

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ $A^2B^6$ ( $A^2 = \text{Hg}; \text{Cd}; B^6 = \text{S}, \text{Te}$ ) – $\text{GeSe}_2$

**М.М.АСАДОВ, А.Ч.МИРЗОЕВ, О.М.АЛИЕВ**

*Институт химических проблем,  
Национальной АН Азербайджана  
Аз 1143, Баку, пр.Г.Джавида, 29*

Müəyyən edilmişdir ki,  $\text{GeSe}_2 - \text{CdTe}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{HgTe}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{HgS}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{CdS}$  sistemlərdə ilkin komponentlər əsasında məhdud bərk məhlullar,  $A_2\text{GeSe}_2B_2$  ( $A = \text{Cd}, \text{Hg}; B = \text{S}, \text{Te}$ ) və  $A_4\text{GeS}_4\text{Se}_2$  tipli inkonqruent əriyən dörtlü birləşmələr əmələ gəlir:  $\text{Cd}_2\text{GeSe}_2\text{Te}_2$  (hekzaqonal sinqoniya;  $a = 5,69; c = 11,32 \text{ \AA}$ ),  $\text{Cd}_4\text{GeS}_4\text{Se}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{GeSe}_2\text{Te}_2$  (tetraqonal sinqoniya;  $a = 7,50; c = 36,48 \text{ \AA}$ ),  $\text{Hg}_2\text{GeS}_2\text{Se}_2$  ( $a = 7,20; c = 36,64 \text{ \AA}$ ),  $\text{Hg}_4\text{GeS}_4\text{Se}_2$  (monoklin sinqoniya;  $a = 12,38; b = 7,14; c = 12,40 \text{ \AA}$ ).  $\text{GeSe}_2 - A^2B^6$  ( $A^2 = \text{Hg}; \text{Cd}; B^6 = \text{S}, \text{Te}$ ) sistemlərdə  $\text{GeSe}_2$  əsasında əmələ gələn bərk məhlulların əhəmiyyətli fiziki-kimyəvi xassələrinin tərkibdən asılılıqları müəyyən edilmişdir.

Установлено, что фазовые равновесия в системах  $\text{GeSe}_2 - \text{CdTe}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{HgTe}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{HgS}$  и  $\text{GeSe}_2 - \text{CdS}$  характеризуются образованием ограниченных твердых растворов на основе исходных компонентов и четверных промежуточных фаз типа  $A_2\text{GeSe}_2B_2$  ( $A = \text{Cd}, \text{Hg}; B = \text{S}, \text{Te}$ ) и  $A_4\text{GeS}_4\text{Se}_2$ :  $\text{Cd}_2\text{GeSe}_2\text{Te}_2$  (гексагональная сингония;  $a = 5,69; c = 11,32 \text{ \AA}$ ),  $\text{Cd}_4\text{GeS}_4\text{Se}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{GeSe}_2\text{Te}_2$  (тетрагональная сингония;  $a = 7,50; c = 36,48 \text{ \AA}$ ),  $\text{Hg}_2\text{GeS}_2\text{Se}_2$  ( $a = 7,20; c = 36,64 \text{ \AA}$ ),  $\text{Hg}_4\text{GeS}_4\text{Se}_2$  (моноклинная сингония;  $a = 12,38; b = 7,14; c = 12,40 \text{ \AA}$ ). Получены новые зависимости важных физико-химических свойств твердых растворов на основе  $\text{GeSe}_2$  разрезов  $\text{GeSe}_2 - A^2B^6$  ( $A^2 = \text{Hg}; \text{Cd}; B^6 = \text{S}, \text{Te}$ ) от состава.

It was established, that phase equilibria in systems  $\text{GeSe}_2 - \text{CdTe}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{HgTe}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{HgS}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{CdS}$  are characterized by formation of the limited solid solutions on the basis of components and of fourfold intermediate phases such as  $A_2\text{GeSe}_2B_2$  ( $A = \text{Cd}, \text{Hg}; B = \text{S}, \text{Te}$ ) and  $A_4\text{GeS}_4\text{Se}_2$ :  $\text{Cd}_2\text{GeSe}_2\text{Te}_2$  (hexagonal;  $a = 5,69; c = 11,32 \text{ \AA}$ ),  $\text{Cd}_4\text{GeS}_4\text{Se}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{GeSe}_2\text{Te}_2$  (tetragonal;  $a = 7,50; c = 36,48 \text{ \AA}$ ),  $\text{Hg}_2\text{GeS}_2\text{Se}_2$  (hexagonal;  $a = 7,20; c = 36,64 \text{ \AA}$ ),  $\text{Hg}_4\text{GeS}_4\text{Se}_2$  (monoclinic;  $a = 12,38; b = 7,14; c = 12,40 \text{ \AA}$ ). New dependences of the important physical and chemical properties of solid solutions on basis of  $\text{GeSe}_2$  of cuts  $\text{GeSe}_2 - A^2B^6$  ( $A^2 = \text{Hg}; \text{Cd}; B^6 = \text{S}, \text{Te}$ ) from composition were obtained.

Стабильность систем  $\text{GeSe}_2 - \text{CdTe}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{HgTe}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{HgS}$  подтверждена нами методами физико-химического анализа образцов. Синтез исходных бинарных соединений разрезов  $\text{GeSe}_2 - A^2B^6$  осуществляли прямым сплавлением высокочистых компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, в вакуированных до  $10^{-3}$  Па кварцевых ампулах в электропечи в течение двух суток. Нагрев ампул с веществами в печи производился постепенно до температуры плавления соответствующих бинарных соединений в связи с протеканием экзотермических реакций образования халькогенидов германия, кадмия и ртути. При температурах протекания химических реакций образования бинарных халькогенидов ампулы выдерживались в течение 4 – 6 ч. Затем температура в печи плавки повышалась до температуры плавления соответствующего образовавшегося бинарного соединения. В процессе получения соединений  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{HgTe}$  и  $\text{HgS}$  выдержка производилась при 740, 1092, 670 и 820°C, соответственно. Индивидуальность полученных халькогенидных соединений  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{HgTe}$  и  $\text{HgS}$  контролировали методами физико-химического анализа путем сопоставления полученных для них характеристик со справочными данными [1].

С целью определения важных параметров ограниченных твердых растворов тройных взаимных систем  $\text{Cd}(\text{Hg}), \text{Ge}||\text{S}(\text{Se}), \text{Te}$  нами изучены физико-химические свойства системы  $\text{GeSe}_2 - \text{CdTe}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{HgTe}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{HgS}$ .

Данные физико-химического анализа указывают на то, что диаграммы состояния систем  $\text{GeSe}_2 - \text{CdTe}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{HgTe}$  и  $\text{GeSe}_2 - \text{HgS}$  характеризуются образованием ограниченных твердых растворов на основе исходных компонентов  $\text{GeSe}_2$  и  $A^2B^6$  (табл. 1). В этих системах образуются промежуточные фазы состава  $A_2\text{GeSe}_2B_2$  при температурах 477°C ( $\text{Hg}_2\text{GeSe}_2\text{Te}_2$ ), 647°C ( $\text{Cd}_2\text{GeSe}_2\text{Te}_2$ ), 707°C ( $\text{Hg}_2\text{GeS}_2\text{Se}_2$ ), соответственно. В системе  $\text{GeSe}_2 - \text{HgS}$ , при 862°C образуется также промежуточная фаза  $\text{Hg}_4\text{GeSe}_2\text{S}_4$ . Все обнаруженные четверные соединения плавятся инконгруентно.

Были определены зависимости свойств твердых растворов от состава. Образцы отжигали при высоких температурах (на ~ 5 – 10°C ниже температуры эвтектики). В табл. 2 – 4 приведены концентрационные зависимости сплавов – твердых растворов на основе  $\text{GeSe}_2$  с ромбической решеткой.

Области твердых растворов в системах типа  $\text{GeSe}_2 - A^2B^6$

Таблица 1.

Система $\text{GeSe}_2 - A^2B^6$	Растворимость, мол. %	
	На основе $\text{GeSe}_2$	На основе $A^2B^6$
$\text{GeSe}_2 - \text{HgS}$	18 мол.% $\text{HgS}$ (600°C)	5 мол.% $\text{GeSe}_2$ (600°C)
$\text{GeSe}_2 - \text{HgTe}$	20 мол.% $\text{HgTe}$ (477°C)	20 мол.% $\text{GeSe}_2$ (477°C)
$\text{GeSe}_2 - \text{CdTe}$	16 мол.% $\text{CdTe}$ (647°C)	22 мол.% $\text{GeSe}_2$ (647°C)

Физико-химические свойства твердых растворов  $(GeSe_2)_{1-x} - (CdTe)_x$

Таблица 2.

Состав, мол.% CdTe	Параметры решетки, Å			Микротвердость, МПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
0,0	7,037	11,826	16,821	1400	4,68
2,5	7,04	11,83	16,82	1400	4,69
5,0	7,045	11,84	16,84	1420	4,70
6,0	7,05	11,84	16,84	1440	4,72
7,5	7,054	11,86	16,87	1470	4,72
8,0	7,060	11,86	16,88	1500	4,74
9,0	7,066	11,90	16,90	1510	4,76

Установлено, что образование твердых растворов на основе  $A^2B^6$  в системах  $GeSe_2 - A^2B^6$  сопровождается заметным отрицательным отклонением от закона Рауля. Для концентрационных зависимостей твердых растворов на основе  $A^2B^6$  не выполняется соотношение:

$P_{A^2B^6} = x_{A^2B^6} P_{A^2B^6}^*$ , где  $P_{A^2B^6}^*$  – давление пара чистого  $A^2B^6$ . Для твердых растворов  $(GeSe_2)_{1-x} - (A^2B^6)_x$  заметное отклонение от закона Рауля не обнаруживается.

Термодинамический анализ химических реакций проводили с использованием уравнения Гиббса – Дюгема. Для условий равновесия  $\sum_i \nu_i d\mu_i = 0$ , это

уравнение связывает изменение химического потенциала компонентов системы при  $T = const, p = const$ . Для простоты рассмотрим реакцию  $A \leftrightarrow B$ . Тогда изменение функции Гиббса будет:  $dG = \mu_A d\nu_A + \mu_B d\nu_B$ . Предположим, что бесконечно малое количество  $d\xi$  вещества *A* превращается в *B*; тогда  $\Delta A = -d\xi$  и  $\Delta B = d\xi$ . Отсюда следует, что

$$dG = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi \quad (T = const, p = const). \quad (1)$$

Если уравнение (1) преобразовать в виде  $(\partial G / \partial \xi)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$ , то видно, что при протекании реакции  $A \leftrightarrow B$  наклон графика зависимости *G* от  $\xi$  будет определять значение  $\mu_B - \mu_A$ . Из теории следует, что химическая реакция протекает в направлении уменьшения *G*. Когда  $\mu_A > \mu_B$ , реакция протекает от *A* к *B*, и наоборот когда  $\mu_A < \mu_B$ , реакция протекает от *B* к *A*. При  $\mu_A = \mu_B$  реакция находится в положении равновесия. В соответствии с указанными для реакции  $A \leftrightarrow B$  можно задать значения величин состояний для случая, когда наступает химическое равновесие.

Таблица 3.

Физико-химические свойства твердых растворов  $(GeSe_2)_{1-x} - (HgTe)_x$

Состав, мол.% HgTe	Параметры решетки, Å			Микротвердость, МПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
0,0	7,037	11,826	16,821	1400	4,68
2,0	7,040	11,83	16,82	1400	4,70
3,0	7,038	11,84	16,84	1420	4,70
5,0	7,037	11,81	16,82	1450	4,72
6,0	7,035	11,81	16,80	1460	4,73
7,0	7,032	11,80	16,80	1470	4,75
8,0	7,030	11,80	16,78	1470	4,76
9,0	7,030	11,78	16,75	1480	4,79
10	7,284	11,76	16,72	1480	4,80

Физико-химические свойства твердых растворов  $(GeSe_2)_{1-x} - (HgS)_x$

Таблица 4.

Состав, мол.% HgS	Параметры решетки, Å			Микротвердость, МПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
0,0	7,037	11,826	16,821	1400	4,68
2,0	7,037	11,82	16,80	1400	4,70
3,0	7,030	11,81	16,78	1420	4,72
5,0	7,024	11,79	16,76	1450	4,83
7,5	7,020	11,77	16,74	1480	4,90
10,0	7,012	11,74	16,76	1500	5,06

Термодинамический потенциал реакции  $A \leftrightarrow B$ , согласно условию стабильности в состоянии равновесия системы, есть минимум. Если учесть, что стандартные химические потенциалы являются стандартными мольными функциями Гиббса  $\Delta G_m^0$ , то при  $T = const, p = const$  в состоянии равновесия величина  $\Delta G_m^0$  должна быть минимальной. В соотношении  $\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0$  величины  $\Delta H_m^0$  и  $\Delta S_m^0$  слабо зависят от температуры. С учетом этого для данных значений величин оценивается вероятность протекания реакции  $A \leftrightarrow B$ .

В общем случае справедливы следующие условия равновесия: а) химическое равновесие; б) реакция возможна; в) реакция не возможна. Для этих случаев из теории имеем

$$\left. \begin{aligned} \Delta G = 0; \Delta H = 0 \\ \Delta G < 0; \Delta H > 0 \\ \Delta G > 0; \Delta H < 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Из (2) следует, что при расчетах химических реакций в

каждом случае требуется расчет величины  $\Delta G$ . Это указывает на то, что необходимо знание химических потенциалов всех участников реакции при данных значениях величин состояния. Для расчета конденсированных фаз удобно использовать уравнение Гиббса – Гельмгольца с учетом теплоемкостей фаз

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + \int_{T^0}^T \Delta C_p dT - T \int_{T^0}^T (\Delta C_p / T) dT \quad (3)$$

Методом измерения э.д.с. изучали реакции, протекающие в обратимом, концентрационном относительно электродов, гальваническом элементе. В качестве электродов использовали отоженные сплавы систем  $\text{GeSe}_2 - \text{CdTe}$ ,  $\text{GeSe}_2 - \text{HgTe}$ . При этом непосредственно определяли парциальные химические потенциалы электрода-компонента, равного мольной свободной энергии Гиббса (рис. 1 и 2). Составлением потенциалообразующих реакций и с учетом измеренных парциальных величин были вычислены стандартные мольные интегральные термодинамические функции четверных соединений (табл. 5).

Стандартные молярные термодинамические функции четверных соединений

Таблица 5.

Соединение	$-\Delta G_{298}^0$	$-\Delta H_{298}^0$	$\Delta S_{298}^0$
	кДж/моль		Дж/(моль·К)
$\text{Cd}_2\text{GeSe}_2\text{Te}_2$	$298,3 \pm 1,9$	$276,3 \pm 13,3$	$73,8 \pm 32,7$
$\text{Hg}_2\text{GeSe}_2\text{Te}_2$	$605,8 \pm 3,9$	$545,6 \pm 21,2$	$202,0 \pm 30,0$

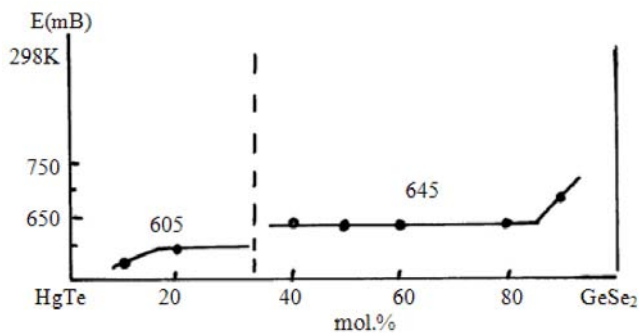


Рис.1. Зависимость э.д.с. от состава в системе  $\text{HgTe} - \text{GeSe}_2$  при 298 К.

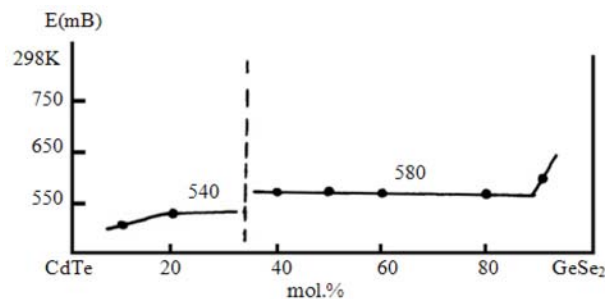


Рис.2. Зависимость э.д.с. от состава в системе  $\text{CdTe} - \text{GeSe}_2$  при 298 К.

[1]. М.М.Асадов, А.Ч.Мирзоев, О.М. Алиев  
Зависимости физико-химических свойств твердых растворов разрезов  $\text{GeSe}_2 - \text{A}^2\text{B}^6$  ( $\text{A}^2 = \text{Hg, Cd}$ ;  $\text{B}^6 =$

S, Te) от состава // Азерб. хим. журнал. 2006. № 2. С. 77 – 81

Daxil olunub: 01.07.2007