

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Gd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> - Cu<sub>2</sub>Se.

А.С. АББАСОВ, И.Я. АЛИЕВ, С.О. ИСКЕНДЕРОВ, Э.М. ИСЛАМЗАДЕ,  
З.И. СУЛЕЙМАНОВ.

Институт физики НАН Азербайджана.

Мәqалədə ilk dəfə olaraq elektrik hərəkət qüvvəsi metodu ilə Gd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>- Cu<sub>2</sub>Se sistemində əmələ gələn üçqat birləşmələrin termodinamik funksiyaları (Gibbs enerjisi, entalpiya, entropiya) öyrənilmişdir. Birləşmələrin entropiyalarının və atomlaşma entalpiyalarının standart qiymətləri hesablanmışdır.

Впервые методом измерения электродвижущих сил изучены термодинамические свойства (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) фаз, образующихся в системе Gd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>- Cu<sub>2</sub>Se. Рассчитаны также их стандартные энтропии и энтальпии атомизации.

The e.m.f. method was first used to study the thermodynamic properties of phase in Gd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>- Cu<sub>2</sub>Se systems and calculated of standart value the entropy and enthalpy of atomization.

Диаграмма состояния системы Cu – Gd - Se изучена в работе [1] методами ДТА, РФА и измерения микротвёрдости. Разрез системы Cu<sub>2</sub>Se- Gd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (рис. 1) характеризуется образованием следующих тройных фаз: Cu GdSe<sub>2</sub>, Cu<sub>6</sub>Gd<sub>4</sub>Se<sub>9</sub>, Cu<sub>3</sub>GdSe<sub>3</sub>. Однако, в работах [2] есть указание на образование фаз Cu Gd<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> и Cu<sub>5</sub>GdSe<sub>4</sub>.

оптоэлектронике [3]. Некоторые из фаз являются полупроводниками и поэтому интенсивно исследуются [4]. Следует отметить, что термодинамические свойства системы Cu<sub>2</sub>Se - Gd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> до сих пор не изучены. Между тем, при синтезе и выращивании монокристаллов соединений а также для определения устойчивости, сведения об энтальпии и энтропии имеют весьма важное значение.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы являлось изучение энергетики реакций образования фаз образующихся разрезе Cu<sub>2</sub>Se - Gd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

В работе был применён метод электродвижущих сил с жидким электролитом, детально описанный в [5].

В интервале температур 300-400 К измерялись э.д.с. концентрационных относительно электродов элементов типа (-)Gd<sub>Ть</sub>|Gd<sup>Z+</sup> в э.л-те|(Gd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Cu<sub>2</sub>Se)(+)<sub>1-x</sub>, где x - мольная доля Cu<sub>2</sub>Se.

Сплавы валового состава (30,00; 40,00; 60,00; 65,00; 70,00; 85,00; 90,00 мол % Cu<sub>2</sub>Se) были синтезированы из элементов Cu-99%, Gd – 99,0% , Se-99,99% ампульным способом отожжены, а затем подвергнуты рентгенофазовому анализу.

Электролитом являлся обезвоженный глицириновый раствор хлоридов калия и гадолиния. Работа проводилась в ячейках из стекла пирекс.

Температура измерялась термометром, а э.д.с. прибором В7-21. Температурная и концентрационная зависимости э.д.с. представлены в таблице 1.

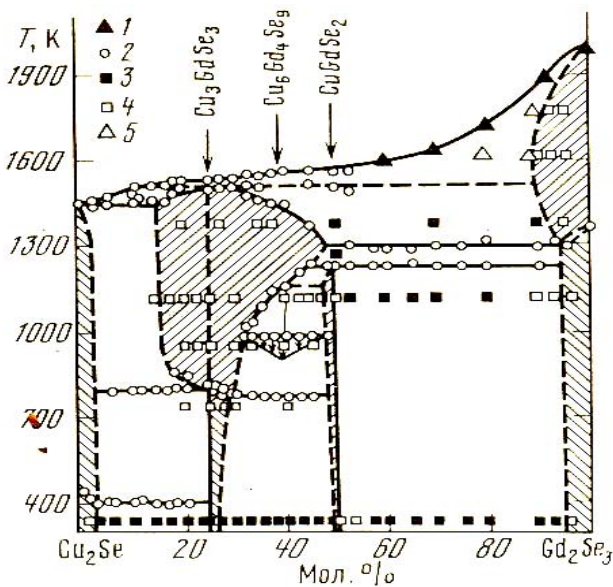


Рис.1 Диаграмма состояния Cu<sub>2</sub>Se – Gd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [1].

Результаты исследования электрофизических свойств указывают на перспективность указанных фаз в

Таблица 1.

Фазовая область	Потенциалобразующая реакция	E = f(T), V
Cu <sub>5</sub> GdSe <sub>4</sub> - Cu <sub>2</sub> Se	0,5 Gd <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 2,5 Cu <sub>2</sub> Se = Cu <sub>5</sub> GdSe <sub>4</sub>	(0,268 + 0,28 · T · 10 <sup>-3</sup> ) ± 9 · 10 <sup>-3</sup>
Cu <sub>3</sub> GdSe <sub>3</sub> - Cu <sub>5</sub> GdSe <sub>4</sub>	Gd <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + 3Cu <sub>5</sub> GdSe <sub>4</sub> = Cu <sub>3</sub> GdSe <sub>3</sub>	(0,222 + 0,41 · T · 10 <sup>-3</sup> ) ± 8 · 10 <sup>-3</sup>
Cu GdSe <sub>2</sub> - Cu <sub>3</sub> GdSe <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + Cu <sub>3</sub> GdSe <sub>3</sub> = 3Cu GdSe <sub>2</sub>	(0,140 + 0,32 · T · 10 <sup>-3</sup> ) ± 6 · 10 <sup>-3</sup>
Cu Gd <sub>5</sub> Se <sub>8</sub> - Cu GdSe <sub>2</sub>	2Gd <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + Cu GdSe <sub>2</sub> = Cu Gd <sub>5</sub> Se <sub>8</sub>	(0,184 + 0,46 · T · 10 <sup>-3</sup> ) ± 7 · 10 <sup>-3</sup>

При исследовании все фазы рассматривались как соединения без интервала однородности.

Вся совокупность экспериментальных данных э.д.с. была обработана отдельно для каждой фазовой области с применением метода наименьших квадратов[6].

Приведённые в таблице 1 уравнения температурной зависимости э.д.с. для сплавов всех областей разреза Cu<sub>2</sub>Se - Gd<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> позволили рассчитать термодинамические функции образования всех фаз из элементов. Расчёт был проведён с помощью следующих термодинамических соотношений [5]:

$$\Delta \bar{G} = -zFE,$$

$$\Delta \bar{S} = zF \left( \frac{dE}{dT} \right)_p, \Delta \bar{H} = -zF \left[ E - T \left( \frac{dE}{dT} \right)_p \right]$$

где E – э.д.с., z - заряд иона гадолиния,  $\Delta \bar{G}, \Delta \bar{H}, \Delta \bar{S}$  – интегральные термодинамические функции – энергия Гиббса, энтропия и энтальпия соответственно.

В таблице 2. представлены термодинамические функции образования всех фаз. Там же приведены сведения об энтальпии атомизации и энтропии соединений, рассчитанные с использованием справочных величин об энтропии и энтальпии атомизации элементов (Cu, Gd, Se) заимствованных из [6, 7].

Таблица 2.

Фаза	298K				
	$-\Delta H^0$	$-\Delta G^0$	$\Delta H^{ат}$	$-\Delta S^0$	$S^0$
	кДж/моль			Дж/моль·К	
Cu <sub>5</sub> GdSe <sub>4</sub>	54,6	57,0	810,6	8,4	13,94
Cu <sub>3</sub> GdSe <sub>3</sub>	41,0	44,8	585,4	29,6	8,55
Cu GdSe <sub>2</sub>	17,5	22,9	338,6	24,1	-39,56
CuGd <sub>5</sub> Se <sub>8</sub>	20,6	29,1	1031	35,2	116,27

- |  |  |
|--|--|
| <p>[1]. П.Г. Рустамов, О.М. Алиев, А. В. Эйнуллаев, И. П.Алиев «Хальколантанаты редких элементов». Москва, «Наука» 1989,стр.206-211</p> <p>[2]. П.Г. Рустамов, О.М. Алиев, Т.Х. Курбанов. «Тройные халькогениды редкоземельных элементов». Баку, «Элм», 1981, 228с.</p> <p>[3]. А.А. Калинин «Лазерные кристаллы», М, «Наука», 1975, 127с.</p> <p>[4]. А.И. Наджафов, О.М. Алиев, П.Г. Рустамов. «Диаграмма состояния системы – GaS-EuS» Изв. АН СССР. Неорг.матер, 1980, №4, стр. 605</p> | <p>[5]. А.С. Аббасов, А.В. Никольская, Я.И. Герасимов. Исследование термодинамических свойств теллуридов галлия, ДАН СССР, 1964, т.14, стр. 139-143</p> <p>[6]. В.В. Налимов. «Применение математической статистики при анализе вещества», М., 1960, 243 с.</p> <p>[7]. В.П. Глушко Термические константы веществ. Том VIII М.1978.</p> <p>[8]. K.Mills Thermodynamic data for inorganic sulfides, selenides and tellurides. Butterworths, London, 1974.</p> |
|--|--|

Daxil olunub: 01.07.2007