

UOT 536:546.231

Ag₈GeSe₆ BİRLƏŞMƏSİNİN FAZA ÇEVRİLMƏSİ VƏ TERMODİNAMİK XASSƏLƏRİ***S.M.Baqheri, İ.C.Alverdiyev, *Y.Ə.Yusibov, M.B.Babanlı***Bakı Dövlət Universiteti**AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: Babanly_mb@rambler.ru***Gəncə Dövlət Universiteti**Gəncə ş., Şah İsmayıl Xətai pr.,187; e-mail:info@qsu.az*

Gümüş elektroduna nəzərən qatılıq dövrəsinin EHQ-nin ölçülməsi ilə Ag₈GeSe₆ birləşməsi 295-430K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Bu birləşmənin 320K-də polimorf çevrilməyə məruz qalması müəyyən edilmiş, onun hər iki kristallik modifikasiyasının parsial və integral termodinamik funksiyaları, həmçinin polimorf çevrilmə entalpiyası və entropiyası hesablanmışdır.

Açar sözlər: *gümüş-germanium selenidi, Ag₈GeSe₆, termodinamik funksiyalar, polimorf çevrilmə, EHQ üsulu.*

Gümüşün p²-elementlərlə xalkogenidləri və onlar əsasında çoxkomponentli fazalar perspektivli funksional materiallardır. Onların bir çoxu maraqlı yarımkəçirici, fotoelektrik, akustooptik və termoelektrik xassələrinə malikdir, bəziləri isə superionkeçiriciləri olub, ionselektiv elektrodlar, bərk elektrolitlər və s. kimi istifadə edilə bilər [1-5].

Ag-Ge-Se sistemində faza tarazlıqları bir sıra işlərdə öyrənilmişdir [1,6-9]. Müəyyən edilmişdir ki, bu sistemdə Ag₈GeSe₆ tərkibli birləşmə əmələ gəlir. Bu birləşmə 1175K-də [6-8] ([9]-a görə 1158K) temperaturda

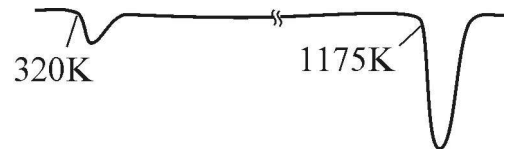
konqruent əriyir və 321K-də polimorf çevrilməyə məruz qalır. Aşağıtemperaturlu modifikasiya (α-Ag₈GeSe₆) ortorombik sinqoniyada (F.qr.Pmn2₁) kristallaşır (a = 0.7823, b = 0.7712, c = 1.0885 nm) [10], yüksəktemperaturlu β-Ag₈GeSe₆ isə qəfəs periodu a = 1.099 nm [9] olan kubik quruluşa (F.qr.F-43m) malikdir.

Təqdim olunan işdə Ag₈GeSe₆ birləşməsinin faza çevrilməsi və termodinamik xassələri bərk elektrolitli EHQ üsulu ilə tədqiq edilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Tədqiqatlar aparmaq üçün Ag₈GeSe₆ birləşməsi sintez edilmişdir. Sintez yüksək təmizlik dərəcəsinə malik olan (99.999%) ilkin bəsit maddələrin stexiometrik nisbətdə götürülmüş qarışığının kvars ampulada vakuum şəraitində (10⁻²Pa) əridilməsi ilə aparılmışdır. Birləşmənin ərimə temperaturunda selenin buxar təzyiqi yüksək olduğundan sintez məili sobada ikizonalı rejimdə aparılmışdır. Yüksəktemperaturlu zonanın temperaturu 1100K, "aşağıtemperaturlu" zonanın temperaturu isə 900K (selenin qaynama temperaturu 958K aşağı [11]) olmuşdur.

Sintez olunan nümunənin qızma termoqramı (şəkl.1) onun 320K-də polimorf çevrilməyə məruz qalmasını və 1175K-də əriməsini göstərir ki, bu da ədəbiyyat məlumatlarına [6-8] uyğun gəlir.



Şəkil 1. Ag₈GeSe₆ birləşməsinin qızma termoqramı

Rentqenfaza analizi də sintez olunan nümunənin bircinsli olmasını təsdiq edir. Ovuntu difraktoqramı [10]-da verilənlə üst-üstə düşür və ortorombik sinqoniyada tam indekslanır. TOPAZ 3.0 kompüter proqramı ilə Ag_8GeSe_6 üçün aşağıdakı kristalloqrafik parametrlər hesablanmışdır: F.qr. $\text{Pmn}2_1$, $a = 0.78251$, $b = 0.77102$, $c = 1.08891$ nm.

EHQ ölçmələri aparmaq üçün



qatılıq dövrəsi tərtib edilmişdir. Burada elektrolit olaraq otaq temperaturunda Ag^+ ionlarına görə yüksək ($\sigma_i = 0.25 \hat{I}m^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$) ion keçiriciliyinə və olduqca kiçik ($10^{-9} \text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$) elektron keçiriciliyinə malik olan Ag_4RbI_5 bərk superionkeçiricisi götürülmüşdür. Həmin elektrolit gümüş əsaslı bir sıra sistemlərin EHQ üsulu ilə termodinamik tədqiqində uğurla istifadə edilmişdir [12,13].

Ag_4RbI_5 birləşməsi kimyəvi təmiz RbI və AgI birləşmələrindən [13]-də göstərilən metodika ilə sintez edilmişdir. Alınmış silindrik formalı diametri ~8mm olan külçədən

qalınlığı ~4mm olan həblər kəsilmiş və (1) qatılıq dövrəsində elektrolit kimi istifadə edilmişdir.

Sağ elektrod hazırlamaq üçün sintez edilmiş Ag_8GeSe_6 nümunəsi toz halına salınmış və preslənərək diametri ~8 mm, qalınlığı 3-4 mm olan həb alınmışdır.

(1) qatılıq dövrəsinin tərtib olunması və EHQ ölçmələri metodikaları [12,13]-də verildiyi kimi olmuşdur. EHQ ölçmələri V7-34A markalı rəqəmlı voltmetrlə, kompensasiya üsulu ilə 298-430 K temperatur intervalında aparılmışdır. EHQ-nin ilk təkrarlanan qiymətləri elektrokimyəvi yuvanı 360K-də 30-40s. saxladıqdan, sonrakılar isə verilmiş temperaturun sabitləşməsindən 3-4 s. sonra alınmışdır. EHQ-nin o qiymətləri təkrarlanan hesab edilmişdir ki, verilmiş temperaturda qızma və soyuma zamanı bir neçə ölçmənin nəticəsi 0.5 mV-dan çox fərqlənməsin.

Ölçmələr əvvəlcə yüksəktemperaturlu β - Ag_8GeSe_6 fazasının davamlı olduğu, 325-430 K sonra isə aşağıtemperaturlu α - Ag_8GeSe_6 fazasının davamlı olduğu 298-317 K temperatur intervalında aparılmışdır.

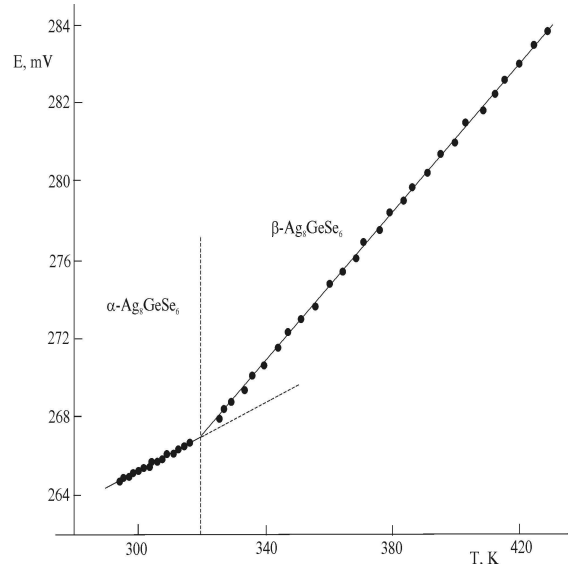
TƏCRÜBİ NƏTİCƏLƏRİN İŞLƏNMƏSİ VƏ MÜZAKİRƏSİ

(1) qatılıq dövrəsinin EHQ qiymətlərinin temperaturdan asılılıq qrafiki şəkil 2-də verilir. Göründüyü kimi bu asılılıq müxtəlif bucaq əmsalına malik olan iki düz xəttəndən ibarətdir. Onlar 320K-də kəsişirlər ki, bu da həmin temperaturda Ag_8GeSe_6 birləşməsinin polimorf çevrilməyə malik olması haqqında ədəbiyyat məlumatlarını təsdiq edir.

Termodinamik hesablamalar aparmaq üçün biz əvvəlcə xüsusi kompüter proqramı vasitəsilə ən kiçik kvadratlar üsulu ilə EHQ-nin temperaturdan xətti asılılıq tənliklərini aldığımız. Onlar elmi ədəbiyyatda tövsiyyə olunan [12, 13]

$$E = a + bT \pm t \left[(S_E^2 / n) + S_b^2 \cdot (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

şəklində cədvəl 1-də verilir. (2) tənliyində n ədədi E və T qiymətləri cütlərinin sayı; S_E və S_b – müvafiq olaraq, ayrı-ayrı EHQ ölçmələrinin və b əmsalının dispersiyası; \bar{T} – orta temperatur, K; t – Stüdent kriteriyasıdır.



Şəkil 2. (1) qatılıq dövrəsinin EHQ qiymətlərinin temperaturdan asılılıq.

Cədvəl 1. Ag₈GeSe₆ birləşməsinin kristallik modifikasiyaları üçün (1) dövrəsinin EHQ-nin temperaturdan asılılıq tənlikləri

Faza	Temperatur intervalı, K	$E, mV = a + bT \pm 2S_E(T)$
α -Ag ₈ GeSe ₆	298-317	$237,7 + 0,092T \pm 2,2 \left[\frac{0,06}{15} + 4 \cdot 10^{-5} (T - 306,9)^2 \right]^{1/2}$
β -Ag ₈ GeSe ₆	325-430	$218,2 + 0,153T \pm 2 \left[\frac{0,18}{24} + 8,1 \cdot 10^{-6} (T - 371,4)^2 \right]^{1/2}$

Cədvəl 1-də verilən tənliklərdən

$$\Delta \bar{G}_{Ag} = -zFE \quad (3)$$

$$\Delta \bar{H}_{Ag} = -z \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -zFa \quad (4)$$

$$\Delta \bar{S}_{Ag} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = zFb \quad (5)$$

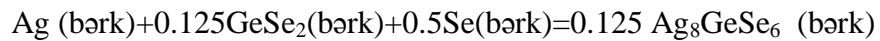
(burada z-potensialəmələgətirici ionun yükü, F-Faradey ədədidir) termodinamik ifadələri əsasında Ag₈GeSe₆ birləşməsinin hər iki modifikasiyasında gümüşün parsial termodinamik funksiyaları hesablanmışdır (cədvəl 2).

Cədvəl 2. Ag₈GeSe₆ birləşməsinin kristallik modifikasiyalarında gümüşün parsial molyar funksiyaları

Faza	T, K	$-\Delta \bar{G}_{Ag}$	$-\bar{H}_{Ag}$	$\Delta \bar{S}_{Ag},$
		kJ · mol ⁻¹		C · mol ⁻¹ · K ⁻¹
α - Ag ₈ GeSe ₆	298	25.582±0.014	22.93±0.38	8.88±1.23
β - Ag ₈ GeSe ₆	400	26.968±0.043	21.05±0.21	14.76±0.55

Ag-Ge-Se sisteminin bərkfaza tarazlıqları diaqramından [6,8] məlumdur ki, 490K-dən aşağı temperaturlarda Ag₈GeSe₆ birləşməsindən tarazlıq şəraitində 1 mol təmiz gümüş ayrılması onun GeSe₂+Se heterogen

qarışıqına parçalanmasına səbəb olardı. Bu onu göstərir ki [12], əks proses, yəni (1) qatılıq dövrəsində Ag₈GeSe₆ üçün potensial-əmələgətirici reaksiya tənliyi belə yazılmalıdır:



Onda Ag₈GeSe₆ birləşməsinin əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi və entalpiyası üçün

$$\Delta_f Z(Ag_8GeSe_6) = 8\Delta \bar{Z}_{Ag} + \Delta_f Z(GeSe_2) \quad (6)$$

(burada Z işarəsi G və ya H funksiyasıdır), entropiyası üçün isə

$$S^0(Ag_8GeSe_6) = 8[\Delta \bar{S}_{Ag} + S^0(Ag)] + 4S^0(Se) + S^0(GeSe_2) \quad (7)$$

yaza bilərik.

(6) və (7) ifadələri əsasında Ag₈GeSe₆ birləşməsinin hər iki modifikasiyası üçün müvafiq inteqral termodinamik funksiyalar hesablanmışdır (cədvəl 3). Xətalər additivlik şərtinə görə hesablanmışdır.

Hesablamalarda elementar gümüş və selenin standart entropiyaların ədəbiyyatda tövsiyə olunan qiymətlərindən

($S^0(Ag) = 42,55 \pm 0,50 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
 $S^0(Se) = 42,44 \pm 0,50 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [11, 14] və GeSe₂ birləşməsinin cədvəl 3-də verilən standart inteqral termodinamik funksiyalarından istifadə edilmişdir. Bu birləşmənin standart əmələgəlmə entalpiyası kalorimetrik üsulla təyin olunmuşdur [15]. GeSe₂-in

standart əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi həmin kəmiyyəti birləşmənin mütləq entropi-

yasının [14]-də verilən qiyməti ilə kombinə etməklə hesablanmışdır.

Cədvəl 3. Ag_8GeSe_6 birləşməsinin kristallik modifikasiyalarının və GeSe_2 -nin inteqral termodinamik funksiyaları

Faza	T, K	$\Delta_f G^0$	$\Delta_f H^0$	S^0
		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
GeSe_2	298	101.3 ± 2.9	102.3 ± 2.6 [15]	112.6 ± 3.4 [14]
$\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$	298	306.0 ± 3.1	285.7 ± 5.7	694.0 ± 19.2
$\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$	400	316.6 ± 3.4	270.7 ± 4.2	740.9 ± 13.8

Tədqiqat aparılan temperatur intervalında Ag_8GeSe_6 birləşməsinin hər iki modifikasiyasının əmələgəlmə istiliyinin praktiki olaraq sabit qalmasını nəzərə alaraq yazıla bilər:

$$\Delta H_{p.k.} = \Delta_f H^0(\beta) - \Delta_f H^0(\alpha), \quad (8)$$

burada $\Delta H_{p.k.}$ - birləşmənin polimorf keçid istiliyi, $\Delta_f H^0(\beta)$ və $\Delta_f H^0(\alpha)$ isə onun müvafiq olaraq yüksək- və aşağıtemperaturlu modifikasiyasının əmələgəlmə entalpiyasıdır. Digər tərəfdən, potensialəmələgətirici reaksiyadan görünür ki, hər iki kəmiyyətdə GeSe_2 birləşməsinin payı - $\Delta_f H^0(\text{GeSe}_2)$ eynidir. Ona görə də (8)-də əmələgəlmə entalpiyalarını gümüşün müvafiq parsial molyar kəmiyyətləri ilə əvəz etmək olar:

$$\Delta H_{p.k.} = 8[\Delta \bar{H}_{\text{Ag}}(\beta) - \Delta \bar{H}_{\text{Ag}}(\alpha)]. \quad (9)$$

Hesablamalar üçün sonuncu ifadə daha əlverişlidir, çünki bu halda GeSe_2 birləşməsinin əmələgəlmə entalpiyası və onun xətası nəzərə alınmır.

Polimorf çevrilmə istiliyi (9) ifadəsi üzrə, polimorf çevrilmə entropiyası isə

$$\Delta S_{p.k.} = \Delta H_{p.k.} / T_{p.k.}$$

ifadəsi əsasında hesablanmış və aşağıdakı nəticələr alınmışdır:

$$\Delta H_{p.k.} = 15,04 \pm 4,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta S_{p.k.} = 47,0 \pm 14,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Alınan kəmiyyətlərin xətalının nisbətən yüksək olması onunla əlaqədardır ki, EQ üsulu ilə entalpiya və entropiya, Gibbs sərbəst enerjisindən fərqli olaraq, birbaşa deyil, EQ-nin temperatur asılığının bucaq əmsalından hesablanır [13].

ƏDƏBİYYAT

1. Babanly M.B., Yusibov Yu.A. and Abishev V.T. Trekhkomponentnye khal'kogenidy na osnove medi i serebra. Baku: BGU. 1993. 342p.
2. Belandria E., Fernandez B.J. Temperature Dependence of the Optical Absorption of the Ternary Compound Ag_2SnS_3 . // Jpn.App.Phys., 2000. v.39. p.293-295.
3. Charoenphakdee A., Kurosaki K., Muta H. et al. Reinvestigation of the thermoelectric properties of Ag_8GeTe_6 . // Phys.Stat.Sol (RPL). 2008. v.2. p.65-67.
4. Hull S., Berastegui P., Grippa A. Ag^+ diffusion within the rock-salt structured superionic conductor $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$. // J.Phys.: Condens.Matter. 2005. v.17. p.1067-1084.
5. Ivanov-Schitz, A.K. and Murin I.V. Ionika tverdogo tela. St. Petersburg: S.-Peterburg. Univ., 2000. vol. 1. 616 p.
6. Prince A. Silver-Germanium-Selenium. / Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams. V.1, Max Plank Int. Stuttgart. 1992. p.195-210.
7. Salayeva Z.Yu., Allazov M.R., Movsumzade A.A. Troynaya sistema $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$ -

- Se. // Russ. J. Neorg. khimii. 1985. t.30. №7. s.1834-1837.
8. Ollitrault-Fitchet R., Rivet J., Flahaut J. Phase diagram of the Ag-Ge-Se system. // J. Less-Common. Met., 1985. v.114. p.273-289.
 9. Gorochov O. Les composés Ag₈MX₆ (M= Si, Ge, Sn et X= S, Se, Te). // Bull. Soc. Chim. Fr. (1968) 2263-2275.
 10. Carré D., Ollitrault Fichet R., Flahaut J. Structure de Ag₈GeSe₆ β. // Acta Crystallogr. B **36** (1980) 245-249.
 11. Emsli Dj. Elementi. M.: Mir. 1993. 256s.
 12. Babanlı M.B., Yusibov Y.A., Babanlı N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides. / Electromotive force and measurement in several systems. Ed. S.Kara. Intechweb.Org, 2011, pp.57-78.
 13. Babanlı M.B., Yusibov Yu.A. Elektro-khimicheskie metody v termodinamike neorganicheskikh sistem. Baku. ELM. 2011. 306s.
 14. Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P.J. Materials Thermochemistry. Pergamon Press, 1993. 350 p.
 15. O' Hare. The standard molar enthalpy of formation at 298.15 K of crystalline germanium diselenide (GeSe₂). Thermochemical GeSe bond-dissociation enthalpies. Revised values for the standard molar enthalpies of formation of GeF₄(g) and SeF₆(g). // J.Chem. Thermodyn., 1986. v.18. p.555-562.

ФАЗОВОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ Ag₈GeSe₆

С.М.Багхери, И.Дж.Алвердиев, Ю.А.Юсубов, М.Б.Бабанлы

Соединение Ag₈GeSe₆ исследовано измерением ЭДС концентрационной цепи в интервале температур 298-430К. Установлено, что оно претерпевает полиморфное превращение при 320К. Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные и интегральные термодинамические функции обеих кристаллических модификаций Ag₈GeSe₆, а также теплота и энтропия его полиморфного превращения.

Ключевые слова: селенид серебра-германия, Ag₈GeSe₆, термодинамические функции, полиморфное превращение, метод ЭДС.

PHASE TRANSFORMATION AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF Ag₈GeSe₆ COMPOUND

S.M.Bagkheri, I.J.Alverdiyev, Y.A.Yusibov, M.B.Babanly

The Ag₈GeSe₆ compound has been examined by means of EMF concentration chain measurement in the range of 298-430K temperature. It revealed that Ag₈GeSe₆ compound undergoes a polymorphic transformation at 320K. Using the EMF measurements the partial and integral thermodynamic functions of both crystalline modifications of Ag₈GeSe₆ as well as heat and entropy of its polymorphic transformation have been calculated.

Keywords: silver-germanium selenide, Ag₈GeSe₆, thermodynamic functions, polimorphic transformation, EMF method.

Redaksiyaya daxil olub 21.12.2013.