

УДК 541.123:546.863.22

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Теллурид иттербия – сесквителлурид висмута

¹Мамедов А.Н., ²Расулова К.Д., ¹Бабанлы М.Б.

¹Институт Катализа и Неорганической химии им. академика М. Нагиева НАНА, Баку, e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru;

²Бакинский Государственный Университет, Баку

В работе с позиции термодинамики немолькулярных соединений анализируются три варианта представления квазибинарной системы теллурид иттербия (II) – теллурид висмута (III): YbTe-Bi₂Te₃; 0.5YbTe-Bi_{0.4}Te_{0.6}; YbTe-BiTe_{1.5}. С помощью функции, учитывающей количественный состав исходных немолькулярных соединений, термодинамические уравнения ликвидуса преобразованы применительно к рассматриваемому варианту представления квазибинарной системы. Проведен сравнительный анализ значений термодинамической активности и парциальной избыточной свободной энергии смешения теллурида иттербия, вычисленных из ликвидуса этого соединения. Было выявлено, что для систем YbTe-Bi₂Te₃ и 0.5YbTe-Bi_{0.4}Te_{0.6} только при использовании функции преобразования получается информация, согласующая с фазовой диаграммой.

Ключевые слова: теллуриды иттербия и висмута, квазибинарная система, ликвидус, термодинамический расчет, активность, энергия Гиббса

THERMODYNAMIC EQUATIONS FOR SOLVING THE INVERSE PROBLEM OF PHASE EQUILIBRIUM IN THE YTTERBIUM TELLURIDE – BISMUTH SESQUITELLURIDE SYSTEM

¹Mamedov A.N., ²Rasulova R.D., ¹Babanly M.B.

¹Catalysis and Inorganic Chemistry Institute of ANAS, Baku, e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru;

²Baku State University, Baku

In this three variants for quasi-binary system telluride ytterbium (II) – bismuth telluride (III): YbTe-Bi₂Te₃; 0.5YbTe-Bi_{0.4}Te_{0.6}; YbTe-BiTe_{1.5} were analyzed work from the position of thermodynamics of nonmolecular compounds. With the function, taking into account the number of members of the basic non-molecular compounds, thermodynamic equations of liquidus were converted with respect to this representation of quasibinary system. A comparative analysis of the values of thermodynamic activity and the partial excess free energy of mixing ytterbium telluride which are calculated from liquidus of this compound were held. It was found that for the YbTe-Bi₂Te₃ and 0.5YbTe-Bi_{0.4}Te_{0.6} systems only using the conversion function gives the information which is consistent with the phase diagram.

Keywords: ytterbium and bismuth tellurides, quasibinary system, liquidus, thermodynamic calculation, activity, Gibbs energy

Разработка корректных методов решения обратной задачи – получения термодинамической информации из фазовой диаграммы квазибинарных систем, составленных из немолькулярных соединений, является весьма актуальной задачей. Такая термодинамическая информация, взаимосогласованная с фазовой диаграммой граничных квазибинарных систем, позволяет вычислить фазовую диаграмму и термодинамические функции квазитройных и более сложных систем при использовании малого числа экспериментальных данных [1, 2].

Неорганические полупроводники, в частности теллуриды металлов, а также сурьмы и висмута относятся к немолькулярным соединениям. Эти соединения образуют квазибинарные, квазитройные и более сложные соединения. В работах [1–3] показано, что для преобразования термодинамических уравнений применительно к системам полупроводниковых соединений вместо мольной доли компонентов следует использовать функции $f(x)$, учитывающих конкретную формулу соединения:

$$\Delta \bar{G}_i^{id} = RT \ln f_i(x);$$

$$\Delta G^{id} = x_1 RT \ln f(x_1) + x_2 RT \ln f(x_2) \quad (1)$$

$$a_i = \gamma_i \cdot f_i(x) \quad (2)$$

$$\Delta \bar{G}_i^{exs,l} = T \left[\Delta S_i^m - R \ln f(x_i^l) \right] - \Delta H_i^m \quad (3)$$

В уравнениях (1–3): $\Delta \bar{G}_i^{id}$ – парциальная мольная свободная энергия смешения Гиббса компонента i в идеальном растворе, ΔG^{id} – интегральная мольная свободная энергия смешения Гиббса; T – температура по линии ликвидуса, x – моль доля, a_i – термодинамическая активность, γ_i – коэффициент активности, $\Delta \bar{G}_i^{exs,l}$ – парциальная мольная избыточная свободная энергия смешения Гиббса компонента i в жидком растворе по линии ликвидуса, ΔH_i^m – мольная энтальпия плавления соединения i , $\Delta S_i^m = \Delta H_i^m / T_i^m$ – мольная энтропия плавления, T_i^m – температура плавления соединения i , функция $f(x)$ включает стехиометрические коэффициенты компонентов квазибинарной системы [2]. В частности, для квазибинарной системы типа $A_p B_q - C_m B_n$:

$$f_1(x) = x_1^p \left(x_1 + \frac{n}{q} x_2 \right)^q \left[\frac{p+q}{(p+q)x_1 + (m+n)x_2} \right]^{p+q} \quad (4)$$

Здесь x_1, x_2 – моль доли соединений $A B_p C_m B_n$. Формулы типа (4) существенно упрощаются для конкретных систем. Для квазибинарной системы типа АВ-СВ функция $f(x) = x$.

Формулы для функции $f(x)$ нами использованы в ряде работ [5, 6] для расчета диаграмм состояний квазитройных и взаимных полупроводниковых систем. Однако к настоящему времени термодинамические уравнения квазибинарных систем в недостаточной степени апробированы для решения обратной задачи – расчета термодинамических величин на основании диаграмм состояния.

В этой работе термодинамические уравнения немолекулярных соединений апробируются на квазибинарной системе теллурид иттербия (II) – теллурид висмута(III), фазовая диаграмма которой определена в работе [7]. Выбор этой системы для термодинамического анализа связан тем, что соединение Bi_2Te_3 и фазы на их основе широко применяются в качестве термоэлектрических материалов [4], являются топологическими изоляторами и могут быть использованы в спинтронике и в квантовом компьютеринге [8, 9].

Термодинамические расчеты.

Фазовая диаграмма системы теллурид иттербия (II) – теллурид висмута (III)

Эта квазибинарная система может быть представлена в трех вариантах: $\text{YbTe-Bi}_2\text{Te}_3$, $0.5\text{YbTe-Bi}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ и $\text{YbTe-BiTe}_{1.5}$. Первый способ представления соединений с целочисленными индексами наиболее широко распространен. Во втором способе система нормируется к одному моль-атом. Этот вариант используется в программах компьютерного конструирования фазовых диаграмм [10]. Третий вариант будем использовать для сравнительного анализа.

При пересчете концентраций применительно к системам $0.5\text{YbTe-Bi}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ и $\text{YbTe-BiTe}_{1.5}$ кривые ликвидуса смешаются в сторону теллурида висмута(III) (рис. 1). Для пересчета концентраций использованы следующие формулы:

$$x_{0.5\text{YbTe}} = 2x / (5 - 3x)$$

$$\text{в системе } 0.5\text{YbTe-Bi}_{0.4}\text{Te}_{0.6} \quad (5)$$

$$x_{\text{YbTe}} = x / (2 - x)$$

$$\text{в системе } \text{YbTe-BiTe}_{1.5} \quad (6)$$

В уравнениях (5, 6) x – моль доли YbTe в системе $\text{YbTe-Bi}_2\text{Te}_3$.

Практически во всех работах по термодинамическому моделированию фазовых диаграмм, включая программы CALPHAD (в этих программах термодинамические функции нормируются к одному моль-атом) не учитываются значения индексов соединения в аналитических выражениях идеальных растворов [10]. В частности уравнения (1-3) используют в виде, где $f(x) = x$.

Формула (4) для первого компонента (теллурида иттербия) применительно к системам $\text{YbTe-Bi}_2\text{Te}_3$, $0.5\text{YbTe-Bi}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ и $\text{YbTe-BiTe}_{1.5}$, соответственно, имеет выражения:

$$f_1(x) = (12x - 8x^2)/(5 - 3x)^2 \quad (7)$$

$$f_2(x) = (1.2x - 0.2x^2)^{1/2} \quad (8)$$

$$f_3(x) = (6x - 2x^2)/(2.5 - 0.5x)^2 \quad (9)$$

Здесь x – моль. доля первого компонента в соответствующей квазибинарной системе. Вставляя формулы (7-9) в уравнение (3), вычислены значения парциальной мольной избыточной свободной энергии Гиббса теллурида иттербия. Термодинамическая активность теллурида иттербия вычислена по уравнению:

$$\lg a_i = \frac{T\Delta S_i^m - \Delta H_i^m}{19.144T} \quad (10)$$

В уравнениях (3) и (10): $\Delta H_i^m = 35600$ Дж моль⁻¹ энтальпия плавления YbTe . Эта величина нами определена расчетным путем двумя независимыми методами на основании теплоты плавления иттербия и теллура;

$$\Delta S_i^m = \frac{\Delta H_i^m}{T_i^m} = \frac{35600}{2003} = 17.773 \text{ Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$$

мольная энтропия плавления YbTe . Вставляя эти величины в уравнение (10) можем написать:

$$a_{\text{YbTe}} = 10 \left(\frac{17.773T - 35600}{19.144T} \right) \quad (11)$$

Применительно к системе $0.5\text{YbTe-Bi}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ уравнение (11) имеет вид:

$$a_{0.5\text{YbTe}} = 10 \left(\frac{8.8865T - 17800}{19.144T} \right) \quad (12)$$

Результаты расчета с использованием уравн. (2, 3, 7-9, 11, 12) приведены в таблице и на рис. 2, 3.

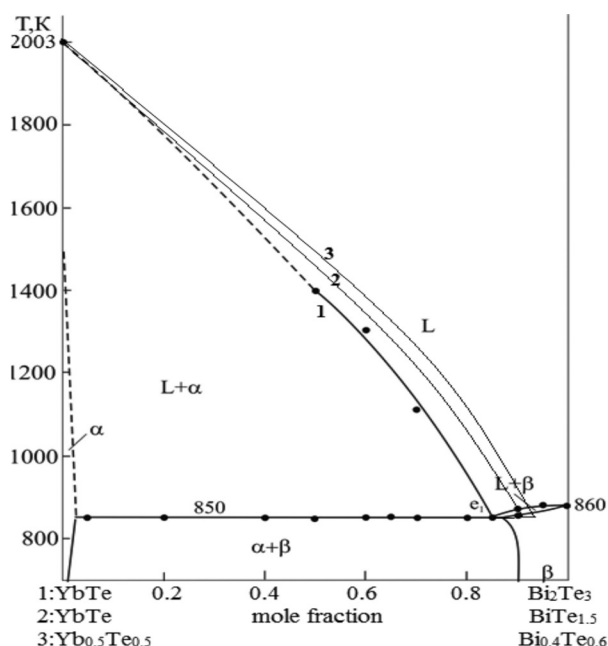


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы теллурида иттербия (II) и теллурида висмута (III) в вариантах: 1 – YbTe-Bi₂Te₃ [7], 2 – YbTe-BiTe_{1.5} и 3 – 0.5YbTe-Bi_{0.4}Te_{0.6}

Значения температур ликвидуса, моль доли теллурида иттербия и функции $f(x)$ в системах YbTe(1)-Bi₂Te₃(2); 0.5YbTe(1)-Bi_{0.4}Te_{0.6}(2); YbTe*(1)-BiTe_{1.5}(2)

x_{YbTe}	$x_{0.5YbTe}$	x_{YbTe}^*	T, K	x	$f_1(x)$	$f_2(x)$	$f_3(x)$	a_{YbTe}
0.100	0.0425	0.0512		0.1	0.0507	0.345	0.0966	–
0.148	0.0650	0.0780	850	0.2	0.1074	0.481	0.1944	0.096
0.2	0.0909	0.1111	956	0.3	0.1712	0.575	0.2933	0.1956
0.3	0.1463	0.1765	1136	0.4	0.2348	0.670	0.3931	0.2989
0.4	0.2150	0.2500	1280	0.5	0.3280	0.742	0.4938	0.3982
0.5	0.2857	0.3330	1400	0.6	0.4203	0.805	0.5951	0.5107
0.6	0.3750	0.4286	1524	0.7	0.5340	0.865	0.6966	0.6309
0.7	0.4828	0.5385	1648	0.8	0.6639	0.917	0.7982	0.7526
0.8	0.6154	0.6667	1768	0.9	0.8151	0.961	0.8996	0.8779
0.9	0.7826	0.8181	1888	1.0	1	1	1	1
1.0	1.0	1.0	2003					

Результаты исследования и их обсуждение

Из таблицы следует, что значения $f_1(x)$ и $f_2(x)$ для систем YbTe-Bi₂Te₃, 0.5YbTe-Bi_{0.4}Te_{0.6} существенно отличаются от значений моль доли компонента x. Поэтому значения парциальной избыточной свободной энергии смешения теллурида иттербия согласуется с фазовой диаграммой только при учете состава соединений с помощью функций (7,8). Фазовая диаграмма системы тел-

лурид иттербия (II) – теллурид висмута(III) состоит из ликвидуса кристаллизации YbTe и твердых растворов на основе Bi₂Te₃. Для такой системы характерно умеренное отклонение от идеальности, что наблюдается при использовании функций (7, 8): рис. 1, кривая 1 и рис. 2, кривые 2,3. При использовании же широко распространенных уравнений (1–3) с упрощением $f(x) = x$ расчетные данные противоречат характеру фазовой диаграммы: рис. 1, кривая 2 и рис. 2,

кривые 1,5. В то же время, в системе YbTe–BiTe_{1,5}, которая несмотря на то, что имеет непростую формулу (9), значения функции $f_3(x)$ практически совпадают с значениями моль доли компонента x . Эта связана с тем, что эта система относится к типу АВ–СВ_q,

в которой индексы одноименных атомов практически не влияют на значения функции $f(x)$. Поэтому для термодинамического моделирования подобных систем могут быть использованы уравнения (1–3) с упрощением $f(x) = x$.

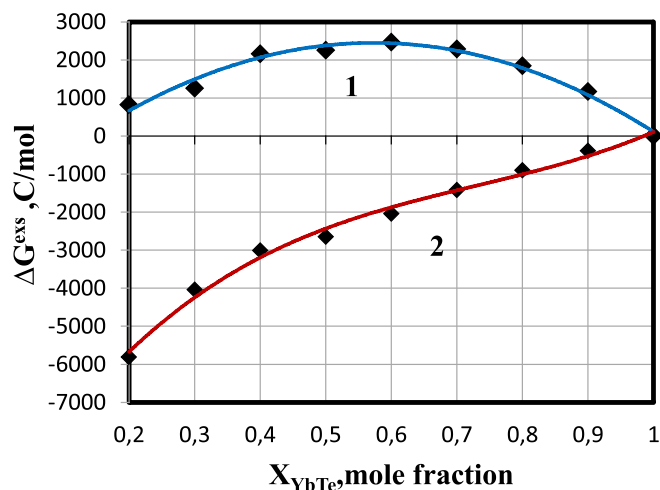


Рис. 2. Зависимости парциальной избыточной свободной энергии смешения теллурида иттербия для жидких сплавов по линии ликвидуса системы YbTe–Bi₂Te₃: 1 – расчет по уравнению (3, 7), аппроксимировано полиномом $\Delta\bar{G}_{\text{YbTe}}^{\text{exs},1} = -12830x^2 + 14701x - 1762$; 2 – расчет по уравнению (3), где $f(x) = x$, аппроксимировано полиномом $\Delta\bar{G}_{\text{YbTe}}^{\text{exs},1} = 14636x^3 - 32022x^2 + 27501x - 10007$

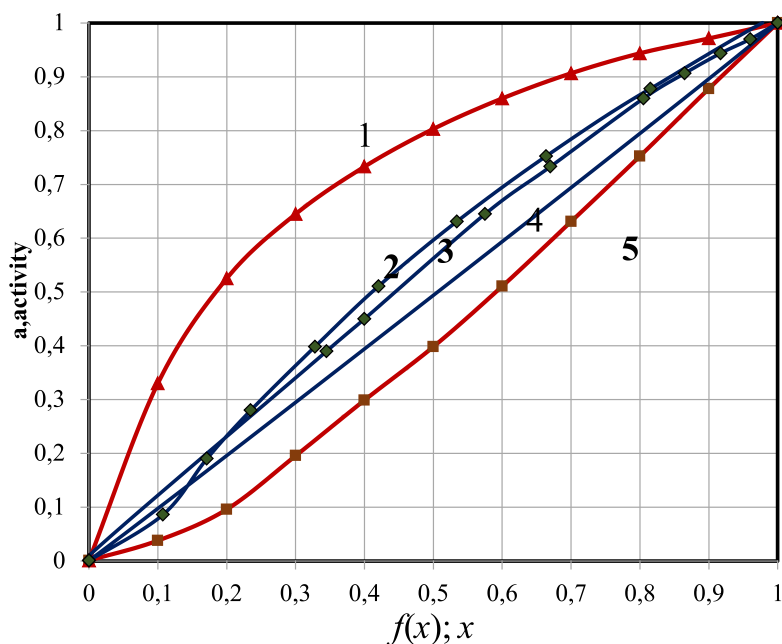


Рис. 3. Зависимость активности теллурида иттербия от состава для системы 0.5YbTe–Bi_{0.4}Te_{0.6}: 1–в виде $a-x$; 3–в виде $a-f(x)$; для системы YbTe–Bi₂Te₃: 2–в виде $a-f(x)$; 5–в виде $a-x$, линия 4 относится к идеальному раствору

Следовательно, для термодинамического моделирования фазовой диаграммы квазибинарных систем типа $AB_p - C_m B_n^q$, включая систем, нормированных к одному моль атому, следует использовать уравнений вида (1–3), модифицированных с учетом состава соединений. Для систем типа $AB - CB^q$ могут быть использованы уравнения (1–3)ⁿ с упрощением $f(x) = x$.

Список литературы

1. Мамедов А.Н. Термодинамика систем с немолекулярными соединениями: расчет и аппроксимация термодинамических функций и фазовых диаграмм. LAP. Saarbrücken. Germany, 2015. – 124 с.
2. Мамедов А.Н., Джахандаров Ш.Д., Новрузова Ф.А., Кулиева С.А. Конфигурационная составляющая свободной энергии смешения немолекулярных соединений // Химические проблемы. – 2015. – № 1. – С. 39–43.
3. Шахвердиев А.Н., Мамедов А.Н., Мехдиев И.Г., Сафаров Дж.Т., Хассел Е. Теплофизические свойства и термодинамические функции молекулярных и немолекулярных соединений и их растворов. – Баку «Элм», 2013. – 320 с.
4. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 1. – С. 3–21.
5. Mamedov A.N., Baqirov Z.B., Bakhtiyarov I.B., Curbanov T.Kh. Thermal analysis of phase equilibrium in the mutual systems Ga,In||As,Sb and Ga,La||O,S. // Termochim. Acta, 1985. – V. 93. – P. 717–720.
6. Asadov M.M., Mamedov A.N. Thermodynamic calculation of phase equilibrium in ternary mutual system with participation of mercury and ditellurium chalcogenides // Mater. Chem. Phys. – 1989. – V. 21, № 3. – P. 301–304.
7. Aliev Z.S., Rasulova K.D., Amiraslanov I.R., Tedenac J.-C., Babanly M.B. Phase diagram of the YbTe–Sb₂Te₃–Bi₂Te₃ quasi-ternary system // J.Alloys Compd., 2014. – V. 589. – P. 399–404.
8. Politano A., Caputo M., Nappini S., Bondino F., Aliev Z.S., Babanly M.B., Chulkov E.V. Exploring the surface chemical reactivity of single crystals of binary and ternary bismuth chalcogenides // J. Phys.Chem.C. – 2014. – V. 118. – P. 21517–21522.
9. Okuda T., Maegawa T.Ye M., Aliev Z.S., Amiraslanov I.R., Babanly M.B., Chulkov E.V. Experimental Evidence of Hidden Topological Surface States in PbBi₄Te₇ // Phys. Rev.Lett. – 2013. – V. 111. V.205803-5.
10. Ghamri H., Djaballah Y., Belgacem-Bouzida A. Thermodynamic modeling of the Eu–Te and Te–Yb systems // J.Alloys Compd. – 2015. – V.643. – P. 121–128.