

УДК 536.631

## СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИТЕЛЛУРИДА ПЛАТИНЫ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ

© 2023 г. Д. А. Чареев<sup>1, 2, 3, 4, \*</sup>, А. В. Тюрин<sup>5</sup>, Н. А. Полотнянко<sup>1</sup>, П. В. Чареева<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Государственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141982 Россия

<sup>2</sup>Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>3</sup>Физико-технологический институт Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 21, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>4</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

<sup>5</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>6</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: d.chareev@gmail.com

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

Работа посвящена синтезу кристаллического дителлурида платины  $PtTe_2$ , являющегося синтетическим аналогом минерала мончеит, и изучению его термодинамических свойств. По результатам измерений изобарной теплоемкости  $PtTe_2$  в интервале 2–305 К методами релаксационной и адиабатической калориметрии получены стандартные термодинамические функции: энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса. При 298.15 К для  $PtTe_2$  рассчитаны  $C_p^\circ = 75.11 \pm 0.15$  Дж/(К моль),  $S^\circ = 121.5 \pm 0.2$  Дж/(К моль),  $H^\circ(298.15\text{ К}) - H^\circ(0) = 16.69 \pm 0.03$  кДж/моль,  $\Phi^\circ = 65.55 \pm 0.13$  Дж/(К моль). С помощью литературных и справочных данных оценена энергия Гиббса образования  $\Delta_f G^\circ(PtTe_2, \text{кр.}, 298.15) = -75.4 \pm 0.8$  кДж/моль. Методом фрактальной обработки данных по теплоемкости показана слоистая структура  $PtTe_2$  и оценена его температура Дебая, равная 250 К.

**Ключевые слова:** теплоемкость, дителлурид платины, мончеит, халькогениды платиноидов, адиабатическая калориметрия, релаксационная калориметрия, энтропия, термодинамические функции

**DOI:** 10.31857/S0002337X23080031, **EDN:** SIADFD

### ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением исследований термодинамических свойств халькогенидов переходных металлов, встречающихся в природе в виде минералов и имеющих перспективы для использования [1, 2]. Одним из таких соединений является дителлурид платины, который может найти применение как полупроводниковый двумерный материал со слоистой структурой, стабильный на воздухе [3]. Кроме того,  $PtTe_2$  входит в состав редкого минерала мончеита  $(Pt, Pd)(Te, Bi)_2$  и, вероятно, является термодинамически наиболее стабильным соединением в системе  $Te-Pt$  [4]. Нахождение достоверных термодинамических функций для дителлурида платины представляется важной задачей, поскольку эти данные необходимы, например, для физико-химического анализа усло-

вий рудообразования, форм переноса и процессов отложения платины.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез порошкообразного дителлурида платины.** Около 1.5 г порошка  $PtTe_2$  было получено из простых веществ, взятых в стехиометрическом соотношении с небольшим, порядка 50 мг, избытком теллура. Платиновую пластину чистотой 99.9%, толщиной 100 мкм и кристаллический теллур 99.9% помещали в ампулу из кварцевого стекла, затем ампулу вакуумировали и запаивали в ламени кислородной горелки.

Подготовленную ампулу помещали в горизонтальную трубчатую печь. Запаиваемую ампулу выдерживали в печи при температуре 650°C в течение месяца, после чего вещества извлекали, перетирали, вновь запаивали в ампулу из кварцевого

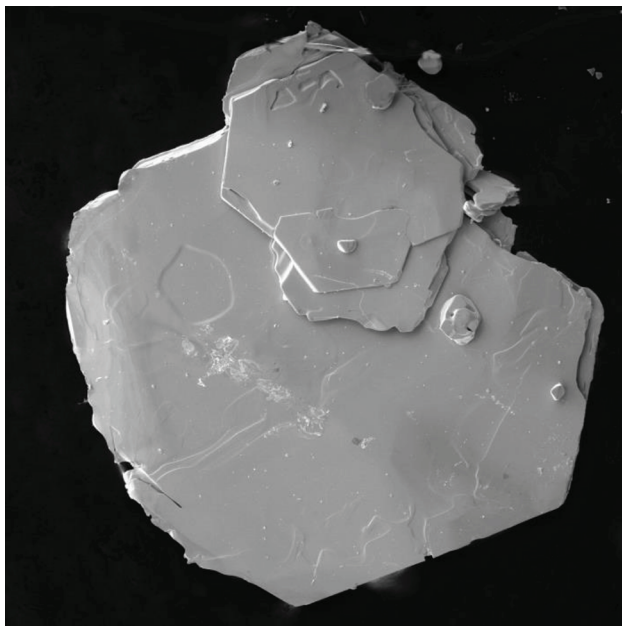


Рис. 1. Электронное изображение кристаллического  $\text{PtTe}_2$  в режиме вторичных электронов (размер основного кристалла 1 мм).

стекла и выдерживали при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение месяца. Во время синтеза избыток теллура конденсировался в холодной части ампулы и легко отделялся. Данный кусок теллура взвешивался, по его массе была оценена степень прохождения реакции. Установлено, что в оставшемся

веществе отношение платины и теллура с достаточной точностью равно 1 : 2.

**Получение монокристаллов дителлурида платины.** Кристаллы  $\text{PtTe}_2$  миллиметрового размера (рис. 1) были получены методом испарения растворителя (теллура) [5]. Синтез проводился в реакторе из кварцевого стекла, имеющем форму бумеранга. В одной из частей реакционного сосуда содержался теллуrowый расплав, насыщенный платиной. Температура расплава составляла  $700^\circ\text{C}$ . Теллур из расплава постепенно испарялся и конденсировался в другой части реакционного сосуда при температуре  $590^\circ\text{C}$ . В результате в горячей части были найдены кристаллы дителлурида платины размером до 2 мм. Аналогично порошкообразному образцу выход продукта приближался к 100%.

Состав полученных порошков и кристаллов проверяли методом локального рентгеноспектрального микроанализа (электронный микроскоп TESCAN Vega II XMU). Порошок исследовали также методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (дифрактометр BRUKER,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, графитовый монохроматор). Для образца получена рентгенограмма (рис. 2), совпадающая с эталонной (PDF DB 2004 г. № 96-153-7198).

Таким образом, и порошкообразный, и монокристаллический образцы  $\text{PtTe}_2$  можно с уверенностью считать свободными от примесных элементов и дополнительных фаз.

**Низкотемпературные измерения изобарной теплоемкости.** Измерения молярной теплоемкости при постоянном давлении  $C_p$  проведены по стан-

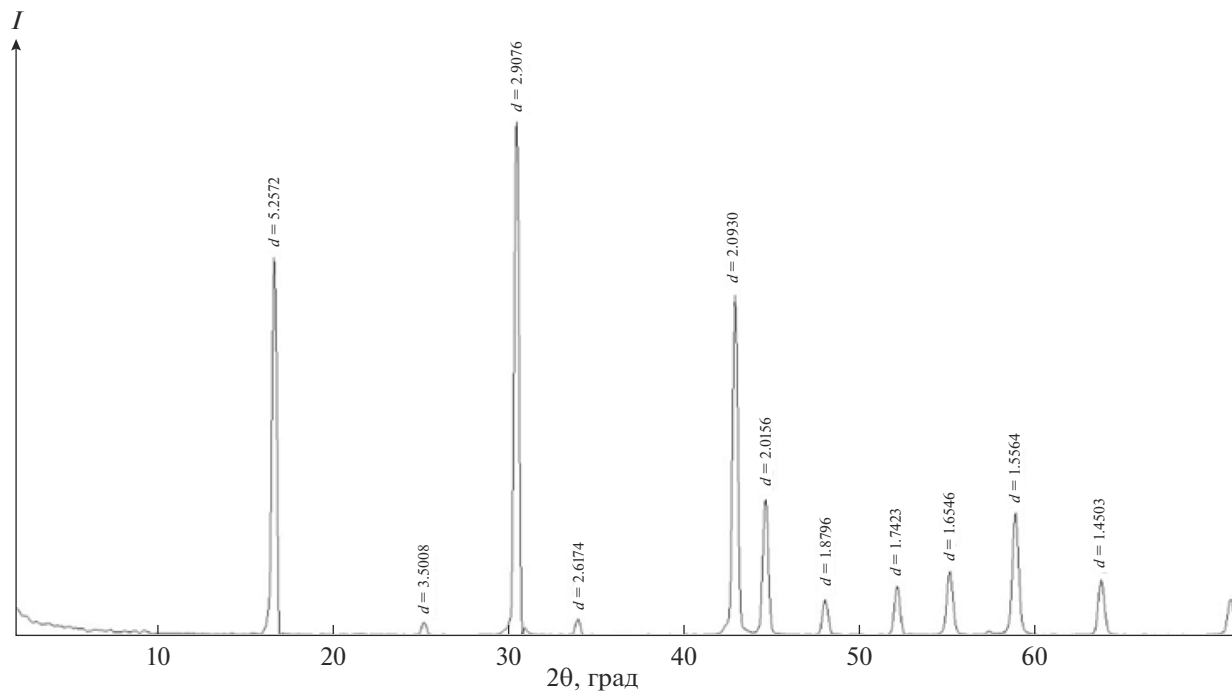


Рис. 2. Рентгенограмма порошкообразного образца  $\text{PtTe}_2$  ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение).

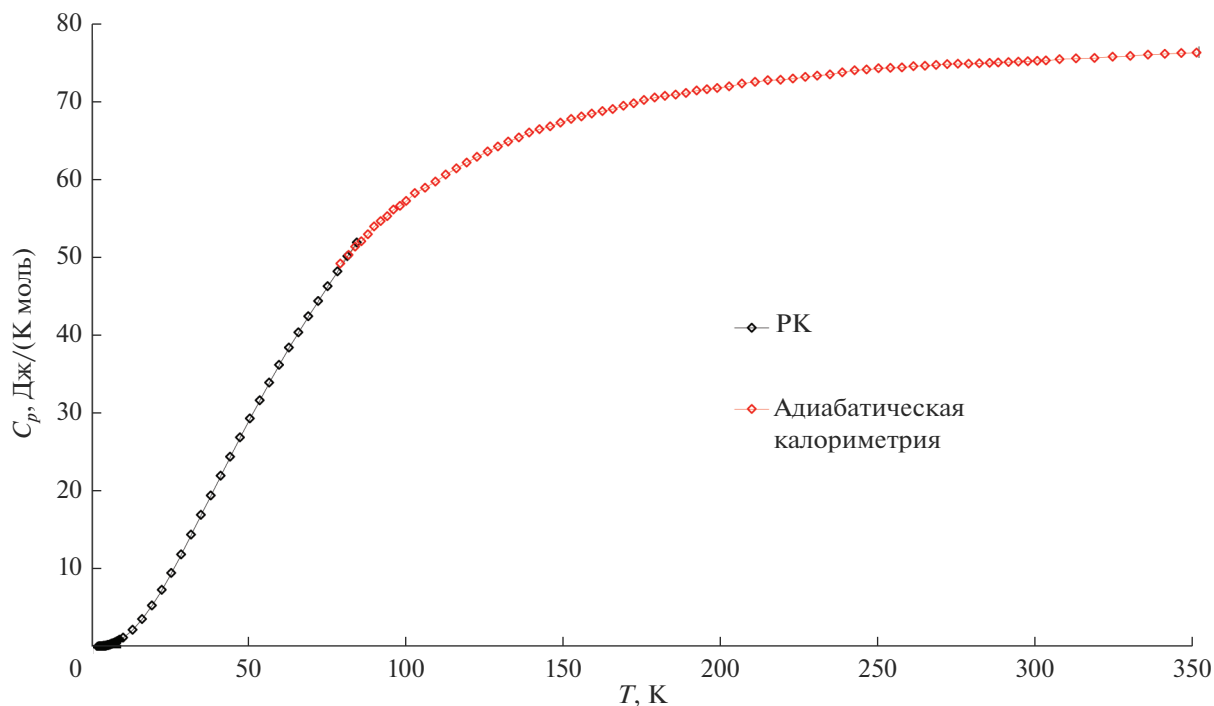


Рис. 3. Зависимость низкотемпературной теплоемкости для образца PtTe<sub>2</sub>.

дартной методике [6] на монокристаллическом образце PtTe<sub>2</sub> размером в несколько мм<sup>3</sup>. Использовали метод релаксационной калориметрии (РК) в режиме нагревания платформы с образцом в температурном интервале 2–85 К (60 эксп. точек) с помощью автоматизированной установки PPMS 9 фирмы Quantum Design. Образец закреплялся на измерительной ячейке при помощи смазки Arjepzon N. Значение теплоемкости при определенной температуре измерялось в течение 10–15 мин, шаг изменения температуры при переходе от точки к точке составлял 0.2 К при  $T < 10$  К и 3 К при  $T > 10$  К. Относительная ошибка измерений составляла менее 2%, ее величина зависит от диапазона температур [7, 8].

Для изучения изобарной теплоемкости дителлурида платины методом адиабатической калориметрии (АК) применяли полностью автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 (АОЗТ “Термис”, п. Менделеево, Московская обл.), работающую как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом. Все измерения теплоемкости в диапазоне 79–351 К (79 эксп. точек) проводились погружением криостата в сосуд Дьюара с жидким азотом. Автоматическое программное обеспечение измеряло соотношение  $dQ/dT$  и переводило в теплоемкость  $C_p$ . Масса измеренного образца PtTe<sub>2</sub> составила 1.3871 г, молекулярная масса 450.284 г/моль рассчитана с использованием атомных масс, приведенных в [9]. Для проверки надежности работы калориметра применяли эталонный образец бензойной кислоты марки К-2 в

области 5–350 К. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать величины теплоемкости с погрешностью не более  $\pm 5\%$  до 15 К,  $\pm 0.5\%$  – от 15 до 50 К, и 0.5% в интервале от 50–350 К.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1, на рис. 3 приведена графическая зависимость  $C_p = f(T)$ . Как видно из рис. 3, в изученном интервале температур теплоемкость дителлурида платины монотонно возрастает, не проявляя каких-либо аномалий. Согласование данных, полученных двумя разными методами, проведено на участке 80–83 К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Расчет стандартных термодинамических функций.** Сглаживание экспериментальных значений  $C_p = f(T)$  проводили с использованием метода сплайн-аппроксимации [10]. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные

термодинамические функции  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$  и  $\Phi^\circ(T)$  для области от  $T \rightarrow 0$  до 350 К. Результаты приведены в табл. 2.

Отметим, что значения определенных в настоящей работе термодинамических функций для PtTe<sub>2</sub> (кр.) хорошо согласуются с данными Веструма и др. [11], полученными по результатам исследования изобарной теплоемкости дителлурида платины методом адиабатической калориметрии.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости PtTe<sub>2</sub>

T, К	C <sub>p</sub> , Дж/(К моль)	T, К	C <sub>p</sub> , Дж/(К моль)	T, К	C <sub>p</sub> , Дж/(К моль)	T, К	C <sub>p</sub> , Дж/(К моль)
	PK	10.00	1.149	100.09	57.11	222.90	72.79
1.97	0.0169	13.03	2.184	102.76	58.09	226.88	72.98
2.18	0.0223	16.12	3.561	106.06	58.78	230.71	73.12
2.39	0.0271	19.17	5.251	109.35	59.59	234.65	73.31
2.59	0.0319	22.31	7.269	112.65	60.46	238.63	73.56
2.80	0.0390	25.39	9.458	115.95	61.26	242.50	73.84
3.00	0.0469	28.49	11.85	119.25	62.02	246.34	73.92
3.21	0.0555	31.60	14.33	122.55	62.75	250.14	74.08
3.42	0.0659	34.77	16.87	125.86	63.45	253.89	74.13
3.64	0.0766	37.89	19.35	129.17	64.08	257.59	74.21
3.84	0.0877	41.01	21.88	132.48	64.71	261.25	74.34
4.05	0.1003	44.10	24.32	135.80	65.25	264.86	74.41
4.25	0.1121	47.22	26.83	139.12	65.85	268.43	74.52
4.46	0.1279	50.32	29.26	142.44	66.26	271.95	74.61
4.67	0.1514	53.43	31.57	145.76	66.66	275.41	74.65
4.87	0.1710	56.53	33.85	149.08	67.15	278.83	74.68
5.07	0.1856	59.63	36.11	152.40	67.61	282.19	74.73
5.28	0.2042	62.71	38.29	155.72	67.93	285.50	74.78
5.49	0.2289	65.81	40.29	159.05	68.31	288.22	74.82
5.69	0.2569	68.91	42.33	162.37	68.59	291.42	74.88
5.90	0.2856	72.02	44.27	165.69	68.89	294.55	74.93
6.11	0.3171	75.11	46.16	169.02	69.31	297.63	74.99
6.32	0.3532	78.19	48.10	172.34	69.62	300.64	75.05
6.52	0.3866	81.30	50.02	175.66	70.04	303.39	75.11
6.72	0.4138	84.38	51.76	178.99	70.35	307.61	75.24
6.93	0.4422		AK	182.31	70.55	312.84	75.37
7.14	0.4744	79.07	49.06	185.64	70.69	318.77	75.42
7.35	0.5192	81.73	50.21	188.97	70.91	324.56	75.55
7.56	0.5585	83.75	51.22	192.29	71.24	330.21	75.69
7.76	0.6002	85.79	51.95	195.61	71.39	335.73	75.85
7.97	0.6401	87.83	52.83	198.93	71.56	341.09	75.95
8.16	0.6814	89.87	53.83	202.66	71.77	346.31	76.05
8.37	0.7309	91.91	54.51	206.78	72.15	351.28	76.10
8.58	0.7811	93.96	55.12	210.87	72.35		
8.79	0.8314	96.00	55.99	214.94	72.56		
8.99	0.8798	98.05	56.49	218.97	72.62		

Абсолютная энтропия PtTe<sub>2</sub> при 298.15 К (табл. 2), а также справочные величины энтропии платины и теллура [12] позволили рассчитать энтропию образования дителлурида платины  $\Delta_f S^\circ(\text{PtTe}_2, \text{кр.}, 298.15) = -19.12 \pm 0.21$  Дж/(К моль). Используя это значение и энтальпию образования  $\Delta_f H^\circ(\text{PtTe}_2, \text{кр.}, 298.15) = -81.06 \pm 0.76$  кДж/моль, определенную Столяровой и Осадчим [13], можем оценить энергию Гиббса образования для

PtTe<sub>2</sub> при 298.15 К, равную  $-75.4 \pm 0.8$  кДж/моль. Данная величина сопоставима со значением  $-75.21$  кДж/моль [13], где при расчете использовали энтропию из работы [11].

**Фрактальная размерность и характеристическая температура.** Приближение Дебая, описываемое уравнением для теплоемкости при постоянном объеме, пригодно лишь для изотропных

**Таблица 2.** Сглаженные значения теплоемкости и термодинамических функций PtTe<sub>2</sub>

<i>T</i> , К	<i>C<sub>p</sub></i> <sup>о</sup> , Дж/(К моль)	<i>S</i> <sup>о</sup> , Дж/(К моль)	<i>H</i> <sup>о</sup> ( <i>T</i> ) – <i>H</i> <sup>о</sup> (0), Дж/моль	<i>Φ</i> <sup>о</sup> , Дж/(К моль)
1	0.000999	0.000133	0.000119	0.0000142
2	0.0176	0.00501	0.00812	0.000953
3	0.0465	0.0171	0.0389	0.00414
4	0.0977	0.0368	0.109	0.00966
5	0.179	0.0668	0.244	0.0179
6	0.298	0.109	0.480	0.0294
7	0.457	0.167	0.854	0.0447
8	0.653	0.240	1.41	0.0644
9	0.882	0.330	2.17	0.0888
10	1.142	0.4361	3.180	0.1180
15	2.996	1.215	13.10	0.3420
20	5.832	2.446	34.82	0.7045
25	9.236	4.106	72.34	1.212
30	12.93	6.112	127.6	1.857
35	16.84	8.396	202.0	2.625
40	20.93	10.91	296.3	3.502
45	25.07	13.61	411.3	4.474
50	29.17	16.47	547.0	5.529
60	36.82	22.48	877.7	7.849
70	43.42	28.66	1280	10.38
80	48.89	34.83	1742	13.05
90	53.36	40.86	2254	15.81
100	56.98	46.67	2807	18.61
110	59.94	52.25	3392	21.41
120	62.35	57.57	4004	24.21
130	64.34	62.64	4637	26.97
140	65.99	67.47	5289	29.69
150	67.38	72.07	5956	32.36
160	68.54	76.46	6636	34.98
170	69.53	80.64	7326	37.55
180	70.38	84.64	8026	40.05
190	71.11	88.47	8734	42.50
200	71.74	92.13	9448	44.89
210	72.30	95.65	10170	47.22
220	72.78	99.02	10890	49.52
230	73.21	102.3	11620	51.74
240	73.58	105.4	12360	53.89
250	73.92	108.4	13100	56.00
260	74.22	111.3	13840	58.07
270	74.49	114.1	14580	60.11
280	74.73	116.8	15330	62.07
290	74.95	119.5	16070	64.04
298.15	75.11	121.5	16690	65.55
300	75.14	122.0	16820	65.93
310	75.32	124.5	17580	67.75
320	75.49	126.9	18330	69.57
330	75.63	129.2	19090	71.33
340	75.77	131.4	19840	73.09
350	75.90	133.6	20600	74.78

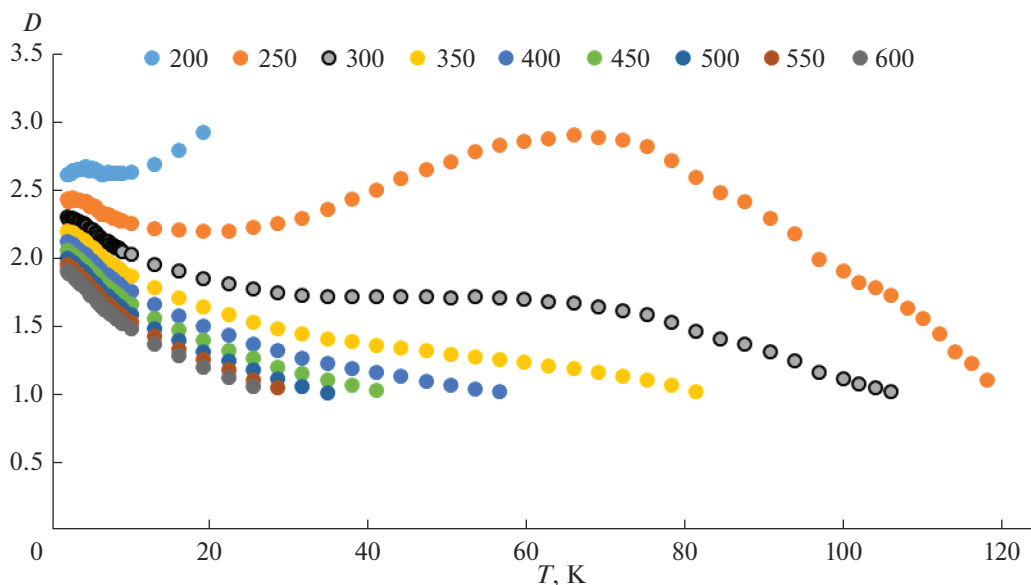


Рис. 4. Температурные зависимости фрактальной размерности  $D$  при различных фиксированных характеристических температурах.

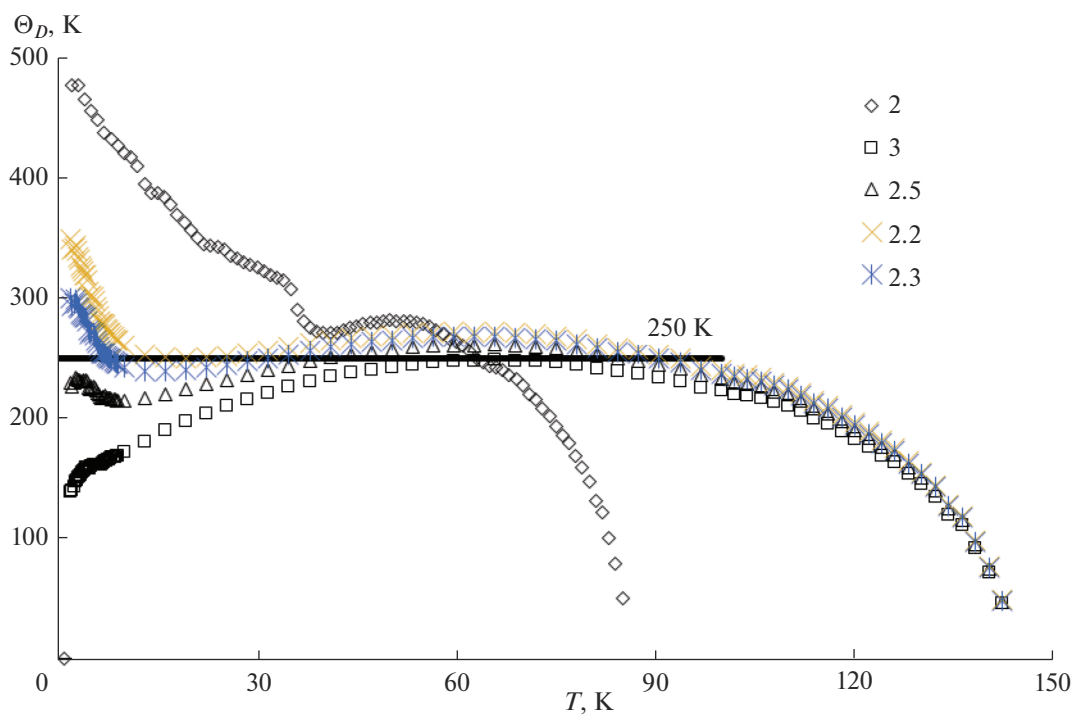


Рис. 5. Температурные зависимости характеристической температуры  $\Theta_D$  при различных фиксированных фрактальных размерностях.

сред. В случае слоистых структур целесообразнее применять выражение вида

$$E = 3Rr \left\{ D(D+1) \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^D \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^D}{e^x - 1} dy - \frac{D\Theta_D/T}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right\},$$

где  $r$  – количество атомов в элементарной ячейке [14].

Дителлурид платины имеет слоистую структуру [15], поэтому его фрактальная размерность ( $D$ ) будет составлять 2–2.5 [16]. Задавая ориентировочную характеристическую температуру (аналог

температуры Дебая), мы приближенно оценили фрактальную размерность, характерную для  $\text{PtTe}_2$ . Все кривые на рис. 4 стремятся к значению  $D = 2.3$ , что также подтверждает слоистую структуру соединения, в котором между слоями происходят слабые ван-дер-ваальсовы или ковалентные взаимодействия [14].

Ориентируясь на эти значения, мы оценили приближенную характеристическую температуру  $\Theta_D$ . На рис. 5 видно, что кривая имеет большую линейность при фрактальной размерности 2.3. Таким образом, ориентировочная характеристическая температура равна 250 К. Нелинейность графика при низких температурах обусловлена неучтенными квантовыми эффектами при низких температурах. Выше 100 К характеристическая температура начинает падать, что может быть связано с ангармонизмом тепловых колебаний и использованием в расчетах изобарной теплоемкости вместо  $C_V$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные по измерению изобарной теплоемкости синтетического аналога монचेита  $\text{PtTe}_2$  двумя калориметрическими методами в низкотемпературной области позволили рассчитать для дителлурида платины значения стандартных термодинамических функций (теплоемкость, энтропию, изменение энтальпии и приведенную энергию Гиббса, фрактальную размерность, температуру Дебая). Применение собственного значения абсолютной энтропии с использованием литературных и справочных данных позволило определить стандартную энергию Гиббса образования  $\Delta_f G^\circ(\text{PtTe}_2, \text{кр.}, 298.15) = -75.4 \pm 0.8$  кДж/моль.

Полученные термодинамические данные в дальнейшем можно использовать при изучении системы Pt–Te. Они также пригодятся при изучении месторождений минералов платины.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта “Синтез и термодинамические свойства минералов, содержащих благородные металлы” (№ 22-23-00893).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Полотнянко Н.А., Тюрин А.В., Чареев Д.А., Хорошилов А.В.* Теплоемкость и термодинамические функции  $\text{PdS}$  // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 719–726. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070131>
2. *Тюрин А.В., Полотнянко Н.А., Тестов Д.С., Чареев Д.А., Хорошилов А.В.* Термодинамические функции дисульфида платины  $\text{PtS}_2$  в широком интервале температур // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 125–134. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020177>
3. *Song S., Oh I., Jang S., Yoon A., Han J., Lee Z., Yoo J.W., Kwon S.Y.* Air-stable van der Waals  $\text{PtTe}_2$  Conductors with High Current-Carrying Capacity and Strong Spin-Orbit Interaction // iScience. 2022. V. 13. № 25(11). P. 105346. PMID: 36345340; PMCID: PMC9636052 <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.105346>
4. *Lasek K., Ghorbani-Asl M., Pathirage V., Krasheninikov A.V., Batzill M.* Controlling Stoichiometry in Ultrathin van der Waals Films:  $\text{PtTe}_2$ ,  $\text{Pt}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Pt}_3\text{Te}_4$ , and  $\text{Pt}_2\text{Te}_2$  // ACS Nano. 2022. V. 28. № 16(6). P. 9908–9919. Epub 2022 Jun 2. PMID: 35652695. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c04303>
5. *Chareev D.A., Evstigneeva P., Phuyal D., Man G.J., Rensmo H., Vasiliev A.N., Abdel-Hafiez M.* Growth of Transition-Metal Dichalcogenides by Solvent Evaporation Technique // Cryst. Growth Design. 2020. V. 20 № 10. P. 6930–6938.
6. PPMS Physical Property Measurement System. Quantum Design, 2004.
7. *Lashley J.C., Hundley M.F., Migliori A., Sarrao J.L., Pagliuso P.G., Darling T.W., Jaime M., Cooley J.C., Hults W.L., Morales L., Thoma D.J., Smith J.L., Boerio-Goates J., Woodfield B.F., Stewart G.R., Fisher R.A., Phillips N.E.* Critical Examination of Heat Capacity Measurements Made on a Quantum Design Physical Property Measurement System // Cryogenics. 2003. V. 43. P. 369–378.
8. *Rosen P.F., Woodfield B.F.* Standard Methods for Heat Capacity Measurements on a Quantum Design Physical Property Measurement System // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 141. P. 105974.
9. <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions>
10. *Гурвич Л.В.* ИВТАНТЕРМО – автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54–65.
11. *Westrum E.F., Carson H.G., Gronvold F., Kjekshus A.* Low Temperature Heat Capacities and Thermodynamic Function of Some Palladium and Platinum Group Chalcogenides. II. Dichalcogenides:  $\text{PtS}_2$ ,  $\text{PtTe}_2$ , and  $\text{PdTe}_2$  // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 1670–1676.
12. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances // VCH. 1995. V. 2. 1885 p.
13. *Столярова Т.А., Осадчий Е.Г.* Стандартные термохимические свойства дителлуридов палладия и платины // Геохимия. 2011. Т. 49. № 10. С. 1106–1110.
14. *Тюрин А.В., Изотов А.Д., Гавричев К.С., Зломанов В.П.* Описание теплоемкости полупроводниковых соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  с использованием фрактальной модели // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 979–982. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14090164>
15. *Furusest S., Selte K., Kjekshus A.* Redetermined Crystal Structures of  $\text{NiTe}_2$ ,  $\text{PdTe}_2$ ,  $\text{PtS}_2$ ,  $\text{PtSe}_2$  and  $\text{PtTe}_2$  // Acta Chem. Scand. 1965. V. 19. № 1. P. 257.
16. *Урусов В.С., Еремин Н.Н.* Кристаллохимия. Краткий курс. Часть 2. М.: Изд-во МГУ, 2005. 125 с.