

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ FeSe – SnSe

**Е.Р. АЛИЕВА, З.И. СУЛЕЙМАНОВ, И. Я. АЛИЕВ, А.А. МАГЕРРАМОВ,
С.О. ИСКЕНДЕРОВ, Э.М. ИСЛАМЗАДЕ, А.С. АББАСОВ**

AMEA Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева

FeSe – SnSe sisteminin elektrik hərəkət qüvvəsi metodu ilə 300-420 K termodinamik tədqiqi aparılıb. FeSnSe₂ əmələ gəlmə Gibbs enerjisi, entalpiyası, entropiyası, atomizasiya enerjisi hesablanmışdır.

В интервале 300-420 K методом э.д.с. проведено термодинамическое исследование системы FeSe – SnSe. Определены энергия Гиббса, энтальпия, энтропия образования, а также величины атомизации FeSnSe₂.

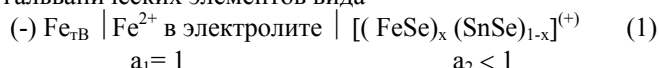
The temperature (310-420 K) of FeSe – SnSe systems have been investigated. On the basis of the received results designed Gibbs energy, enthalpy, entropy and enthalpy atomization of FeSnSe₂.

В интервале 300 – 420 K методом э.д.с. исследованы термодинамические свойства соединения FeSnSe₂.

Анализ и систематизация обширного материала по свойствам халькогенидов олова, в том числе и селенидов олова, приведены в монографии [1]. Интенсивность исследований свойств халькогенидов олова связана с перспективностью материалов на их основе в технике, применяемых в микроэлектронике, радиотехнике, энергетике. В этой связи важным и необходимым представляется изучение термодинамики образования указанных халькогенидов. Термодинамические константы, помимо самостоятельной ценности, важны для определения стабильности, устойчивости фаз, а также в решении технологических вопросов.

Ранее нами было исследовано фазовое равновесие в системе FeSe – SnSe [2], где было обнаружено тройное соединение состава FeSnSe₂, образовавшегося по перитектической реакции. Целью настоящей работы являлось исследование термодинамических функций образования соединения FeSnSe₂ методом э.д.с. [3].

В интервале 300 – 420 K измерялась э.д.с. концентрационных относительно электродов гальванических элементов вида



где: a_1 – активность чистого железа; a_2 – активность железа в расплаве; x – мольная доля FeSe в сплавах.

В качестве электролита был применен глицириновый раствор хлоридов железа (0,1г) и калия (4г).

Сплавы различного валового состава синтезировались из бинарных селенидов железа и олова в откаченных кварцевых ампулах при температуре 1150 – 1200 K и последующим длительным отжигом. Используемые для синтеза вещества имели чистоту : олова – 99,999%, селен- 99,9999% и железа – 99,98%.

Исследование распадалось на изучение э.д.с. сплавов в пределах отдельных фазовых полей. Диаграмма состояния системы FeSe – SnSe характеризуется следующими гетерогенными областями: FeSe- FeSnSe₂ и FeSnSe₂- SnSe.

Экспериментальные значения э.д.с. для гетерогенной области FeSe- FeSnSe₂ и FeSnSe₂- SnSe были совместно обработаны методом наименьших квадратов [4]. Полученное уравнение зависимости э.д.с. от температуры имеет вид:

$$E = (0,2634 - 0,084 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ В}$$

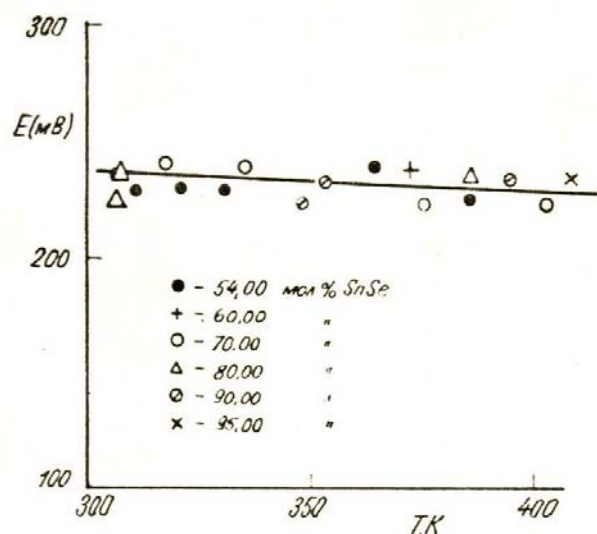


Рис.1 Температурная зависимость э.д.с. сплавов системы FeSe-SnSe

Постоянство величины э.д.с. при $T = \text{const}$, воспроизводимость ее значений при цикле нагрев-охлаждение указывают на обратимость работы гальванического элемента. Величина э.д.с. и ее температурная зависимость (рис.1) позволили рассчитывать свободную энергию Гиббса - ΔG^0 , энтальпию - ΔH^0 , энтропию - ΔS^0 образования соединения FeSnSe₂ из FeSe и SnSe по соотношениям:

$$\Delta G_m^0 = -zFE$$

$$\Delta S_m^0 = zF(dE/dT)_p$$

$$\Delta H_m^0 = -zF[E - T(dE/dT)_p]$$

где: z – заряд иона Fe; E = э.д.с. элемента ; F - число Фарадея.

Полученные стандартные значения термодинамических величин приведены ниже:

$$\Delta G_{298}^0 = - 45,93 \pm 0,58 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0 = - 50,78 \pm 6,84 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{298}^0 = - 16,17 \pm 2,79 \text{ Дж/моль}.$$

Стандартные мольные термодинамические функции образования FeSnSe₂ из твердых элементов и абсолютная энтропия были рассчитаны с использованием необходимых справочных данных для SnSeFe, Sn и Se [5,6].

Были получены следующие результаты:

$$\Delta G_{298}^0 = -131,50 \pm 2,61 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0 = -141,49 \pm 16,20 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{298}^0 = -23,07 \pm 4,13 \text{ Дж/моль.К};$$

$$S_{298}^0 = 146,09 \pm 4,13 \text{ Дж/моль.К}.$$

Для определения энергетической прочности связей FeSnSe₂ были рассчитаны стандартные термодинамические функции атомизации. Необходимые при этом данные были заимствованы из [6,7].

Значения функций атомизации FeSnSe₂ приведены ниже:

$$\Delta G_{298}^{am} = 92,2 \text{ кДж/г-атом};$$

$$\Delta H_{298}^{am} = 105,5 \text{ кДж/г-атом};$$

$$\Delta S_{298}^{am} = 44,4 \text{ Дж/г-атом.К}.$$

-
- [1]. *Н.Х.Абрикосов, Л.Е. Шелимова* Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV} B^{VI}. М.: Наука, 1975.
- [2]. *А.П. Гуришумов* Химическое взаимодействие в системе FeSe – SnSe, CoSe-SnSe и NiSe-SnSe. ЖНХ, 1984, № 10, с.
- [3]. *Я.И.Герасимов, А.В.Никольская, В.А. Гейдерих* и др. В сб. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Минск: Наука и техника, 1965.
- [4]. *В.В.Налимов* Применение математической статистики при анализе вещества. Москва, 1960.
- [5]. *Mills H.S.* – Thermodynamic data for inorganic sulfides, selenides and tellurides, London, 1974.
- [6]. *А.С. Аббасов* Термодинамические свойства некоторых полупроводниковых веществ. «Елм», 1981.
- [7]. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. «Наука», 1979.