

УДК 536.7;541.123:546.863.22

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТРИАНГУЛЯЦИЯ СИСТЕМЫ AG-GE-SE

Мамедов А.Н., Ибрагимова Ф.С.

*Институт Катализа и Неорганической химии им. академика М. Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку, e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru*

На основании анализа литературных данных с проведением дополнительных расчетов выбраны наиболее достоверные данные для энтропии, энтальпии и свободной энергии образования селенидов серебра, германия и селеногерманата серебра:  $\Delta_f H_{298}^0(\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}) = -43.5$ ,  $\Delta_f H_{298}^0(\text{GeSe,кр}) = -82.9$ ,  $\Delta_f H_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{кр}) = -103.7$ ,  $\Delta_f H_{298}^0(\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6, \text{кр}) = -290.8$ ,  $\Delta_f G_{298}^0(\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}) = -50.3$ ,  $\Delta_f G_{298}^0(\text{GeSe,кр}) = -84.2$ ,  $\Delta_f G_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{кр}) = -103.1$ ,  $\Delta_f G_{298}^0(\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6, \text{кр}) = -312.4 \text{ кДж}\cdot\text{мол}^{-1}$ ,  $S_{298}^0(\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}) = 150.3$ ,  $S_{298}^0(\text{GeSe,кр}) = 78.3$ ,  $S_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{кр}) = 112.6$ ,  $S_{298}^0(\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6, \text{кр}) = 699.1 \text{ Дж}\cdot\text{мол}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Выявлено, что соединение  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  образуется в аморфном состоянии, неустойчиво и распадается на соединения  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  и  $\text{GeSe}_2$ . Проведена триангуляция системы Ag-Ge-Se с учетом образования одного конгруэнтно плавящегося тройного соединения  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  и определены прямые и обратные матрицы для преобразования этой системы на квазитройные подсистемы Ag-Ag<sub>2</sub>Se-Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>, Ag<sub>2</sub>Se-Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>-Se, Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>-GeSe<sub>2</sub>-Se, Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>-GeSe<sub>2</sub>-GeSe, Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>-GeSe-Ge, Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>-Ag-Ge.

**Ключевые слова:** система Ag-Ge-Se, термодинамика, триангуляция

## THERMODYNAMIC TRIANGULATION OF THE AG-GE-SE SYSTEM

Mamedov A.N., Ibragimova F.S.

*Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS, Baku, e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru*

Based on analysis of published data and from additional calculations the most reliable data have been selected for the entropy, enthalpy and free energy of formation silver selenide, germanium and silver selenogermanata:  $\Delta_f H_{298}^0(\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}) = -43.5$ ,  $\Delta_f H_{298}^0(\text{GeSe,cr}) = -82.9$ ,  $\Delta_f H_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{cr}) = -103.7$ ,  $\Delta_f H_{298}^0(\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6, \text{cr}) = -290.8$ ,  $\Delta_f G_{298}^0(\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}) = -50.3$ ,  $\Delta_f G_{298}^0(\text{GeSe,cr}) = -84.2$ ,  $\Delta_f G_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{cr}) = -103.1$ ,  $\Delta_f G_{298}^0(\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6, \text{cr}) = -312.4 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $S_{298}^0(\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}) = 150.3$ ,  $S_{298}^0(\text{GeSe,cr}) = 78.3$ ,  $S_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{cr}) = 112.6$ ,  $S_{298}^0(\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6, \text{cr}) = 699.1 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . It has been that the compound  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  formed in the amorphous state is unstable and decomposes down into compounds  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  and  $\text{GeSe}_2$ . The triangulation Ag-Ge-Se system, based on the formation of a congruently melting ternary compound  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , has been carried out and direct and inverse matrix to convert this system to the quasiternary subsystems Ag-Ag<sub>2</sub>Se-Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>, Ag<sub>2</sub>Se-Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>-Se, Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>-GeSe<sub>2</sub>-Se, Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>-GeSe<sub>2</sub>-GeSe, Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>-GeSe-Ge, Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>-Ag-Ge have been determined.

**Keywords:** system Ag-Ge-Se, thermodynamics, triangulation

Халькогерманаты серебра являются перспективными функциональными материалами, обладающими интересными полупроводниковыми, фото- и термоэлектрическими и др. свойствами [5]. Оптимизация технологических режимов синтеза и выращивания монокристаллов новых многокомпонентных фаз и материалов на их основе требует наличия взаимосогласованную информацию для термодинамических и фазовых характеристик халькогенидных тройных систем, в частности для системы Ag-Ge-Se. В работе [1,9] в системе Ag-Ge-Se выявлены две тройные соединения  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  и  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ . Если  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  является конгруэнтно плавящимся соединением, то второе тройное соединение отсутствует в фазовых диаграммах, построенных на основании результатов РФА и ДТА в [6]. Возможно, соединение  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  неустойчиво и распадается на фазы  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  и  $\text{GeSe}_2$ .

**Целью нашей работы** является оценка термодинамической устойчивости трой-

ных соединений  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  и  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  относительно двойных соединений  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{GeSe}$  и  $\text{GeSe}_2$ , и триангуляция тройной систем Ag-Ge-Se.

### Термодинамические расчеты и обсуждение

*Термодинамические функции образования соединений  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{GeSe}$  и  $\text{GeSe}_2$*

Термодинамические функции образования соединений  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{GeSe}$  и  $\text{GeSe}_2$  использовали для расчета термодинамических функция образования тройных соединений из двойных соединений. При этом проанализировали исходные источники, из которых заимствованы справочные данные. Термодинамические данные для соединений  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{GeSe}$ , приведенных в различных источниках, находятся в соответствии [2, 3]. В то же время значения энтальпии образования соединения  $\text{GeSe}_2$ , полученные разными авторами [7, 8] существенно отличаются. В работе [7] методом

фторной калориметрии для стандартной энтальпии образования кристаллического и стеклообразного  $\text{GeSe}_2$  при 298.15 К получены следующие величины, соответственно:  $\Delta_f H_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{кр}) = -(103.7 \pm 3.1)$  кДж·моль<sup>-1</sup> и  $\Delta_f H_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{ст}) = -(91.6 \pm 3.2)$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Стандартная энтальпия фазового перехода:  $\text{GeSe}_2(\text{ст.}) = \text{GeSe}_2(\text{кр.})$ , составляет  $(-12.1 \pm 4.2)$  кДж·моль<sup>-1</sup>. В работе [8] методом прямой калориметрии для стандартной энтальпии образования кристаллического и стеклообразного (аморфного)  $\text{GeSe}_2$  получены следующие величины  $\Delta_f H_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{кр}) = -(84.4 \pm 2)$  кДж·моль<sup>-1</sup> и  $\Delta_f H_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{ст}) = -(76.5 \pm 1)$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Стандартная энтальпия фазового перехода:  $\text{GeSe}_2(\text{ст.}) = \text{GeSe}_2(\text{кр.})$ , составляет  $(-7.9 \pm 2.1)$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Значение  $\Delta_f H_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{кр}) = -(62.8 \pm 3.1)$  кДж·моль<sup>-1</sup>, представляется нам весьма заниженным. Значения стандартной энтропии  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{GeSe}$  и  $\text{GeSe}_2$ , приведенные в различных работах [2, 3, 8], не вызывали сомнения. Значения  $S_{298}^0$ , а также энтропии образования  $\Delta S_{298}^0$  этих соединений приведены в табл. 1. Стандартные свободные энергии образования соединений, приведенные в табл. 1 вычислены по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta_f G_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 - T \Delta_f S_{298}^0 \quad (1)$$

Для анализа зависимости свободной энергии образования соединений от состава на рис. 1 вначале вычислим свободную энергию реакции



По данным [7]:  $\Delta G_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{кр}) - \Delta_f G_{298}^0(\text{GeSe}, \text{кр}) = -103.7 - (-84.2) = -19.5$  кДж·моль<sup>-1</sup> (рис. 1, кр. 1). По данным [8]:  $\Delta G_{298}^0 = -83.6 - (-84.2) = 0.6$  кДж·моль<sup>-1</sup> (рис. 1, кр. 2). По данным [7]:  $\Delta G_{298}^0 = -62.8 - (-84.2) = 21.4$  кДж·моль<sup>-1</sup> (рис. 1, кр. 3). Последние две значения для свободной энергии реакции (2) не соответствуют действительности (рис. 1, кр. 2,3). Отметим, что  $\text{GeSe}$  является перитектическим соединением, а соединение  $\text{GeSe}_2$  является конгруэнтно плавящимся соединением с температурой плавления 742 °С.

#### Термодинамические функции образования соединений $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ и $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$

В работе [4] термодинамические функции образования кристаллических  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  и  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  определены измерением ЭДС концентрационных цепей типа (-)  $\text{Ag}(\text{тв}) | \text{Ag}_4\text{RbI}_5(\text{тв}) | (\text{Ag-Ge-Se})(\text{тв}) (+)$  в интер-

вале температур 300-430К. В работе [9] термодинамические функции образования стеклообразных фаз на основе этих соединений определены измерением ЭДС концентрационных цепей типа (-)  $\text{Ag}(\text{тв}) | \text{AgI}(\text{тв}) | (\text{Ag-Ge-Se})(\text{стекло}) (+)$  в интервале температур 480-580К.

Термодинамические функции образования соединений  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  и  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  также определили в этой работе расчетным путем, на основании данных двойных соединений  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{GeSe}_2$  в табл. 1 по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{298}^0(\text{Ag}_2\text{GeSe}_3, \text{кр}) &= \\ &= 0.5 \Delta_f G_{298}^0(\text{Ag}_2\text{Se}, \text{кр}) + \\ &+ 0.5 \Delta_f G_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{кр}) = -153.3 \text{ кДж·моль}^{-1} \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{298}^0(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6, \text{кр}) &= 4 \Delta_f G_{298}^0(\text{Ag}_2\text{Se}, \text{кр}) + \\ &+ \Delta_f G_{298}^0(\text{GeSe}_2, \text{кр}) = -303.1 \text{ кДж·моль}^{-1} \quad (4) \end{aligned}$$

Поскольку химические реакции протекают убыванием свободной энергии Гиббса, то свободные энергии образования стабильных соединений должны быть больше (по абсолютной величине) от аддитивно вычисленных величин в (3,4).

Из рис. 2 следует, что приведенные в работе значения  $\Delta_f G_{298}^0(\text{Ag}_2\text{GeSe}_3)$  меньше аддитивных величин в (3,4), что свидетельствует о термодинамической неустойчивости соединения  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ . В этой работе синтезировали и исследовали сплав этого состава. На основании РФА было выявлено, что соединение  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$  получается в стеклообразном состоянии при быстром охлаждении расплава. После отжига сплава РФА показал отсутствие линий для соединения  $\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ . Поэтому при триангуляции системы  $\text{Ag-Ge-Se}$  предполагали, что в этой системе в кристаллическом состоянии образуется только одно тройное соединение  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  (рис. 3). Стандартную энтропию  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  также определили расчетным путем по уравнению [10]:

$$S_{298}^0 = 0,75nR \left\{ \ln \left[ \frac{200(M/m)^{5/3}}{\rho^{2/3} T_i} \right] \right\}^{4/3} \quad (5)$$

Здесь n – число атомов в молекуле  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ,  $R = 8.31$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $M = 1410$  – молярная масса,  $T_i = 1158$  К температура плавления,  $\rho = 7.1$  плотность в г·см<sup>-3</sup>. Значение стандартной энтропии  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ , вычисленное по уравнению (5), практически совпадает (таблица) с результатом измерения ЭДС [4].

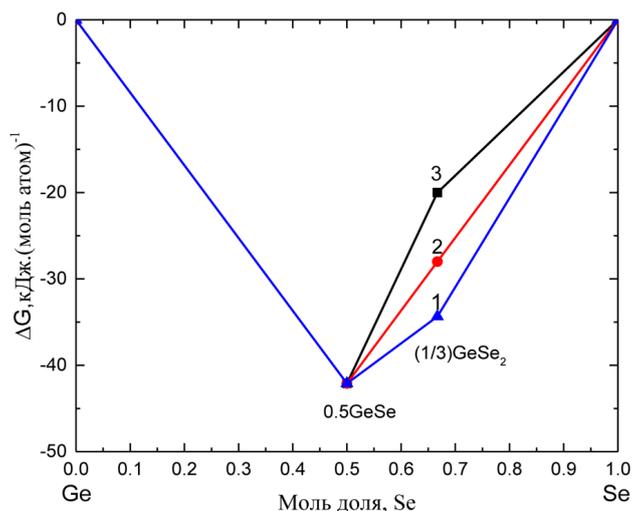


Рис. 1. Зависимости свободной энергии образования селенида и дисульфида германия в кристаллическом состоянии от состава: 1-по [7], 2-[8], 3-[3]

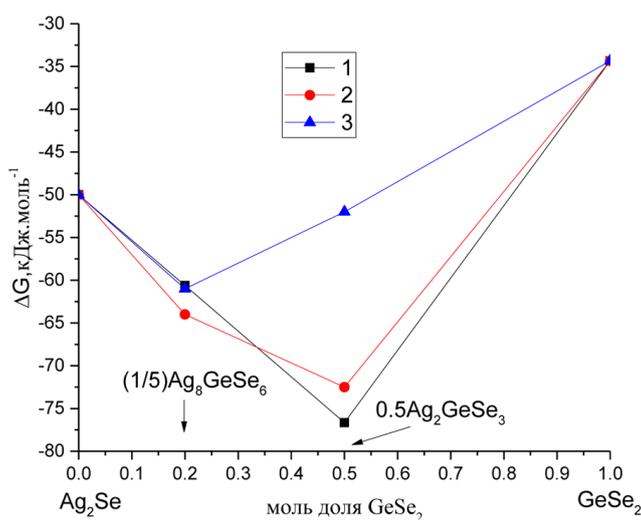


Рис. 2. Зависимости свободной энергии образования тройных соединений в кристаллическом состоянии от состава: 1-аддитивный расчет по урав.(3,4), 2-[4], 3-[9]

Термодинамические функции соединений в кристаллическом состоянии

Вещество	$-\Delta_f G_{298}^0$	$-\Delta_f H_{298}^0$	$\Delta_f S_{298}^0$	$S_{298}^0$
	кДж.моль <sup>-1</sup>		Дж.моль <sup>-1</sup> .К <sup>-1</sup>	
$\alpha$ -Ag <sub>2</sub> Se	$50.3 \pm 2$ [3]	$43.5 \pm 0.5$ [3]	$22.7 \pm 1$	$150.3 \pm 1.5$ [3]
GeSe	$84.2 \pm 5$ [3]	$82.9 \pm 5$ [3]	$5.18 \pm 0.5$	$78.3 \pm 1$ [3]
GeSe <sub>2</sub>	$103.1 \pm 2.0$ [7]	$103.7 \pm 3.1$ [7]	$2.52 \pm 0.1$	$112.6 \pm 2$ [7]
$\alpha$ -Ag <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	$312.4 \pm 5$ [4]	$290.8 \pm 5$ [4]	$75.2 \pm 6$	$699.1 \pm 10$ [4]
	$288.6 \pm 5$ [9]	$261.8 \pm 5$ [9]	$90.4 \pm 5$	$714.4 \pm 10$ [9]
	$303.4 \pm 5$	$278.4 \pm 5$	$70.4 \pm 5$	$696.2 \pm 10$
	аддитивный расчет по уравн.(4)	аддитивный расчет		Расчет по уравн.(5)

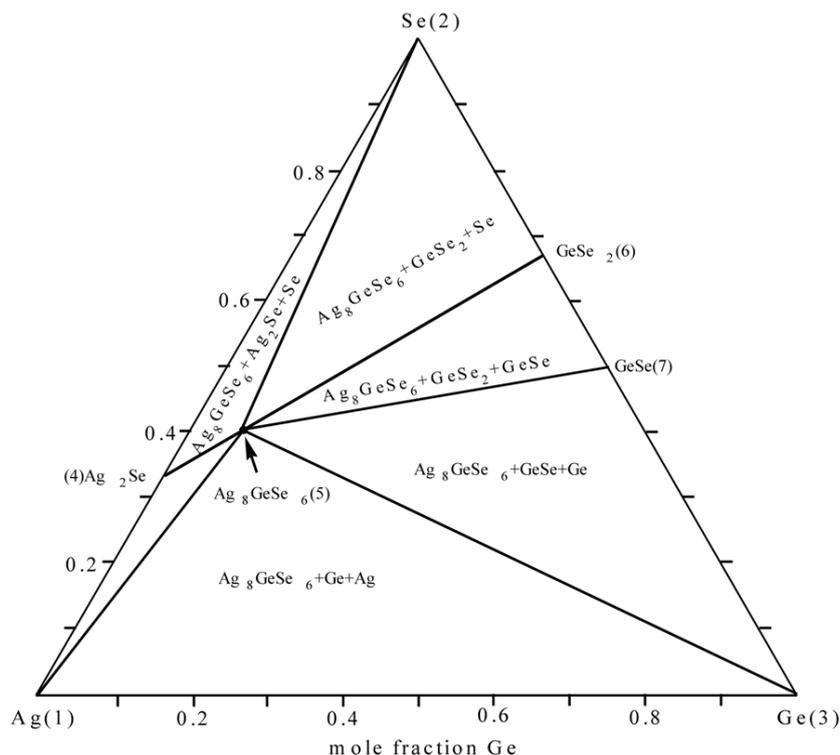


Рис. 3. Фазовые области системы Ag-Ge-Se в температурном интервале 300-500 К

#### Триангуляция системы Ag-Ge-Se

Для практического использования фазовых диаграмм тройных систем со сложным взаимодействием компонентов целесообразно их разделить на симплексы – квазибинарные, квазитройные и взаимные системы. Разделение системы Ag-Ge-Se на квазитройные системы с учетом образования одного тройного соединения  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  представлено на рис. 3.

При переходе от одного стандартного состояния к другому пересчитываются концентрации компонентов. Для упрощения этой задачи и выполнения расчетов на компьютере целесообразно использовать матрицы, связывающие концентрации компонентов тройной системы Ag-Ge-Se с компонентами ее подсистем. Связь между концентрацией (моль доля) компонентов ( $z_i$ ) тройной системы и ее подсистем ( $x_i$ ) выражается формулами:

$$z_i = Mx_i; \quad x_i = M^{-1}z_i \quad (6)$$

Здесь  $M$  и  $M^{-1}$  – квадратная матрица третьего порядка и обратная матрица, указывающие концентрации компонентов в узлах тройной системы и подсистем, соответственно.

Для подсистемы 1–4–5 (рис. 3):

$$\begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} x_1 \\ x_4 \\ x_5 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} x_1 \\ x_4 \end{pmatrix} = M^{-1} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{pmatrix} \quad (7)$$

где  $z_1, z_2, z_3$  – моль. доли Ag, Se, Ge в тройной системе Ag-Ge-Se;  $x_1, x_4, x_5$  – моль доли Ag,  $\text{Ag}_{0.667}\text{Se}_{0.333}$  ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) и  $\text{Ag}_{0.533}\text{Ge}_{0.067}\text{Se}_{0.4}$  ( $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ) в квазитройной системе 1–4–5.

$$M(1-4-5) = \begin{pmatrix} 1 & 0.667 & 0.533 \\ 0 & 0.333 & 0.4 \\ 0 & 0 & 0.067 \end{pmatrix};$$

$$M^{-1}(1-4-5) = \begin{pmatrix} 1 & -2.003 & 4.003 \\ 0 & 3.003 & -17.9284 \\ 0 & 0 & 14.9254 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Следовательно,

$$z_1 = x_1 + 0.667x_4 + 0.533x_5;$$

$$z_2 = 0.333x_4 + 0.4x_5;$$

$$z_3 = 0.067x_5;$$

$$x_1 = z_1 - 2.003z_2 + 4.003z_3;$$

$$x_4 = 3.003z_2 - 17.928z_3;$$

$$x_5 = 14.925z_3.$$

Для остальных квазитройных систем 4-2-5, 5-2-6, 5-6-7, 5-7-3 и 1-5-3 (рис. 3) представляем только прямые М матрицы, на основании которых с помощью компьютера можно определить обратные матрицы.

$$M(4-2-5) = \begin{vmatrix} 0.667 & 0 & 0.533 \\ 0.333 & 1 & 0.4 \\ 0 & 0 & 0.067 \end{vmatrix},$$

$$M(5-2-6) = \begin{vmatrix} 0.533 & 0 & 0 \\ 0.4 & 1 & 0.667 \\ 0.067 & 0 & 0.333 \end{vmatrix},$$

$$M(5-6-7) = \begin{vmatrix} 0.533 & 0 & 0 \\ 0.4 & 0.667 & 0.5 \\ 0.067 & 0.333 & 0.5 \end{vmatrix},$$

$$M(5-7-3) = \begin{vmatrix} 0.533 & 0 & 0 \\ 0.4 & 0.5 & 0 \\ 0.067 & 0.5 & 1 \end{vmatrix},$$

$$M(1-5-3) = \begin{vmatrix} 1 & 0.533 & 0 \\ 0 & 0.4 & 0 \\ 0 & 0.067 & 1 \end{vmatrix}.$$

### Заключение

Тройная система Ag-Ge-Se с образованием одного конгруэнтно плавящегося тройного соединения  $Ag_8GeSe_6$  с помощью матриц третьего порядка разделена на 6 квазитройных подсистем  $Ag-Ag_2Se-Ag_8GeSe_6$ ,

$Ag_2Se-Ag_8GeSe_6-Se$ ,  $Ag_8GeSe_6-GeSe_2-Se$ ,  
 $Ag_8GeSe_6-GeSe_2-GeSe$ ,  $Ag_8GeSe_6-GeSe-Ge$ ,  
 $Ag_8GeSe_6-Ag-Ge$ .

### Список литературы

1. Мовсум-заде А.А., Салаева З.Ю., Аллазов М.Р. Система Ag-Ge-Se // Ж. Неорган. Химии. – 1987, Т. 32, № 7. – С. 1705–1709.
2. Мамедов А.Н., Аждарова Д.С., Ахмедова Дж.А., Абилов Ч.И. Неорганические вещества, синтезированные и исследованные в Азербайджане. Справочник. – Баку. ЭЛМ. 2004. – 462 с.
3. Физико-химические основы полупроводниковых веществ. Справочник. Коллектив авторов. – М.: Наука, 1978. – 339 с.
4. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Алвердиев И.Дж., Алиева З.М. // Сборник материалов Всероссийской конференции «Современные проблемы химической науки и образования» с международным участием, посвящённой 75-летию со дня рождения В.В. Кормачева. Чебоксары, 19-20 апреля 2012 г., С.20.
5. Shamshad K.A., Lal J.K., Al\_Agel F.A., and Alvi M.A. Non-isothermal crystallization in Ga-Se-Ag chalcogenide glass by differential scanning calorimetry // J. Alloys Compd., 2013. V. 554. P. 227–231.
6. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, eds. P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, ASM, 1997.
7. O'Hare P.A.G., Susman S., Volin K.J. The energy difference between the crystalline and vitreous forms of germanium diselenide as determined by combustion calorimetry in fluorine. The Ge-Se bond energy // J. Non-Crystall. Solids. 1987. V. 89, Is. 1–2. P. 24–30.
8. Boone Steve, Kleppa Enthalpies of formation for Group IV selenides ( $GeSe_2$ ,  $GeSe_2(am)$ ,  $SnSe$ ,  $SnSe_2$ ,  $PbSe$ ) by direct-combination drop calorimetry // Thermochimica Acta. 1992. V. 197, Is. 1. P. 109–121.
9. Moroz M.V., Prokhorenko M.V. Determination of thermodynamic properties of saturated solid solutions of the Ag-Ge-Se system using EMF technique // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. № 7. P. 697–702.
10. Kurbanova R.D., Mamedov A.N., Alidzhanov A.M., Agdamskaya S.G. System PbTe-CoSe<sub>2</sub> // Inorg. Materials. 2002. No.7. P. 792–802.