

УДК 536.63

**Анализ термодинамических функций
твёрдого теллурида висмута**

А.С. Пашинкин, М.С. Михайлова

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

**Analysis of Thermodynamic Functions
of Solid Bismuth Telluride**

A.S. Pashinkin, M.S. Mikhailova

National Research University of Electronic Technology, Moscow

На основании литературных данных и ранее проведенных измерений теплоемкости твёрдого Bi_2Te_3 проведен более точный анализ $C_p(T)$ и расчет термодинамических функций для этого соединения.

Ключевые слова: теплоемкость, теллурид висмута, термодинамические функции.

© А.С. Пашинкин, М.С. Михайлова, 2015

Based on the literature date and previously performed measurements of solid Bi_2Te_3 heat capacity, a more precise analysis of $C_p(N)$ and the calculation of the thermodynamic functions for this compound have been carried out.

Keywords: heat capacity, bismuth telluride, the thermodynamic function.

Теллурид висмута (Bi_2Te_3) обладает полупроводниковыми свойствами и совместно с селенидом висмута используется в приборах термоэлектрического охлаждения. В [1] приведены результаты измерений теплоемкости твердого Bi_2Te_3 в интервале температур 340–620 К и проанализированы имеющиеся в литературе данные по зависимости $C_p(T)$ для этого соединения. В работе [2] измерения теплоемкости твердого Bi_2Te_3 проведены в интервалах температур 58–298 К методом адиабатической калориметрии и 543–842 К методом «сброса». Результаты анализа данных по C_p Bi_2Te_3 из литературных источников и в [1] во многом аналогичны. Однако результаты из [2] позволяют провести более надежный и полный анализ данных по теплоемкости Bi_2Te_3 .

Зависимость $C_p(T)$ при высоких температурах соответствует уравнению типа Майера–Келли [2]:

$$C_p = 117,02 + 36,858 \cdot 10^{-3}T - 16144 T^{-2}. \quad (1)$$

Согласно [1] расчетное значение $C_{p298,15}(\text{Bi}_2\text{Te}_3) = 123,8$ Дж/(моль·К). Значение, полученное при измерении низкотемпературной теплоемкости [2], равно 126,19 Дж/(моль·К), а расчет по уравнению (1) дает значение $C_{p298,15}(\text{Bi}_2\text{Te}_3) = 127,2$ Дж/(моль·К).

Таблица 1

Температурная зависимость теплоемкости Bi_2Te_3 , Дж/(моль·К)

| Температурный интервал, К | a | $b \cdot 10^2$ | $C_{p298,15}$ | Литературный источник |
|---------------------------|--------|----------------|---------------|-----------------------|
| 373–773 | 100,50 | 6,70 | 120,48 | [7] |
| 298–773 | 112,70 | 4,70 | 126,71 | [8] |
| 733–815 | 96,85 | 8,61 | – | [9] |
| 340–620 | 110,10 | 4,60 | 121,40 | [1] |
| 375–815 | 115,90 | 3,79 | – | [2]* |

*Уравнение рассчитано авторами.

Таблица 2

Термодинамические функции твердого Bi_2Te_3

| T , К | C_p , Дж/(моль·К) | $H_T^0 - H_{298}^0$, Дж/моль | S_T^0 , Дж/(моль·К) | Φ'' , Дж/(моль·К) |
|---------|---------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 298,15 | 127,2±0,5 | – | 256,6±2,1 | 256,6±2,1 |
| 375 | 130,1 | 9835 | 286,1 | 259,7 |
| 400 | 131,1 | 13152 | 294,5 | 261,6 |
| 500 | 134,8 | 26447 | 324,2 | 271,3 |
| 600 | 138,6 | 40122 | 349,1 | 282,2 |
| 700 | 142,4 | 54175 | 370,7 | 293,4 |
| 800 | 146,2 | 68608 | 390,0 | 304,3 |

Примечание: $H_T^0 - H_{298}^0$ – разность энтальпий; S_T^0 – энтропия; Φ'' – функция термодинамического потенциала.

Значения температуры Дебая Θ_D для Bi_2Te_3 , по данным [3, 4], лежат в интервале 161–212 К. Согласно [5, 6] зависимость $C_p(T)$ для Bi_2Te_3 может быть выражена линейным соотношением. Однако линейная зависимость $C_p(T)$ для результатов, приведенных в [2], справедлива в интервале 375–815 К. В интервале 298–375 К справедливо уравнение (1).

В табл.1. представлены коэффициенты a и b линейных уравнений $C_p(T)$, полученных в работах по измерению теплоемкости твердого Bi_2Te_3 , и значение $C_{p298,15}$, рассчитанное из этих уравнений. Как следует из табл.1, наилучшее совпадение для низкотемпературной и высокотемпературной теплоемкости наблюдается для измерений, выполненных в [2].

Экстраполяция C_{p58} к температуре 0 К выполнена путем комбинаций функций Дебая и Эйнштейна [2]. Значение S_{298}^0 , согласно [2], равно $256,6 \pm 2,1$ Дж/(моль·К). Эта величина предпочтительнее величины $260,7$ Дж/(моль·К) [10], принятой в [1]. В табл.2 приведены значения термодинамических функций твердого Bi_2Te_3 , которые пересчитаны согласно [2] с учетом изменений зависимости $C_p(T)$.

Литература

1. Пашинкин А.С., Малкова А.С., Михайлова М.С. Теплоемкость твердого теллурида висмута // Изв. вузов. Электроника. – 2007. – № 5. – С. 80–81.
2. Gorbachuk N.P., Bolgar A.S., Sidorko V.R., Goncharak L.V. Heat capacity and enthalpy of Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 in temperature range 58 – 1012 K // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2004. – Vol. 43, N 5–6. – P. 264–294.
3. Гультияев П.В., Петров А.В. Теплоемкость некоторых полупроводников // ФТТ. – 1959. – Т. 1. – № 3. – С. 368–372.
4. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник / Под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева. – М.: Наука, 1979. – 340 с.
5. Тарасов В.В. Проблемы физики стекла. Изд.2. / Под ред. Г.М. Бартенева. – М.: Стройиздат, 1979. – 256 с.
6. Глазов В.М. Основы физической химии. – М.: Высш. шк., 1981. – 456с.
7. Bolling G. F. Erratum: addendum to some thermal data of Bi_2Te_3 // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 36. – P. 1085–1086.
8. Мелех Б.Т., Семенович С.А. Теплоемкость теллурида и селенида висмута в интервале температур 773 – 398 и 298 К // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1967. – Т.3. – № 11. – С. 1984 – 1987.
9. Howlett W., Misra S., Bever M.B. On the thermodynamic properties of the compounds Sb_2Se_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 // Trans. AIME. – 1964. – Vol. 230, N 10. – P. 1367–1372.
10. Ицкевич Е.С. Теплоемкость теллурида висмута между 1,4 – 65 К // ЖФХ. – 1961. – Т. 35, № 8. – С. 1813 – 1815.

Поступило
2 июля 2014 г.

Пашинкин Андрей Сергеевич – доктор химических наук, профессор МИЭТ. *Область научных интересов:* термодинамика равновесий сублимации и окисления, исследование и анализ теплоемкости полупроводниковых соединений.

Михайлова Мария Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей и физической химии МИЭТ. *Область научных интересов:* исследование и анализ теплоемкости полупроводниковых соединений, электрофизические свойства кремния.
E-mail: shunya2000@mail.ru