_4Te_7$ pertaining to homological row $nPbTe \cdot mBi_2Te_3$. Standard thermodynamic functions of the formation and standard entropy of triple compounds of $PbBi_6Te_{10}$ and $PbBi_4Te_7$ have been calculated to comply with a diagram of solid-phase equilibrium of $PbBi_4Te_7$ - Bi_2Te_3 -Te system using appropriate data for PbTe and Bi_2Te_3 .