

УДК 546.536.42

## ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОЄМНОСТІ СПОЛУК $TlSb(Bi)Se_2$ І $Tl_9Sb(Bi)Se_6$

Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Глух О.С., Цигика В.В.

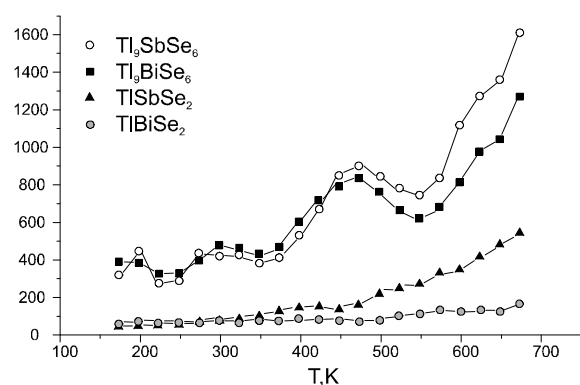
Ужгородський національний університет, 88000, Україна, м.Ужгород, вул.Підгірна 46

Вивчення взаємодії в квазіпотрійних системах  $Tl_2Se-SnSe_2-Sb_2Se_3(Bi_2Se_3)$  [1] і дослідження механізмів утворення проміжних тернарних сполук [2,3] у значній мірі залежать від наявності відомостей про теплоємність ( $C_p$ ) та термодинамічні функції  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ .

У бінарних системах, які формують зазначені квазіпотрійні, утворюється 8 стабільних тернарних сполук [4-10]:  $Tl_4SnSe_4$ ,  $Tl_2SnSe_3$  (теплоємність та механізм утворення досліджені в роботах [11-13]),  $TlSbSe_2$ ,  $TlBiSe_2$ ,  $Tl_9SbSe_6$ ,  $Tl_9BiSe_6$  (плавляться конгруентно),  $TlSb_3Se_5$ ,  $Tl_3SbSe_3$  (мають інконгруентний характер плавлення).

В літературі наведено дані про одержання, ідентифікацію, фізико-хімічні фізичні властивості, а також перспективи практичного використання сполук  $TlSb(Bi)Se_2$ ,  $Tl_9Sb(Bi)Se_6$  [14-17]. Водночас відсутні значення теплоємності та зв'язаних з нею величин  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ .

У даній роботі для зазначених сполук досліджено температурну залежність теплоємності.

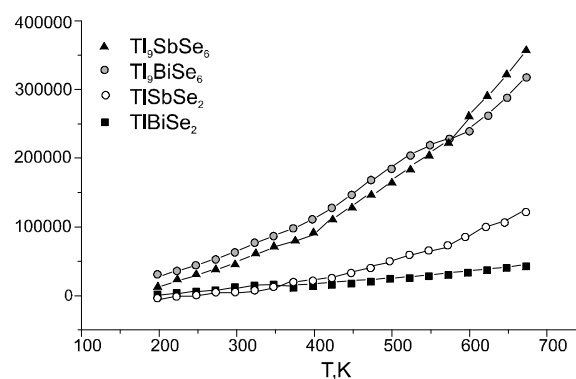


**Рис.1.** Температурна залежність  $C_p$  (Дж/моль·К) сполук  $TlSb(Bi)Se_2$  і  $Tl_9Sb(Bi)Se_6$

За одержаними результатами визначено термодинамічні функції, дано оцінку знайдених значень за емпіричними методами, проведено їх порівняльний аналіз.

Теплоємність тернарних сполук  $TlSb(Bi)Se_2$ ,  $Tl_9Sb(Bi)Se_6$  визначено за допомогою приладу ИТ-С-400. Прилад калібрували за кварцовим еталоном. Вимірювання здійснювали за стандартною методикою в інтервалі температур 173-673К. В якості зразків використовували попередньо синтезовані з бінарних селенідів тернарні сполуки, які подрібнювали в порошок і просіювали крізь каліброване сито, стандартизоване відповідно до вимог ТУ У-36.6-2210200135-001-2003, марки УКС-СЛ з діаметром отворів 0,04 мм. Порошок пресували під тиском 40 МПа, одержували циліндричні взірці діаметром 14 мм і висотою 6,5 мм.

Досліджуваний зразок поміщали всередину металічного контейнера і нагрівали. Температурні залежності зміни  $C_p$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  для сполук  $TlSb(Bi)Se_2$ ,  $Tl_9Sb(Bi)Se_6$  представлені на рис. 1-4.



**Рис.2.** Температурна залежність  $\Delta H$  (Дж/моль) сполук  $TlSb(Bi)Se_2$  і  $Tl_9Sb(Bi)Se_6$

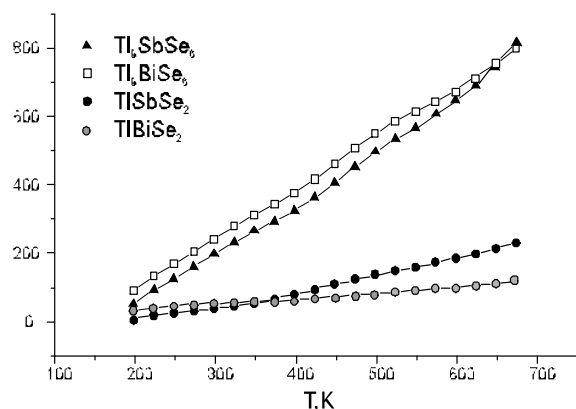


Рис.3. Температурна залежність  $\Delta S$  (Дж/моль·К) сполук  $TlSb(Bi)Se_2$  і  $Tl_9Sb(Bi)Se_6$

Одержані дані про термодинамічні властивості сполук дозволили виявити певні закономірності між їх властивостями, складом і особливостями будови. Вони дозволяють встановлювати емпіричні та напівемпіричні методи обчислення значень термодинамічних функцій. Всі відомі методи спираються на уявлення, що термічні макровластивості речовини, визначаються коливаннями атомів у кристалічній ґратці, які, в свою чергу, залежать від сил міжчастинкової взаємодії. Точні розрахунки коливань атомів для складних речовин занадто громіздкі і потребують додаткових даних [18]. Тому для практичних цілей використовують емпіричні та напівемпіричні формули. Більшість літературних методів приведено для бінарних сполук. Спроба виводу та перевірки відповідних формул для тернарних сполук наведена в роботах [18,19]. Проте ці методи обмежені і застосовуються головним чином для оксигенвмісних сполук (сіль з оксоаніоном), які розглядаються як сполуки з анізодесмічною структурою (атоми різних елементів коливаються не самостійно, аніон розглядається як окрема коливна одиниця).

Така методологія не підходить для сполук важких металів, бо складовою їх теплоємності є ангармонізм ґратки. Саме тому для оцінки теплоємності  $TlSb(Bi)Se_2$ ,  $Tl_9Sb(Bi)Se_6$  і порівняння їх з експериментальними результатами було здійснено аналіз відомих універсальних методів, які здебільшого застосовуються для бінарних сполук.

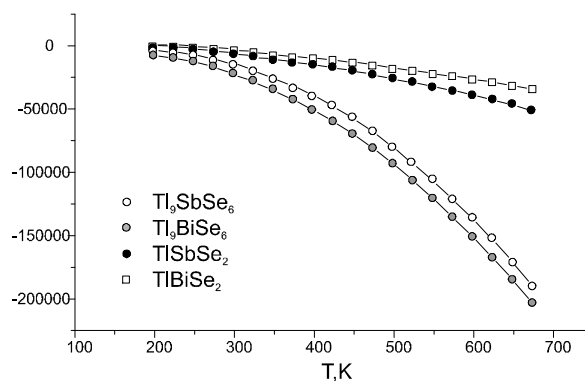


Рис.4. Температурна залежність  $\Delta G$  (Дж/моль) сполук  $TlSb(Bi)Se_2$  і  $Tl_9Sb(Bi)Se_6$

Із відомих було вибрано методи Дебая, Іванової, Кубашевського-Цагарейшвілі та Неймана-Коппа, що характеризуються незначними похибками розрахунків ( $\Delta = \pm 7\%$ ) узагальнених в [20].

Метод Дебая тісно пов'язаний з іншими. В його основі лежать квантові уявлення про коливання атомів у кристалічній ґратці твердого тіла. Вихідними даними слугують характеристичні  $Q_D$  (дебаєвські) температури елементарних компонентів, які утворюють сполуку, а також температури плавлення простих речовин і складних сполук. На першому етапі застосування цього методу використовують формулу Корефа:

$$Q_D' = Q_D \cdot (T_{nl}' / T_{nl})^{1/2} \quad (1)$$

де величини з "штрихом" відносяться до сполуки. Потім знаходять  $Q_D'/T$  і відповідне значення  $C_v$  (ізохорна теплоємність) для кожного елемента і сумують їх за правилом Неймана-Коппа:

$$C_v(A_a B_b C_c) = a \cdot C_v(A) + b \cdot C_v(B) + c \cdot C_v(C) \quad (2)$$

де  $Q_D$ ,  $T_{nl}$ ,  $Q_D'/T$ ,  $C_v(E)$  – довідникові дані.

Ізохорну теплоємність перераховують на ізобарну за допомогою напівемпіричної формули Магнуса-Ліндемана:

$$C_p = C_v + \alpha \cdot T^{1.5} \quad (3)$$

$\alpha$  – коефіцієнт, який знаходять за формулою:

$$\alpha = 6,076 \cdot m / (T_{nl})^{1.5} \quad (4)$$

остання виводиться з правила Кубашевського:

$$C_{p, \text{пл}} = 30,38 \cdot m \quad (5)$$

де  $m$  – число атомів у формульній одиниці, це правило, в свою чергу, використовують для виразу:

$$\alpha = 0,2 \cdot C_{p, \text{пл}} / (T_{\text{пл}})^{1,5} \quad (6)$$

Користуючись останніми значеннями можна вийти на формули Кубашевського-Цагарейшвілі:

$$C_{p, 298} = 138 \cdot m / T_{\text{пл}}^{1/4} \quad (7)$$

і формулу Іванової:

$$C_p = m \cdot (22,14 + 8,32 \cdot T / T_{n-\text{твор.}}) \quad (8)$$

де  $T_{n-\text{твор.}}$  – температура першого фазового перетворення.

Експериментально одержані значення термодинамічних функцій тернарних сполук  $\text{TlSb(Bi)Se}_2$ ,  $\text{Tl}_9\text{Sb(Bi)Se}_6$  наведено у таблиці 1. Їх порівняння з розрахунковими за вище наведеними методами представлено в таблиці 2.

**Таблиця 1.** Експериментальні значення зміни термодинамічних функцій сполук  $\text{TlSb(Bi)Se}_2$  і  $\text{Tl}_9\text{Sb(Bi)Se}_6$

Сполука	$C_{p, 298}$ Дж/моль·К	$\Delta H_{173-298}$ Дж/моль	$\Delta S_{173-298}$ Дж/моль·К	$-\Delta G_{173-298}$ Дж/моль
$\text{TlSbSe}_2$	81	8663	38	2661
$\text{TlBiSe}_2$	83	9563	42	2953
$\text{Tl}_9\text{SbSe}_6$	455	44975	194	14047
$\text{Tl}_9\text{BiSe}_6$	478	45999	203	14495

**Таблиця 2.** Розраховані значення теплоємностей  $C_{p, 298}$  (Дж/моль·К) за різними методами для сполук  $\text{TlSb(Bi)Se}_2$  і  $\text{Tl}_9\text{Sb(Bi)Se}_6$

Сполука	Метод Дебая		Метод Іванової	Метод Кубашевського-Цагарейшвілі	Метод Неймана-Коппа
	$\alpha$ (літ.)	$\alpha$ (роз.)			
$\text{TlSbSe}_2$	124	84	102	106	109
$\text{TlBiSe}_2$	123	78	99	99	110
$\text{Tl}_9\text{SbSe}_6$	494	461	409	425	436
$\text{Tl}_9\text{BiSe}_6$	496	471	426	417	437

Використовуючи правило Кубашевського при розрахунку  $\alpha$  за методом Дебая, який виводився на основі розрахунків цього коефіцієнта для 160 бінарних сполук ( $\Delta = \pm 7\%$ ) [20], одержали похибку визначення від 4 (для сполук  $\text{Tl}_9\text{Sb(Bi)Se}_6$ ) до близько 50% (для сполук  $\text{TlSb(Bi)Se}_2$ ). За експериментальними значеннями  $C_{p, 298}$  у формулі Магнуса-Ліндемана і вивівши середнє значення  $\alpha$  ( $324 \cdot 10^{-5}$  для типу сполук 9:1:6 та  $-69 \cdot 10^{-5}$  для типу 1:1:2), абсолютна величина похибки склала 1,3-1,5 і 3,7-6,0% для  $\text{Tl}_9\text{Sb(Bi)Se}_6$  і  $\text{TlSb(Bi)Se}_2$  відповідно. Таким чином, запропоновані значення  $\alpha$  можуть бути використані для подібних розрахунків  $C_{p, 298}$  сполук типу 9:1:6 і 1:1:2. Недоліком запропонованого удосконалення методу Дебая є недостатній емпіричний матеріал, тому існує потреба у дослідженні аналогічних сполук.

Незважаючи на вказані недоліки емпіричних методів, залежність значень від будови сполук спостерігається досить чітко.

Аналіз результатів температурної залежності теплоємності дозволив виявити наступні закономірності.

Криві  $C_p(T)$  для сполук  $\text{TlSb(Bi)Se}_2$  знаходяться на графіку значно нижче аналогічних кривих сполук  $\text{Tl}_9\text{Sb(Bi)Se}_6$ , що

свідчить про значно менші частоти коливань атомних угруповань при тепловому впливі для перших речовин порівняно з другими.

Згідно з роботою [21] зростання  $C_p$  в області високих температур пов'язане з енергією, що поглинається при виникненні дефектів кристалічної ґратки. Стрімке наростання теплоємності в цих областях пояснюється наближенням до фазового переходу (поліморфізму або плавлення), що спонукається наявністю домішок, які розупорядковують розташування основних атомів, полегшується утворення нової фази. Зокрема, це спостерігається для сполук  $TlSbSe_2$ ,  $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ . Натомість, в цих областях теплоємність  $TlBiSe_2$  зростає поступово, без різких стрибків, адже її температура плавлення суттєво перевищує відповідні показники решти сполук.

Схожість величин термодинамічних функцій в областях температури близької до стандартної для сполук  $TlSb(Bi)Se_2$  з одного боку та сполук  $Tl_9Sb(Bi)Se_6$  – з іншого не суперечать висновкам робіт Сокольського, згідно з якими, речовини однакової або спорідненої структури, мають близькі значення теплоємності. Це твердження узгоджується також з кристалоструктурними даними [22-25].

Підсумовуючи наведені результати необхідно відмітити, що в температурному інтервалі 173-673K теплоємність сполук в ряду:

$TlSbSe_2 \sim TlBiSe_2 \ll Tl_9SbSe_6 \sim Tl_9BiSe_6$   
збільшується. У цьому ж напрямку збільшуються ентальпія, ентропія та зменшується енергія Гіббса.

Одержані результати поряд з кінетичними параметрами можуть використовуватися як вихідні дані для дослідження механізму і черговості утворення тернарних сполук в системах  $Tl_2Se-Sb_2Se_3(Bi_2Se_3)$ , аналогічно до робіт [2,3].

Накопичення експериментальних даних по теплоємності тернарних селенвмісних сполук сприяє перспективі виводу нових або вдосконаленню вже існуючих емпіричних формул, які дозволяли б з мінімальною похибкою прогнозувати величини термодинамічних параметрів для ще не досліджених речовин.

## Література

1. Козьма А.А., Барчій І.С., Переш Є.Ю., Барчій О.І. Тріангуляція квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ . // Proceeding of IV International workshop "RNAOPM'2008". Lutsk, June 1-5, 2008, P.40-42.
2. d'Heurle F.M. Interface reactions with formation of a solid phase on a solid substrate: A short overview. // Mater. Sci. Forum.- 1994.- V.155-156.- P. 1-14.
3. Глух О.С., Сабов М.Ю., Барчій І.Е., Цигика В.В., Сидей В.И. Образование тройных соединений в системе  $Tl_2Se-GeSe_2$  // Неорган. материалы. -2009.- Т.45, №10.- С. 1-5.
4. Шер А.А., Один И.Н., Новоселова А.В. Исследование взаимодействия в системе Sn-Bi-Se. // Неорган. материалы. -1978. Т.14, №7. -С.1270-1276.
5. Збигли К.Р., Раевский С.Д., Диаграмма состояния системы  $Tl_2Se-Bi_2Se_3$  // Неорган. материалы. -1984. Т.20, №2. -С.211-214.
6. Бабанлы М.Б., Поповкин Б.А., Замани И.С., Гусейнова Р.Р. Фазовые равновесия в системе  $Tl-Bi-Se$ // ЖНХ, 2003, Т.48, №12, С.2091-2096.
7. Готько Н.П., Кириленко В.В., Чурбаков В.Ф., Щелоков Р.Н. Система  $Tl-Sb-Se$  // Неорган. материалы. -1986. Т.22, №9. -С.1438-1447.
8. Лазарев В.Г., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах  $A^IVB^VC^VI$ . М.: Наука, 1982. С.112-118.
9. Джафаров Я.И., Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. Системы  $Tl_2Se-Sb_2Se_3$ ,  $TlSe-TlSbSe_2$  ( $Tl_9SbSe_6$ )// ЖНХ. -1998.-Т.43, №5, С. 858-860.
10. Бабанлы М.Б., Вейсова С.М. и др. Квазитройная система  $Tl_2Se-Sb_2Se_3-Bi_2Se_3$ // ЖНХ. -2002. -Т.47, №6, С.1020-1025.
11. Глух О.С., Барчій І.С., Сабов М.Ю., Цигика В.В. Теплоємність сполук  $Tl_2Ge(Sn)Se_3$ ,  $Tl_4Ge(Sn)Se_4$  // Вісник УжНУ. Серія "Хімія". - 2007. Вип.17. -С.24-26.
12. Барчій І.Е., Глух О.С., Переш Є.Ю., Цигика В.В. Система  $Tl_4GeSe_4-Tl_2Se-Tl_4SnSe_4$  // ЖНХ.- 2005.- Т.50, №5.- С. 835-837.
13. Барчій І.С., Глух О.С., Переш Є.Ю., Цигика В.В., Сабов М.Ю. Система  $Tl_2GeSe_3-Tl_4Ge_xSn_{1-x}Se_4-Tl_2SnSe_3$  // Укр. хім. журнал.- 2006.- Т.72, №7.-С. 6-10.
14. Pearson W. В. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys. V. II. N.-Y.: Pergamon press, -1966. -1446 p.
15. Лазарев В.Б. и др. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М.: Наука, 1978. 339 с.
16. Новоселова А.В., Лазарев В.Б. и др. Физико-химические свойства полупроводников. М.: Наука, 1979. 340 с.

17. Wolfing B., Kloc S., Ramirez A., Bucher E. Thermoelectric properties of the compounds  $Tl_9-X-Q_6$  (X= antimony, bismuth; Q=selenium, tellurium) // Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Baltimore, MD, USA, 08-09/02/1999. –P.546-549.
18. Сокольский Ю.М. О расчете теплоемкости кристаллов сложных химических веществ // Неорган. материалы. –1986, –Т.22, №6, – С.1051-1053.
19. Kubaschewski O., Ühal H. An empirical estimation of the heat capacities of inorganic compounds. // High Temp.-High Pressur., –1977. –V.9. –P.361.
20. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справ. изд. М.: Металлургия, 1985. 136 с.
21. Бартеков Г.М. Теплоемкость вблизи точки плавления // ЖФХ.– 1950.– Т.24, №8.– С. 1016–1022.
22. Ман Л.И., Семилетов С.А. О структуре тонких пленок соединения  $TlBiSe_2$  // Кристаллография. –1962.– Т.7, №6.– С. 844–849.
23. Wocker K., Buck P. X-ray investigation of Thallium-Antimony-Selenide,  $TlSbSe_2$  // Mater. Res. Bull. –1980. –V.5. –P.1105-1111.
24. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Киш З.З., Лада Л.В. Фазовые равновесия в системе  $Tl-Pb-Te$  и кристаллическая структура соединений  $Tl_4B(IV)X_3$  и  $Tl_9B(V)X_6$ . // Неорган. материалы. –1988, –Т.24, №6, –С.1479-1484.
25. Wacker K. Die Kristallstrukturen von  $Tl_9SbSe_6$  und  $Tl_9SbTe_6$ . // Zeitschrift fuer Kristallographie, Supplement Issue.–1991.–V.3 – P.281.

## HEAT CAPACITY OF $TlSb(Bi)Se_2$ AND $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ COMPOUNDS

**Kozma A.A., Peresh E.Yu., Barchij I.Y., Sabov M.Yu., Glukh O.S., Tsygyka V.V.**

Heat capacity of  $TlSb(Bi)Se_2$  and  $Tl_9Sb(Bi)Se_6$  compounds have been measured in the temperature range 173-673K. Their thermodynamics potentials values have been calculated. Obtained results will be used for explanation of the formation mechanism of explored ternary phases.