



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2961>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 22.06.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.07.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

УДК 544.31:546.87'23/24

Термодинамическое исследование системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ методом ЭДС

© 2020 Г. С. Гасанова^a, А. И. Агазаде^b, Ю. А. Юсиров^a, М. Б. Бабанлы^b ✉

^aГянджинский государственный университет,
пр. Г. Алиева, 425, Гянджа AZ-2001, Азербайджан

^bИнститут катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

Аннотация

Бинарные и сложные халькогениды с тетрадимитоподобной слоистой структурой представляют большой практический интерес как топологические изоляторы, термоэлектрические и оптоэлектронные материалы. Их фундаментальные термодинамические функции в совокупности с фазовыми диаграммами важны для разработки и оптимизации методов синтеза и выращивания кристаллов.

В работе представлены результаты термодинамического исследования исходных соединений и твердых растворов системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ методом электродвижущих сил (ЭДС). Различные модификации этого метода широко применяются для исследования бинарных и сложных халькогенидов металлов. Исследования проводили измерением ЭДС концентрационных цепей типа:

(–) Bi (тв.) | ионная жидкость + Bi^{3+} | Bi в сплаве (тв.) (+)
в интервале температур 300–450 К.

В качестве правых электродов были использованы предварительно синтезированные равновесные сплавы $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x = 0; 0.6; 1.2; 1.8; 2.0; 2.4; 3.0$) с 0.5 ат. % избытком теллура. В качестве электролита использовали ионную жидкость (формиат морфолина) с добавлением BiCl_3 .

Полученные экспериментальные данные обработаны с помощью компьютерной программы «Microsoft Office Excel 2003» методом наименьших квадратов и получены линейные уравнения типа $E = a + bT$. Из полученных уравнений температурных зависимостей ЭДС рассчитаны относительные парциальные молярные функции висмута в сплавах. На основании диаграммы твердофазных равновесий системы Bi–Se–Te были определены уравнения потенциалобразующих реакций, с использованием которых вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ вышеуказанных составов. Также вычислены термодинамические функции образования твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ из исходных бинарных соединений. Полученные результаты хорошо коррелируют со структурными данными о том, что в кристаллической решетке β -фазы состава Bi_2Se_2 в расположении атомов селена и теллура наблюдается некоторая упорядоченность – атомы селена преимущественно занимают центральный слой пятислойника, а атомы теллура – два внешних слоя.

Ключевые слова: селенид висмута, теллурид висмута, твердые растворы, метод ЭДС, термодинамические свойства.

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания) и частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

Для цитирования: Гасанова Г. С., Агазаде А. И., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ методом ЭДС. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3): 310–319. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2961>

✉ Бабанлы Магомед Баба оглы, e-mail: babanlymb@gmail.com



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Соединения Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , а также твердые растворы и композиты на их основе представляют большой интерес как термоэлектрические и оптоэлектронные материалы [1–6]. Относительно недавние исследования показали, что они также являются топологическим изоляторами и чрезвычайно перспективны для применения в спинтронике, квантовых компьютерах и других областях высоких технологий [7–12]. Введение в кристаллическую структуру этих соединений магнитных элементов привело к получению магнитных топологических изоляторов [13–16].

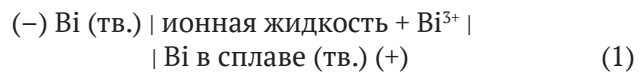
Термодинамические функции соединений и фаз переменного являются их фундаментальными характеристиками и в совокупности с фазовыми диаграммами составляют основы синтеза и выращивания кристаллов [17, 18]. Анализ имеющейся литературы показывает, что термодинамические свойства Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 изучены в ряде работ различными методами [19–23]. Экспериментальные исследования термодинамических свойств твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$ проведены [23] методом электродвижущих сил (ЭДС) в температурном интервале 670–840 К. Анализ показал, что в указанном температурном интервале сплавы $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Te}$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}+\text{Te}$, использованные в качестве электродов в концентрационных цепях, содержат жидкий раствор на основе Te. Состав этой жидкой фазы согласно фазовым диаграммам систем Bi–Te и Bi–Se–Te меняется с температурой, что должно привести к искажению значений ЭДС, особенно их температурного коэффициента [24].

Целью данной работы является термодинамическое исследование исходных соединений и твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ методом ЭДС.

Различные модификации метода ЭДС широко применяются для исследования бинарных и сложных халькогенидов металлов [25–33]. В высокотемпературных исследованиях в качестве электролита используются, как правило, эвтектические расплавы солей щелочных металлов. При исследовании твердых халькогенидов металлов целесообразно проведение измерений при температурах ниже солидуса. Для этой цели наиболее подходящими электролитами оказались глицериновые растворы солей щелочных металлов, впервые использованные в [34] при изучении амальгамных систем. В недавних наших исследованиях [35, 36] в качестве жидкого электролита была успешно апробирована ионная жидкость.

2. Экспериментальная часть

Для исследования термодинамических свойств системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ методом ЭДС были составлены концентрационные цепи типа



и измерены их ЭДС в интервале температур 300–450 К.

В качестве левого электрода был использован элементарный висмут, а в качестве правых электродов – равновесные сплавы $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x = 0; 0.6; 1.2; 1.8; 2.0; 2.4; 3.0$) с 0.5 ат. % избытком теллура.

Сплавы – правые электроды, были синтезированы сплавлением предварительно синтезированных и идентифицированных соединений Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и избытка теллура в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при 1000 К с последующим отжигом при 750 К (500 ч) и 400 К (20 ч). Фазовый состав полученных сплавов был подтвержден методом РФА.

В качестве электролита использовали ионную жидкость (формиат морфолина) с добавлением BiCl_3 . Морфолин, муравьиная кислота и безводный BiCl_3 , закупленные у Alfa Aesar, использовались для получения ионной жидкости. Ионную жидкость получали в соответствии с методикой, приведенной в [37]. Сборка электрохимических цепей типа (1) и методика измерений ЭДС подробно описаны в [27, 36].

Первые равновесные значения ЭДС были получены после выдерживания электрохимической ячейки при ~ 350 К в течение 40–60 ч, последующие – через каждые 3–4 часа после установления определенной температуры. Равновесными считали те значения ЭДС, которые не отличались друг от друга при неоднократном измерении при данной температуре более, чем на 0.2 мВ, независимо от направления изменения температуры.

3. Результаты и их обсуждение

В результате измерений показано, что для каждого исследуемого образца значение ЭДС линейно меняется с температурой (рис. 1), а концентрационная зависимость ЭДС в исследуемой системе является монотонной функцией состава. Это подтверждает фазовую диаграмму системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Bi}_2\text{Te}_3$, согласно которой она характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов [38].

Полученные экспериментальные данные обработаны с помощью компьютерной программы

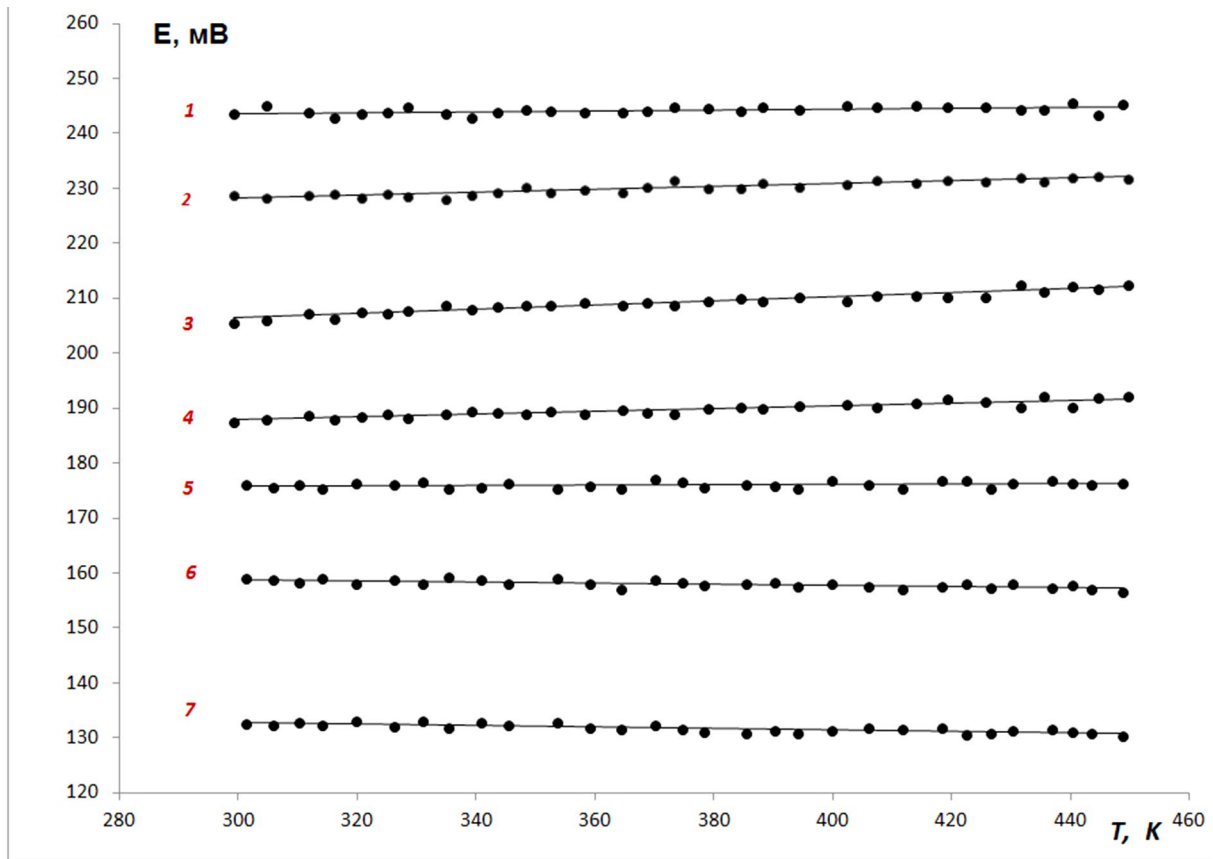


Рис. 1. Температурные зависимости ЭДС для сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. 1 – Bi_2Se_3 ; 2 – $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$; 3 – $\text{Bi}_2\text{Se}_{1.8}\text{Te}_{1.2}$; 4 – $\text{Bi}_2\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$; 5 – Bi_2SeTe_2 ; 6 – $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{2.4}$; 7 – Bi_2Te_3

«Microsoft Office Excel 2003» методом наименьших квадратов, и получены линейные уравнения типа $E = a + bT$. Ход расчетов для образца $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$ приведен в табл. 1. Линейные уравнения, полученные в ходе расчетов, приведены в табл. 2 в рекомендованном современной литературе виде [26, 27]:

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

В уравнении (2) a и b – коэффициенты, n – это число пар значений E и T ; \bar{T} – средняя температура, К; t – критерий Стьюдента, δ_E^2 и δ_b^2 – дисперсии отдельных значений ЭДС и постоянной b . Учитывая, что количество экспериментальных точек $n = 30$, то при доверительном уровне 95 %, критерий Стьюдента в данном случае $t \leq 2$ [26].

Из полученных уравнений (табл. 2) по известным соотношениям [26]:

$$\overline{\Delta G_{\text{Bi}}} = -zFE, \quad (3)$$

$$\overline{\Delta S_{\text{Bi}}} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = zFb, \quad (4)$$

$$\overline{\Delta H_{\text{Bi}}} = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] = -zFa \quad (5)$$

рассчитаны парциальные молярные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия висмута в сплавах (табл. 3).

Как видно из рис. 2, эти парциальные молярные функции непрерывно меняются с составом, что подтверждает образование в системе непрерывного ряда твердых растворов.

Для расчета интегральных термодинамических функций твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$ нами с использованием литературных данных [38, 39] построена диаграмма твердофазных равновесий системы Bi-Te в области составов $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te-Se}$ (рис. 3). Согласно [38], сплавы граничных систем Bi-Te и Bi-Te в области составов < 40 ат. % Bi состоят из двухфазных смесей $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$. Другая граничная система Se-Te [39], также как и $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов. Поэтому на диаграмме твердофазных равновесий в области составов $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te-Se}$ в коннодной связи находятся α - и

Таблица 1. Экспериментальные значения пар T_i и E_i и данные, связанные с расчетами для образца состава $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$

T_i, K	$E_i, \text{мВ}$	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	\bar{E}	$E_i - \bar{E}$	$(E_i - \bar{E})^2$
299.3	228.63	-74.26	-16978.83	5515.04	228.13	0.50	0.25
304.8	228.12	-68.76	-15686.29	4728.40	228.27	-0.15	0.02
311.7	228.71	-61.86	-14148.76	3827.07	228.45	0.26	0.07
316.2	228.95	-57.36	-13133.34	3290.55	228.57	0.38	0.14
320.6	228.23	-52.96	-12087.82	2805.11	228.69	-0.46	0.21
325.1	229.02	-48.46	-11099.07	2348.69	228.81	0.21	0.05
328.6	228.56	-44.96	-10276.82	2021.70	228.90	-0.34	0.11
334.8	228.11	-38.76	-8842.30	1502.60	229.06	-0.95	0.90
339.2	228.86	-34.36	-7864.39	1180.84	229.18	-0.32	0.10
343.5	229.17	-30.06	-6889.61	903.80	229.29	-0.12	0.01
348.4	230.13	-25.16	-5790.84	633.19	229.42	0.71	0.51
352.5	229.14	-21.06	-4826.45	443.66	229.53	-0.39	0.15
358.2	229.78	-15.36	-3530.19	236.03	229.68	0.10	0.01
364.7	229.22	-8.86	-2031.65	78.56	229.85	-0.63	0.39
368.8	230.23	-4.76	-1096.66	22.69	229.96	0.27	0.07
373.4	231.42	-0.16	-37.80	0.03	230.08	1.34	1.80
379.1	230.08	5.54	1273.88	30.65	230.23	-0.15	0.02
384.6	229.86	11.04	2536.89	121.81	230.37	-0.51	0.26
388.2	230.98	14.64	3380.78	214.23	230.47	0.51	0.26
394.3	230.13	20.74	4772.13	430.01	230.63	-0.50	0.25
402.4	230.82	28.84	6656.08	831.55	230.84	-0.02	0.00
407.5	231.47	33.94	7855.32	1151.70	230.98	0.49	0.24
414.1	230.86	40.54	9358.29	1643.22	231.15	-0.29	0.08
419.2	231.58	45.64	10568.54	2082.71	231.28	0.30	0.09
425.8	231.12	52.24	12072.94	2728.67	231.46	-0.34	0.11
431.6	232.07	58.04	13468.57	3368.25	231.61	0.46	0.21
435.5	231.32	61.94	14327.19	3836.15	231.71	-0.39	0.15
440.3	231.83	66.74	15471.56	4453.78	231.84	-0.01	0.00
444.7	232.27	71.14	16522.91	5060.43	231.96	0.31	0.10
449.8	231.78	76.24	17670.13	5812.03	232.09	-0.31	0.10
$\bar{T} = 373.56$	$\bar{E} = 230.08$						

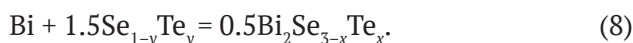
β -твердые растворы. Причем в двухфазной области $\alpha+\beta$ -направления коннод будут совпадать с лучевыми линиями от висмутовой вершины концентрационного треугольника.

С другой стороны, согласно имеющимся данным [40], теплота смешения α -твердых растворов системы Se–Te с точностью ± 1 кДж равна нулю, т. е. эти твердые растворы близки к идеальному. Поэтому энтропия и свободная энергия Гиббса смешения α -фазы могут быть вычислены по соотношениям:

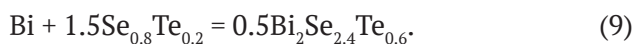
$$\Delta S_{\text{mix}} = -RT[\ln x + (1-x)\ln(1-x)], \quad (6)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT[\ln x + (1-x)\ln(1-x)]. \quad (7)$$

С учетом лучевого характера коннод в двухфазной области $\alpha+\beta$ (рис. 3) потенциалобразующая реакция для любого заданного состава β -фазы должна иметь вид:



В нашем случае $y = 0.2, 0.4, 0.6, 0.67, 0.8$. Для конкретных составов, например, $x = 0.6, y = 0.2$ эта реакция имеет вид



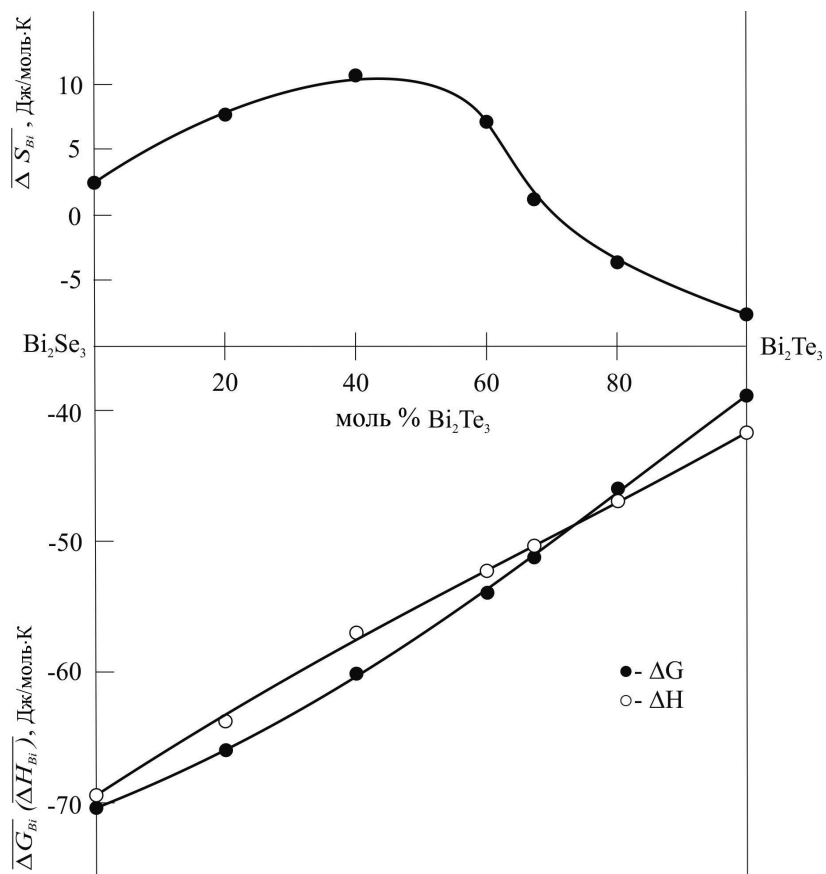


Рис. 2. Зависимости парциальных молярных функций висмута от состава системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ при 298 К

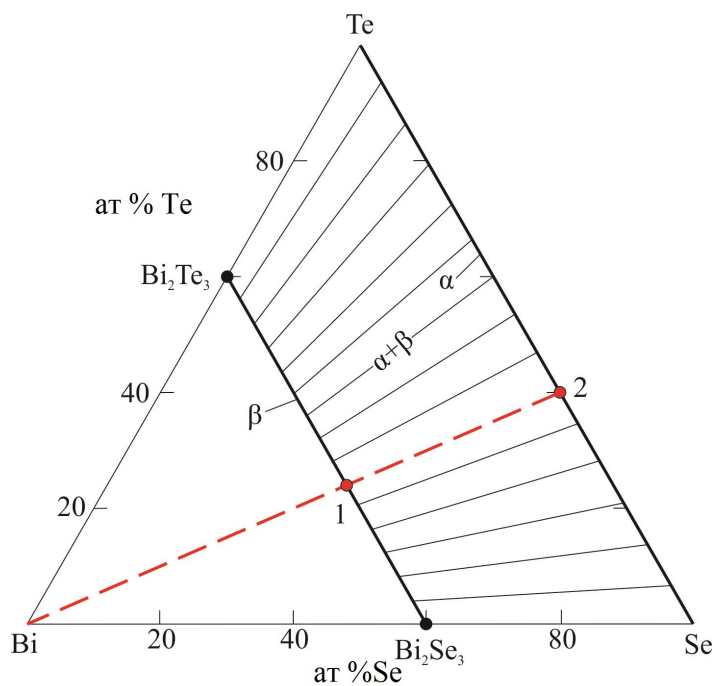


Рис. 3 Диаграмма твердофазных равновесий системы Bi-Se-Te в области составов $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te-Se}$

Таблица 2. Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для некоторых сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ в интервале температур 300–450 К

Фаза	$E, \text{ мВ} = a + bT \pm t \cdot \delta_E(T)$
Bi_2Se_3	$241.08 + 0.0082T \pm 2 \left[\frac{0.33}{30} + 5.4 \cdot 10^{-6} (T - 373.53)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$	$220.24 + 0.0263T \pm 2 \left[\frac{0.22}{30} + 3.6 \cdot 10^{-6} (T - 373.56)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.8}\text{Te}_{1.2}$	$195.02 + 0.0379T \pm 2 \left[\frac{0.27}{30} + 4.4 \cdot 10^{-6} (T - 373.56)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$	$180.17 + 0.0256T \pm 2 \left[\frac{0.22}{30} + 3.7 \cdot 10^{-6} (T - 373.56)^2 \right]^{1/2}$
Bi_2SeTe_2	$175.56 + 0.0018T \pm 2 \left[\frac{0.2}{30} + 3.2 \cdot 10^{-6} (T - 376.17)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Bi}_2\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{2.4}$	$162.40 - 0.0117T \pm 2 \left[\frac{0.21}{30} + 3.3 \cdot 10^{-6} (T - 376.17)^2 \right]^{1/2}$
Bi_2Te_3	$136.73 - 0.0133T \pm 2 \left[\frac{0.21}{30} + 3.4 \cdot 10^{-6} (T - 376.17)^2 \right]^{1/2}$

Таблица 3. Парциальные молярные функции висмута в сплавах системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, $T = 298 \text{ К}$

Фаза	$-\Delta \bar{G}_{\text{Bi}}, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Bi}}, \text{ кДж/моль}$	$\Delta \bar{S}_{\text{Bi}}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
Bi_2Se_3	70.50 ± 0.08	69.78 ± 0.33	2.41 ± 0.87
$\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$	66.03 ± 0.07	63.75 ± 0.28	7.62 ± 0.74
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.8}\text{Te}_{1.2}$	59.73 ± 0.07	56.45 ± 0.30	10.98 ± 0.81
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$	54.36 ± 0.07	52.15 ± 0.28	7.40 ± 0.74
Bi_2SeTe_2	50.97 ± 0.06	50.82 ± 0.26	0.52 ± 0.69
$\text{Bi}_2\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{2.4}$	46.00 ± 0.06	47.01 ± 0.27	-3.38 ± 0.69
Bi_2Te_3	38.86 ± 0.06	41.50 ± 0.26	-7.71 ± 0.70

Согласно реакции (9), для β -фазы состава $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$ стандартная свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования, а также стандартная энтропия могут быть вычислены по соотношению:

$$\Delta_f G^0 (\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}) = 2\Delta \bar{G}_{\text{Bi}} + 3\Delta G_{\text{mix}} (\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}), \quad (10)$$

$$\Delta_f H^0 (\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}) = 2\Delta \bar{H}_{\text{Bi}}, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f S^0 (\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}) = \\ = 2\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} + 2S_{\text{Bi}}^0 + 3\Delta S_{\text{mix}} (\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}), \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} S^0 (\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}) = 2\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} + 2S_{\text{Bi}}^0 + \\ + 3\Delta S_{\text{mix}} (\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}) + 2.4S^0 (\text{Se}) + 0.6S^0 (\text{Te}). \end{aligned} \quad (13)$$

Результаты расчетов для исходных соединений и твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, для исходных соединений наши данные хорошо согласуются с результатами [41, 43], выполненными методом ЭДС и рекомендованными в современных руководствах [19–22]. Результаты [42] для обоих соединений несколько завышены. Следует также отметить, что данные [23] для Bi_2Se_3 находятся в хорошем согласии с нашими данными, а для Bi_2Te_3 они несколько завышены.

Комбинированием стандартных термодинамических функций образования β -фазы различных составов с соответствующими данными

Таблица 4. Стандартные интегральные термодинамические функции фаз системы Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3

Фаза	$-\Delta_f G^\circ$ (298K), кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ$ (298K), кДж/моль	S_e (298K), Дж/(моль·К)	источник
Bi_2Se_3	$141.0 \pm 0,2$	$139.6 \pm 0,7$	245.1 ± 4.3	Данная работа
	141.1 ± 1.1	142.5 ± 2.0		[41]
	143.6 ± 0.4	145.0 ± 4.0		[23]
	151.6 ± 2.0	153.5 ± 6.5		[42]
		140.2 ± 3.0	240 ± 8	[19–22]
$\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$	135.8 ± 0.2	127.5 ± 0.6	272.0 ± 3.0	Данная работа
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.8}\text{Te}_{1.2}$	124.5 ± 0.2	112.9 ± 0.6	287.6 ± 3.3	Данная работа
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$	113.7 ± 0.2	104.3 ± 0.6	284.6 ± 3.2	Данная работа
Bi_2SeTe_2	106.0 ± 0.2	101.6 ± 0.6	269.0 ± 3.0	Данная работа
$\text{Bi}_2\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{2.4}$	95.7 ± 0.2	94.0 ± 0.6	263.2 ± 3.1	Данная работа
Bi_2Te_3	76.9 ± 0.2	79.2 ± 0.6	254.2 ± 3.0	Данная работа
	77.9 ± 0.6	80.0 ± 4.4		[43]
	82.8	87.0		[42]
	89.5 ± 0.9	99.5 ± 9.5		[23]
	77.3 ± 1.7	78.4 ± 2.1	261.0 ± 8.4	[20, 22]
	75.3 ± 1.7	78.6 ± 0.2	251.0 ± 8.4	[21]

для исходных бинарных соединений нами рассчитаны свободная энергия Гиббса образования и теплота образования β -твердых растворов из бинарных соединений, т. е. термодинамические функции смешения Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 (табл. 5).

Таблица 5. Термодинамические функции смешения твердых растворов $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{1-y}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_y$ при 298 К

y	$-\Delta G_{\text{mix}}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{mix}}^\circ$, кДж/моль
0.2	7.6 ± 0.4	-3.1 ± 1.2
0.4	9.6 ± 0.4	-2.6 ± 1.2
0.6	11.2 ± 0.4	0.9 ± 1.2
0.667	8.8 ± 0.4	2.3 ± 1.2
0.8	6.3 ± 0.4	1.7 ± 1.2

Очевидно, что данные, приведенные в табл. 5, характеризуют замещение атомов селена атомами теллура в кристаллической решетке $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ в расчете на 3 моль халькогена. Поэтому для 1 моль раствора эти величины следует разделить на 3. На рис. 4. представлены графики зависимостей полученных таким путем значений теплоты и свободной энергии Гиббса смешения от состава. Как видно, значения энтальпии смешения по абсолютной величине не превышают 1 кДж/моль. При этом наблюдается изменение знака этой функции от положительного к отрицательному в области составов > 0.6 . Анало-

гичное изменение знака наблюдается также для парциальной энтропии висмута (рис. 2). Это, а также тот факт, что наиболее глубокие отрицательные значения $\Delta G_{\text{mix}}^\circ$ смешения наблюдаются для β -фазы с составами $x = 0.6–0.7$ показывает на то, что в твердых растворах указанных составов происходит структурное упорядочение. Это хорошо коррелирует со структурными данными [38] о том, что в кристаллической решетке β -фазы состава Bi_2SeTe_2 в расположении атомов селена и теллура наблюдается некоторая упорядоченность – атомы селена преимущественно занимают центральный слой пятислойника, а атомы теллура – два внешних слоя.

Сопоставление данных табл. 4 и 5 с результатами работы [23] показывает на их общее соответствие. Более детальный анализ данных [23] затруднено, так как при этом в температурном интервале измерений ЭДС (670–840 К) неизбежно изменение состава жидкости в электрод сплавах $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$ (L) и $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x} + \text{Te}$ (L) вдоль ликвидуса. Это приводит к тому, что температурный коэффициент ЭДС отражает не только парциальную энтропию висмута, но и изменение состава расплава [24].

4. Выводы

Система Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 изучена измерением ЭДС концентрационных относительно висму-

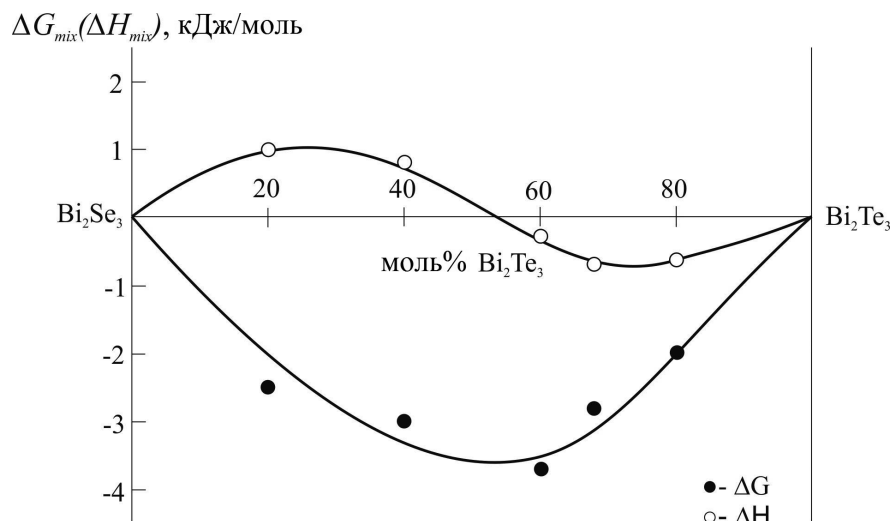


Рис. 4. Концентрационные зависимости термодинамических функций смешения Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 при образовании твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ в расчете на 1 моль халькогена

тогового электрода цепей в интервале температур 300–450 К. Из полученных экспериментальных данных рассчитаны парциальные термодинамические функции висмута в сплавах. На основании диаграммы твердофазных равновесий системы Bi–Se–Te в области составов Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 –Te–Se определены потенциалобразующие реакции, с помощью которых вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$. Комбинированием этих данных рассчитаны термодинамические функции смешения бинарных соединений при образовании этих твердых растворов. На основании анализа этих функций сделан вывод об упорядоченном расположении атомов селена и теллура в кристаллической решетке твердых растворов состава $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$.

Благодарности

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания) и частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Rowe D. M. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2006. 1008 p.
2. Шевельков А. В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. *Успехи химии*. 2008;77(1): 3–21. DOI: <https://doi.org/10.1070/rc2008v077n01abeh003746>
3. Adam A. M., Lilov E., Ibrahim E. M. M., Petkov P., Panina L. V., Darwish M. A. Correlation of structural and optical properties in as-prepared and annealed Bi_2Se_3 thin films. *Journal of Materials Processing Technology*. 2019;264: 76–83. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.09.005>
4. Wang Q., Wu X., Wu L., Xiang Y. Broadband nonlinear optical response in Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 heterostructure and its application in all-optical switching. *AIP Advances* 9. 2019; 025022. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5082725>
5. Hosokawa Y., Wada K., Tanaka M., Tomita K., Takashiri M. Thermal annealing effect on structural and thermoelectric properties of hexagonal Bi_2Te_3 nanoplate thin films by drop-casting technique. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2017;57(2S2): 02CC02. DOI: <https://doi.org/10.7567/jjap.57.02cc02>
6. Adam A. M., Elshafaie A., Abd El-Moez A. M., Petkov P., Ibrahim E. M. M. Thermoelectric properties of Te doped bulk Bi_2Se_3 system. *Materials Research Express*. 2018;5(3): 035514. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab5e8>
7. Flammini R., Colonna S., Hogan C., Mahatha S., Papagno M., Barla A., Sheverdyeva P., Moras P., Aliev Z., Babanly M. B., Chulkov E. V., Carbone C., Ronci F. Evidence of β -antimonene at the Sb/ Bi_2Se_3 interface. *Nanotechnology*. 2018;29(6): 065704. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaa2c4>

8. Hogan C., Holtgrewe K., Ronci F., Colonna S., Sanna S., Moras P., Sheverdyayeva P. M., Mahatha S., Papagno M., Aliev Z. S., Babanly M. B., Chulkov E. V., Carbone C., Flammini R. Temperature driven phase transition at the antimonene/ Bi_2Se_3 van der Waals heterostructure. *ACS Nano*. 2019;13(9): 10481–10489. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04377>
9. Otrokov M. M., Ernst A., Mohseni K., Fulara H., Roy S., Castro G. R., Rubio-Zuazo J., Ryabishchenkova A. G., Kokh K. A., Tereshchenko O. E., Aliev Z. S., Babanly M. B., Chulkov E. V., Meyerheim H. L., Parkin S. S. P. Geometric and electronic structure of the Cs-doped Bi_2Se_3 (0001) surface. *Phys. Rev. B*. 2017;95(20): 205429. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.95.205429>
10. Lamuta C., Cupolillo A., Politano A., Aliev Z. S., Babanly M. B., Chulkov E. V., Pagnotta L. Indentation fracture toughness of a single-crystal Bi_2Te_3 topological insulator. *Nano Research*. 2016;9(4): 1032–1042. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-016-0995-z>
11. Viti L., Coquillat D., Politano A., Kokh K. A., Aliev Z. S., Babanly M. B., Tereshchenko O. E., Knap W., Chulkov E. V., Vitiello M. S. Plasma-wave terahertz detection mediated by topological insulators surface states. *Nano Letters*. 2016;16(1): 80–87. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02901>
12. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevel'kov A. V., Amiraslanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017;62(13): 1703–1729. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
13. Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., et al. Prediction and observation of the antiferromagnetic topological insulator. *Nature*. 2019;576(7787): 416–422. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
14. Shanna Z., Gang S., Peng Z., Dechao M., Genhao L., Xiaofang Z., Yalin L., Yongqing L., Lan C., Kehui W. Growth and transport properties of topological insulator Bi_2Se_3 thin film on a ferromagnetic insulating substrate. *Chinese Physics B*. 2017;27(7). DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/7/076801>
15. Walsh L. A., Smyth C. M., Barton A. T., Qingxiao W., Zifan C., Ruoyu Y., Jiyoung K., Moon J. K., Wallace R. M., Hinkle C. L. Interface chemistry of contact metals and ferromagnets on the topological insulator Bi_2Se_3 . *J. Phys. Chem. C*. 2017;121(42): 23551–23563. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08480>
16. Liguoz Z., Dapeng Z., Yunyi Z., Yonghao Y., Gaoyuan J., Menghan L., Ding Z., Ke H., Xucun M., Qikun X. Ferromagnetism in vanadium-doped Bi_2Se_3 topological insulator films. *APL Materials*. 2017;5(7): 076106. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4990548>
17. Воронин Г. Ф., Герасимо Ю. И. Роль химической термодинамики в развитии полупроводникового материаловедения. *Термодинамика и полупроводниковое материаловедение*. М.: МИЭТ; 1980. с. 3–10. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01001069961>
18. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Taghiyev D. B., Yusibov Y. A. Some issues of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenid systems by the EMF method. *Russian J. Inorg. Chem.* 2019;64(13): 1649–1671. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
19. Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. Third Edition. Weinheim: Wiley-VCH; 1995. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527619825>
20. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spenser P. J. *Materials Thermochemistry*. New York: Pergamon Press; 1993. 350 p.
21. База данных термических констант веществ. Электронная версия под ред. В. С. Юнгмана. 2006. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>
22. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. *Химическая термодинамика в цветной металлургии. Справочник. т.6*. М.: Металлургия; 1974. 312 с.
23. Sidorko V. R., Goncharuk L. V., Antonenko R. V. Thermodynamic properties of bismuth sesquiselenide and sesquitelluride and their solid solutions. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2008;47: 234–241. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-008-9009-3>
24. Воронин Г. Ф. Парциальные термодинамические функции гетерогенных смесей и их применение в термодинамике сплавов. / В кн.: *Современные проблемы физической химии. т. 9*. М.: изд. МГУ; 1976. 29–48 с.
25. Вагнер К. *Термодинамика сплавов*. М.: Металлургиздат; 1957. 179 с.
26. Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценко И. Б. *Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем ИЦК*. М.: Академкнига; 2003. 334 с
27. Бабанлы М. Б., Юсубов Ю. А. *Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем*. Баку: ЭЛМ; 2011. 306 с.
28. Vassiliev V., Gong W. Electrochemical cells with the liquid electrolyte in the study of semiconductor, metallic and oxide systems. In: *Electrochemical cells – new advances in fundamental researches and applications*. Shao Y. Rijeka (ed.) IntechOpen; 2012. pp. 71–102. DOI: <https://doi.org/10.5772/39007>
29. Babanly D. M., Veliyeva G. M., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Thermodynamic functions of arsenic selenides. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017;91(7): 170–1173. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024417070044>
30. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Jafarli F. Y., Amiraslanov I. R., Shevelkov A. V., Babanly M. B. The phase equilibria in the Bi–S–I ternary system and

thermodynamic properties of the Bi₂Se₃ and Bi_{1-x}S_{2x}I₃ ternary compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;610: 522–528. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.015>

31. Jafarov Y. I., Ismaylova S. A., Aliev Z. S., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Experimental study of the phase diagram and thermodynamic properties of the Tl-Sb-S system. *Calphad*. 2016;55: 231–237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.09.007>

32. Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Gasanly T. M., Tagiev D. B., Babanly M. B. Thermodynamic properties of Tl₂GdTe₆ and TlGdTe₂. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018;92(11): 2111–2117. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036024418110158>

33. Moroz M. V., Prokhorenko M. V., Prokhorenko S. V., Yatskov M. V., Reshetnyak O. V. Thermodynamic properties of AgIn₂Te₃I and AgIn₂Te₃Br, determined by the EMF method. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018;92(1): 19–23. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036024418010168>

34. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш. Термодинамические свойства жидких сплавов олово–ртуть. *Ж. Неорганической химии*, 1963;8(11): 2556–2562.

35. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Thermodynamic study of antimony chalcogenides by EMF method with an ionic liquid. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;133(2): 1115–1120. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6812-4>

36. Imamaliyeva S. Z., Musayeva S. S., Babanly D. M., Jafarov Y. I., Tagiyev D. B., Babanly M. B. Determination of the thermodynamic functions of bismuth chalcogenides by EMF method with morpholinium formate as electrolyte. *Thermochimica Acta*. 2019;679: 178319. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>

37. Brigouleix C., Anouti M., Jacquemin J., Cailion-Caravanier M., Galiano H., Lemordant D. Physicochemical characterization of morpholinium cation based protic ionic liquids used as electrolytes. *J. Phys. Chem. B*. 2010;114(5): 1757–1766. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp906917v>

38. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. М.: Наука; 1975. 220 с.

39. Chizhevskaya S. N., Shelimova L. E. Se–Te phase diagram and structures of amorphous and crystalline Se_{1-x}Te_x alloys: critical review. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997;42(5): 827–837.

40. Ghosh G., Lukas H. L., Delaey L. A thermodynamic assessment of the Se–Te system. *Calphad*. 1988;12(3): 295–299. DOI: [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(88\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0364-5916(88)90010-7)

41. Васильев В. П., Сомов А. П., Никольская А. В., Герасимов Я. И. Исследование термодинамических свойства селенида висмута методом ЭДС. *Ж. Физ. химии*. 1968; 42(3): 675–678.

42. Мелех Б. Т., Семенович С. А. Термодинамические свойства теллурида и селенида трехвалентного висмута. *Изв. АН СССР. Неорганич. матер.* 1968;4(8): 1346–1348.

43. Герасимов Я. И. и Никольская А. В. Термодинамические свойства теллурида висмута (Bi₂Te₃) и теллурида сурьмы (Sb₂Te₃). В кн.: *Металлургия и физика полупроводников*. М.: 1961. с. 30–33.

Информация об авторах

Гасанова Гюнель Самир, диссертант, н. с., Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан; e-mail: gzeynalova1989@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5610-7363>.

Агазаде Айтен Исмет, диссертант, м. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: aytenagazade94@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6072-1075>.

Юсубов Юсиф Амиралы, д. х. н., ректор, Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан; e-mail: yusifyusibov1951@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9172-3508>.

Бабанлы Магомед Баба, д. х. н., зам. директора по научной работе, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: babanlymb@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>.

Все авторы прочли и одобрили окончательный вариант рукописи.