

М.В. Мороз<sup>1</sup>, О.Г. Миколайчук<sup>2</sup>, М.В. Прохоренко<sup>3</sup>, В.М. Мороз<sup>1</sup>

## Термодинамічні властивості проміжних фаз системи Ag-Bi-Se в інтервалі температур 535-578 К

<sup>1</sup>Кафедра фізики Національного університету водного господарства та природокористування,  
вул. Соборна, 11, Рівне, 33000, e-mail: riv018@i.ua

<sup>2</sup>Кафедра фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 8а, Львів, 79005

<sup>3</sup>Кафедра картографії та геопросторового моделювання Національного університету Львівська політехніка,  
вул. Степана Бандери, 12, Львів, 79013

В гальванічних елементах C|Ag|Ag|скло Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>|D|C (C – струмові електроди, D – гетерофазні сплави системи Ag–Bi–Se, Ag|Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> – двошарова мембрана з чисто іонною (Ag<sup>+</sup>) електропровідністю) здійснено синтез срібла з гетерофазними сплавами системи. Відомості про температурну залежність ерс гальванічних елементів в інтервалі 535-578 К використані для розрахунку значень термодинамічних функцій фаз β'-AgBiSe<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та BiSe в стандартному стані.

**Ключові слова:** неорганічні системи, термодинаміка, термодинамічні функції.

Стаття постуила до редакції 21.04.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

### Вступ

Система Ag–Bi–Se (I) характеризується утворенням напівпровідникових сполук Ag<sub>2</sub>Se, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, BiSe та AgBiSe<sub>2</sub> [1] сплавам селеніду срібла та потрійної фази властивий поліморфізм. Структурні зміни в кристалах відбуваються при 404 К та 578 К відповідно, мають зміст фазового переходу першого роду та супроводжуються, згідно наших досліджень, близькими значеннями теплових ефектів. Температури конгруентного плавлення β-Ag<sub>2</sub>Se, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та α-AgBiSe<sub>2</sub> становлять 1170 К [2], 979 К [3] та 1035 К [4] відповідно. Для BiSe встановлено інконгруентний спосіб плавлення, 880 К [3]. Кристалохімія формування ковалентних зв'язків в AgBiSe<sub>2</sub> передбачає варіант квазівільного стану Ag<sup>+</sup> в межах кристалічної ґратки [5]. Сплави з ґратками такої структури мають характеризуватись великими абсолютними значеннями іонної (Ag<sup>+</sup>) електропровідності. В наших дослідженнях порошкоподібного AgBiSe<sub>2</sub> методом диференціально-термічного аналізу (ДТА), в інтервалі 300–570 К, встановлено зміни теплоємності сплаву при 450 К, 490 К та 535 К (±5 К). Структурні зміни характеризуються незначними тепловими ефектами, що проявляються у вигляді зломів на термограмах нагріву. Рентгенограми сплавів AgBiSe<sub>2</sub> загартованих від температур 470 К, 510 К та 560 К містять відмінності у наборі та інтенсивності інтерференційних максимумів. В даній роботі

структурні перебудови в кристалах низькотемпературної модифікації потрійної фази розглядаються як вияв політипізму: β''''-AgBiSe<sub>2</sub> → β'''-AgBiSe<sub>2</sub> → β''-AgBiSe<sub>2</sub> → β'-AgBiSe<sub>2</sub> → α-AgBiSe<sub>2</sub> при температурах 450 К, 490 К, 535 К та 578 К відповідно. Термодинамічні властивості напівпровідникових сполук системи (I) вивчені недостатньо. Для α-Ag<sub>2</sub>Se, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та BiSe встановлені значення ентальпії та ентропії утворення із елементів в стандартному стані ( $p = 10^5$  Па,  $T = 298$  К) [6]. Для AgBiSe<sub>2</sub> відомості про значення термодинамічних функцій відсутні.

Мета роботи: використовуючи метод ерс [7], розрахувати значення термодинамічних функцій фаз β'-AgBiSe<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та BiSe в інтервалі температур 535–578 К.

### I. Методика експерименту

Розрахункам значень термодинамічних функцій передували експериментальні роботи по вивченню методами фізико-хімічного аналізу способу триангуляції субсолідусної частини T-x-простору (I), встановленню рівнянь потенціалоутворюючих реакцій в гальванічних елементах (електрохімічних комірках – ЕХК), вивченню залежності ерс (ε) ЕХК від температури.

Синтез кристалічних та склоподібного сплавів здійснено сплавленням елементів напівпровідникової

чистоти у вакуумованих до тиску  $p \sim 1$  Па кварцевих ампулах. Скло складу  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  отримано гартуванням розплаву у воду з льодом. Сплави подрібнювали до розміру частинок  $\leq 5$  мкм. Гомогенізуючий відпал кристалічних порошкоподібних сплавів здійснено при  $T = 560$  К. В подальшому їх використовували для встановлення положення ліній двофазних рівноваг в триелементній частині  $T$ - $x$ -простору (I), виготовлення ЕХК. Контроль фазового складу сплавів здійснено методами рентгенофазового (РФА), мікроструктурного та ДТА. РФА виконано на дифрактометрі STOE STADI P з використанням програм STOE WinX<sup>POW</sup> (версія 2.21) [8] та PowderCell (версія 2.3) [9].

Реакції срібла та гетерофазних сплавів (I) здійснені в ЕХК структури C|Ag|AgI|скло  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ |D|C. Порошкоподібні складові комірок (C – графітові струмові електроди, срібло, D – гетерофазні сплави системи Ag–Bi–Se, AgI|скло  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  – двошарова мембрана з чисто іонною ( $\text{Ag}^+$ ) електропровідністю) впресовували в наскрізні отвори діаметром 2 мм, виготовленні у фторопластовій основі, до густини  $\rho = (0,93 \pm 0,02) \rho_0$ , де  $\rho_0$  – експериментально визначена густина литих сплавів. Дослідження величини ерс комірок виконано в інтервалі 520–578 К ( $\pm 5$  К) в газовій суміші  $\text{H}_2$  та  $\text{Ag}_2$ , взятих у молярному співвідношенні 1:9, при  $p \approx 10^5$  Па. Повнота зв'язування дифундуючих  $\text{Ag}^+$  в рівноважну суміш фаз D підтверджена в окремих експериментах, шляхом РФА механічних сумішей порошкоподібних срібла та фаз D, витриманих у вказаному температурному інтервалі впродовж 7–10 хв. Значення  $\varepsilon$  отримані безпосередньо вольтметром з вхідним опором  $> 10^{10}$  Ом.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 зображено ізотермічний переріз (I) при  $T = 298$  К. Поділ концентраційного простору здійснюють лінії двофазних рівноваг між точкою складу потрійної фази та точками подвійних фаз  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{BiSe}$ , селену, вісмуту; між точками складу  $\text{Ag}_2\text{Se}$  та вісмуту. Встановлений поділ властивий всій субсолідусній частині  $T$ - $x$ -простору (I). Згідно рис. 1 синтез  $\beta'$ - $\text{AgBiSe}_2$ ,  $\text{BiSe}$  та  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{Se}$  в ЕХК можливий за умови використання в якості структурного елемента D сплавів ділянок  $\text{AgBiSe}_2$ – $\text{Se}$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{AgBiSe}_2$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ – $\text{BiSe}$ ,  $\text{AgBiSe}_2$ – $\text{BiSe}$ – $\text{Bi}$  та  $\text{Ag}_2\text{Se}$ – $\text{AgBiSe}_2$ – $\text{Bi}$  відповідно. Вибір кількісного співвідношення фаз для сплаву D в межах вказаних ділянок (I) є довільним. На рис. 2 зображено залежність ерс комірок від температури.

$\text{AgBiSe}_2$  належить до сімейства сполук складу  $A^1B^VC^{VI}_2$  ( $A$  – Cu, Ag;  $B$  – As, Sb, Bi;  $C$  – S, Se, Te). Середня концентрація валентних електронів на один атом становить 4,5. Кристалохімія розглядає дві моделі утворення ковалентних зв'язків в  $A^1B^VC^{VI}_2$  [5].

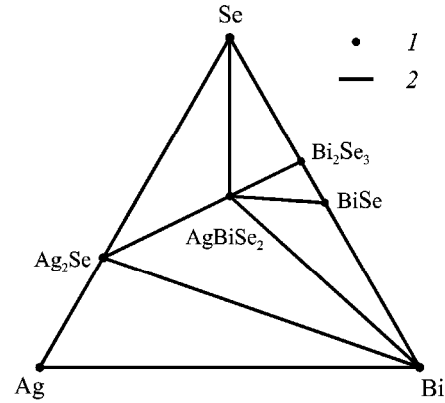


Рис. 1. Ізотермічний переріз  $T$ - $x$  простору системи Ag–Bi–Se при  $T=298$  К: 1, 2 – одно- та двофазні сплави відповідно.

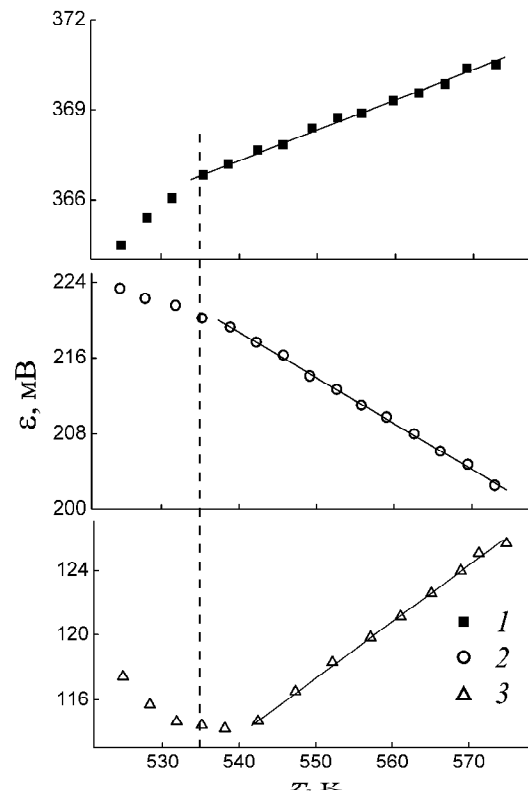


Рис. 2. Температурні залежності ерс комірок C|Ag|AgI|скло  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ |D|C синтезу в D: 1, 3 –  $\text{AgBiSe}_2$ ; 2 –  $\text{AgBiSe}_2$ ,  $\text{BiSe}$ .

Одна з них передбачає здійснення зв'язків електронами, що описуються чистими атомними  $p$ -функціями. Для таких зв'язків характерна октаедрична координація атомів в ґратці. Експериментами встановлено, що більшість сполук  $A^1B^VC^{VI}_2$  утворюють кубічну ґратку типу NaCl. Друга модель утворення хімічних зв'язків враховує іонні стани атомів. Згідно такої схеми A та B віддають по одному електрону двом атомам C. Ковалентні зв'язки виникають лише між атомами B та C, які і забезпечують “жорсткий каркас” ґратки. Іони  $A^+$  є квазівільними, знаходяться в середині ґратки та забезпечують її електронейтральність. Сплави з ґратками такої структури мають характеризуватись

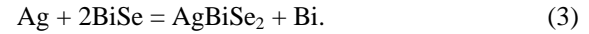
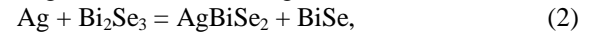
значними абсолютними значеннями іонної ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ) складової електропровідності. Для кристалічних різновидностей низькотемпературної модифікації потрійної фази ( $\beta$ - $\text{AgBiSe}_2$ ,  $T < 578$  К) прогнозується відмінність у періодичності пошарового включення структур  $\alpha$ - $\text{AgBiSe}_2$  [10].

**2.1. Термодинамічні властивості  $\beta$ - $\text{AgBiSe}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  та  $\text{BiSe}$  в інтервалі температур 535–578 К.**

Рівноважний сплав  $D$  ділянки  $\text{AgBiSe}_2$ - $\text{Se}$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  сформовано з  $\text{Ag}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , взятих у молярному співвідношенні 1:1:1. Сплав ділянки  $\text{AgBiSe}_2$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ - $\text{BiSe}$  сформовано з  $\text{Ag}$  та  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , взятих у молярному співвідношенні 1:2. Сплав з ділянки  $\text{AgBiSe}_2$ - $\text{BiSe}$ - $\text{Bi}$  сформовано з  $\text{Ag}$  та  $\text{BiSe}$ , взятих у молярному співвідношенні 1:4. Рівноважні сплави  $D$ , трьох ділянок належать трьом січним концентраційного трикутника (I) проведеним через точку складу срібла та точки сполук  $\text{AgBiSe}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{BiSe}$ .

Рівняння потенціалоформуючих реакцій срібла із сплавами  $D$  зазначених ділянок концентраційного

трикутника (I) в ЕХК мають вигляд:



Для температурної залежності ерс комірок отримані наступні рівняння:

$$\varepsilon_1 = 0.31774 + 0.0921 \cdot 10^{-3} T \text{ (В)}, R^2 = 0.9849, \quad (4)$$

$$\varepsilon_2 = 0.48139 - 0.486 \cdot 10^{-3} T \text{ (В)}, R^2 = 0.9978, \quad (5)$$

$$\varepsilon_3 = -0.061283 + 0.3254 \cdot 10^{-3} T \text{ (В)}, R^2 = 0.9964. \quad (6)$$

Реакції (1) та (3) ендотермічні, а реакція (2) – екзотермічна. Енергії Гіббса реакцій

$$-\Delta G_T = nF\varepsilon(T), \quad (7)$$

у випадку (1), (3) більші, а для (2) менші теплового ефекту  $-\Delta H$  в гальванічному елементі на величину ентропійного доданку  $T\Delta S$ , де  $n = 1$ ,  $F = 96487.1$  Кл/моль – валентність потенціалоформуючого іона ( $\text{Ag}^+$ ) та число Фарадея відповідно.

Згідно (1)–(3):

$$\Delta G_{T, (1)} = \Delta G_{T, \text{AgBiSe}_2} - \frac{1}{2} \Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3} - \frac{1}{2} \Delta G_{T, \text{Se}} - \Delta G_{T, \text{Ag}}, \quad (8)$$

$$\Delta G_{T, (2)} = \Delta G_{T, \text{AgBiSe}_2} + \Delta G_{T, \text{BiSe}} - \Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3} - \Delta G_{T, \text{Ag}}, \quad (9)$$

$$\Delta G_{T, (3)} = \Delta G_{T, \text{AgBiSe}_2} + \Delta G_{T, \text{Bi}} - 2\Delta G_{T, \text{BiSe}} - \Delta G_{T, \text{Ag}}, \quad (10)$$

де  $\Delta G_{T, \text{AgBiSe}_2, \text{Bi}_2\text{Se}_3, \text{BiSe}}$  – енергії Гіббса процесу утворення  $\beta'$ - $\text{AgBiSe}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{BiSe}$  із елементів при температурі  $T$ ;  $\Delta G_{T, \text{Ag}, \text{Bi}, \text{Se}}$  – доданки  $\Delta G_{T, (1)-(3)}$ , обумовлені зміною теплоємності елементів при нагріві від 298 К до температури  $T$ . Виконані в наближенні  $\Delta C_p = \text{const}$  розрахунки вкладів  $\Delta G_{T, \text{Ag}, \text{Bi}, \text{Se}}$  в  $\Delta G_{T, (1)-(3)}$  становлять  $< 0,5$  %. Нехтуючи вкладами змін теплоємностей елементів в значення  $\Delta G_{T, (1)-(3)}$  одержимо

$$\Delta G_{T, (1)} = \Delta G_{T, \beta'\text{-AgBiSe}_2} - \frac{1}{2} \Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3}, \quad (11)$$

$$\Delta G_{T, (2)} = \Delta G_{T, \beta'\text{-AgBiSe}_2} + \Delta G_{T, \text{BiSe}} - \Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3} \quad (12)$$

$$\Delta G_{T, (3)} = \Delta G_{T, \beta'\text{-AgBiSe}_2} - 2\Delta G_{T, \text{BiSe}}. \quad (13)$$

В наближенні незначних відмінностей термодинамічних функцій фаз в межуючих трифазних ділянках концентраційного трикутника (I), (11)–(13) утворюють систему лінійних рівнянь з трьома невідомими  $\Delta G_{T, \beta'\text{-AgBiSe}_2}$ ,  $\Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3}$  та  $\Delta G_{T, \text{BiSe}}$ . Розв'язком системи рівнянь відносно невідомих параметрів отримано:

$$\Delta G_{T, \beta'\text{-AgBiSe}_2} = 4\Delta G_{T, (1)} - 2\Delta G_{T, (2)} - \Delta G_{T, (3)}, \quad (14)$$

$$\Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3} = 6\Delta G_{T, (1)} - 4\Delta G_{T, (2)} - 2\Delta G_{T, (3)}, \quad (15)$$

$$\Delta G_{T, \text{BiSe}} = 2\Delta G_{T, (1)} - \Delta G_{T, (2)} - \Delta G_{T, (3)} \quad (16)$$

Враховуючи (4)–(7), (11)–(13) рівняння (14)–(16) набудуть вигляду

$$\Delta G_{T, \beta'\text{-AgBiSe}_2} = (-35.7 - 97.9 \cdot 10^{-3} T) \text{ кДж/моль}, \quad (17)$$

$$\Delta G_{T, \text{Bi}_2\text{Se}_3} = (-10.1 - 178 \cdot 10^{-3} T) \text{ кДж/моль}, \quad (18)$$

$$\Delta G_{T, \text{BiSe}} = (-20.8 - 33.3 \cdot 10^{-3} T) \text{ кДж/моль}. \quad (19)$$

Рівняння (17)–(19) визначають усереднені по межуючих трифазних ділянках концентраційного трикутника (I) термодинамічні властивості граничних твердих розчинів на основі структурної різновидності низькотемпературної модифікації потрійної фази  $\beta'$ - $\text{AgBiSe}_2$ , фаз  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  та  $\text{BiSe}$  в інтервалі температур 535–578 К. Числові значення термодинамічних функцій фаз в стандартному стані внесено в таблицю. В роботі [6] ентальпії  $-\Delta H^0$  утворення  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  та  $\text{BiSe}$  стехіометричного складу із елементів в стандартних умовах охарактеризовані значенням 140 кДж/моль та 53 кДж/моль відповідно. Отримані в (18), (19) значення ентальпії утворення сполук в стандартних умовах характеризують їх як фази змінного складу.

**Таблиця**  
Значення термодинамічних функцій фаз системи  
Ag–Bi–Se

Фаза	$p$ , Па	$T$ , К	$-\Delta G^0$ , кДж/моль ( $\pm 0,1$ )	$-\Delta H^0$ , кДж/моль ( $\pm 0,1$ )	$\Delta S^0$ , Дж/(моль·К) ( $\pm 0,5$ )
$\beta'$ - AgBiSe <sub>2</sub>	10 <sup>5</sup>	535	88,1	35,7	97,9
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	10 <sup>5</sup>	535	105,4	10,1	178
BiSe	10 <sup>5</sup>	535	38,6	20,8	33,3

залежності енергії Гіббса утворення із елементів граничних твердих розчинів на основі сполук  $\beta'$ -AgBiSe<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та BiSe системи Ag–Bi–Se в інтервалі температур 535 - 578 К. В рівняннях враховано експериментальні дані про спосіб поділу субсолідусної частини  $T$ - $x$ -простору системи Ag–Bi–Se, зміст потенціалоформуючих реакцій (структурні зміни в AgBiSe<sub>2</sub>, властивості подвійних та потрійної сполук як фаз змінного складу), температурну залежність ерс гальванічних елементів. Значення термодинамічних функцій фаз в стандартному стані для інтервалу 535 - 578 К розраховані в наближенні

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \frac{\partial \Delta S}{\partial T} = 0.$$

## Висновки

Отримано аналітичні рівняння температурної

*Мороз М.В.* – к.ф.-м.н., ст. викладач;  
*Миколайчук О.Г.* – к.ф.-м.н., професор;  
*Прохоренко М.В.* – к.ф.-м.н., ст. викладач;  
*Мороз В.М.* – к.ф.-м.н., доцент.

- [1] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник (Наука, Москва, 1979).
- [2] М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов (Металлургиздат, Москва, 1962).
- [3] R. Blachnik, B. Gather, J. Less. Common. Metals. 48(2), 205 (1976).
- [4] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина и др., Полупроводниковые соединения, их получение и свойства (Наука, Москва, 1967).
- [5] В.Я. Угай, Введение в химию полупроводников (Высшая школа, Москва, 1965).
- [6] К.С. Mills, Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides (Butterworth, London, 1974).
- [7] А.Г. Морачевский, Г.Ф. Воронин, В.А. Гейдерих, И.Б. Куценко, Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем (Академкнига, Москва, 2003).
- [8] Stoe WinX<sup>POW</sup>, version 2.21, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, (2007).
- [9] W. Kraus, G. Nolze. PowderCell for Windows (version 2.3). Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, (1999).
- [10] А. Верма, П. Кришна, Полиморфизм и политипизм в кристаллах (Мир, Москва, 1969).

M.V. Moroz<sup>1</sup>, O.G. Mykolaychuk<sup>2</sup>, M.V. Prokhorenko<sup>3</sup>, V.M. Moroz<sup>1</sup>

## Thermodynamic Properties of Intermediate Phases of the Ag–Bi–Se System in the Temperature Range 535–578 K

<sup>1</sup>Department of physics National University of Water Management and Nature Resources Use,  
11, Soborna Str., Rivne, 33000, e-mail: [riv018@i.ua](mailto:riv018@i.ua)

<sup>2</sup>Department for metal physics Ivan Franko National University,  
8a, Kyryla and Mefodiya Str., Lviv, 79005

<sup>3</sup>Department of cartography and geospatial modeling Lviv Polytechnic National University,  
12, Stepana Bandery Str, Lviv, 79013

In the galvanic elements C|Ag|AgI|glass Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>|D|C (C – current electrodes, D – heterophase alloys of the Ag–Bi–Se system, AgI|glass Ag<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub> – two layer membrane with pure ionic (Ag<sup>+</sup>) conductivity) synthesis Ag with heterophase alloys of system was exercise. Data on the emf temperature dependence of galvanic elements are used to calculate the values of thermodynamic function of  $\beta'$ -AgBiSe<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and BiSe phases in the temperature range 535–578 K.