



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
İyun
June 2005
Июнь

səhifə
page 293-294
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ВЫРАЩИВАНИЕ ИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ.

МУСТАФАЕВ Ф.М., ИСМАЙЛОВ Ф.И., АЛИЕВ И.Я., АББАСОВ А.С

*Институт физики НАН Азербайджана,
АЗ 1173 Баку, пр. Г. Джавида 33. тел. 439-59-21.*

Методом ЭДС определены энергия Гиббса, энтропия и энтальпия образования халькогенидов серебра. Полученная термодинамическая информация использована при выращивании их монокристаллов методом химических транспортных реакций.

Халькогениды серебра (Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te) обладают интересными электрическими, оптическими и термоэлектрическими свойствами и являются перспективными материалами для полупроводниковой электроники (1-9).

В работах (8, 9) были изучены физические свойства халькогенидов серебра лишь на поликристаллических образцах. Это было связано с технологическими трудностями получения монокристаллов указанных веществ. Не дали результатов в этом вопросе попытки применения метода Бриджмена (3), зонной плавки (6) и перекристаллизации (4). Лишь в (7), для получения монокристаллов халькогенидов серебра применён метод химических транспортных реакций. Этот метод эффективен только при наличии необходимой термодинамической информации. В литературе имелись отрывочные сведения об энергетике реакций образования сульфида, селенида и теллурида серебра (2). Наличие летучего компонента (халькогена) и низкие значения энтальпии образования, исключают применение методов калориметрии и давления пара для изучения их термодинамических свойств. В настоящей работе представлены результаты исследования термодинамики образования халькогенидов серебра и применение их для определения оптимальных условий выращивания монокристаллов халькогенидов серебра методом химических транспортных реакций в закрытой системе.

Термодинамические свойства халькогенидов серебра были изучены методом ЭДС с жидким электролитом (9). Измерялись ЭДС концентрационных, относительно электродов электрохимических цепей $(-)\text{Ag}|\text{Ag}^{1+}$ в электролите $\text{Ag}_x\text{B}_{1-x}$ (+), где x – атомная доля Ag в сплаве, а B – S, Se, Te. Были синтезированы сплавы составов:

S ат%	Se ат%	Te ат%
59,5	48,00	39,00
67,3	53,40	46,10
76,00	58,00	-

Скачок температурных зависимостей ЭДС (E) свидетельствовал о наличии фазового превращения. Рассчитанные на основании экспериментальных данных энергия Гиббса, энтропия, энтальпия образования, абсолютная энтропия, а также теплота и энтропия превращения халькогенидов серебра приведены в таблицах 1-3.

Таблица 1.

Фазовая область	Т К	$E=f(T)$, В.
$\text{Ag}_2\text{S-S}$	303-443	$(0,170+0,86 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm \pm 6 \cdot 10^{-3} \cdot B$
$\text{Ag}_2\text{Se-Se}$	303-433	$(0,160+0,254 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm \pm 5 \cdot 10^{-3} \cdot B$
$\text{Ag}_2\text{Te-Te}$	303-453	$(0,109+0,220 \cdot T \cdot 10^{-3}) \pm \pm 2 \cdot 10^{-3} \cdot B$

Таблица 2.

Фаза	298К			
	ΔG^0	$-\Delta H^0$	ΔS^0	S^0
	Ккал/моль		кал/моль·К	
Ag_2S	$8,81 \pm \pm 0,14$	$7,72 \pm \pm 0,62$	$3,64 \pm \pm 1,1$	$31,8 \pm \pm 1,1$
Ag_2Se	$11,4 \pm \pm 0,11$	$9,30 \pm \pm 0,35$	$7,02 \pm \pm 0,96$	$37,5 \pm \pm 0,96$
Ag_2Te	$8,75 \pm \pm 0,07$	$7,92 \pm \pm 0,19$	$2,9 \pm \pm 0,54$	$34,94 \pm \pm 0,54$

Таблица 3.

Фаза	Вид превращения	ТК	ΔH Ккал / моль	ΔS кал / моль·К
Ag ₂ Se	$\alpha \rightarrow \beta$	405	1,7 ± 0,2	4,2 ± 0,5
Ag ₂ Te	$\alpha \rightarrow \beta$	410	2,5 ± 0,2	6,2 ± 0,6

С целью подбора оптимальных условий выращивания монокристаллов халькогенидов серебра были рассчитаны константы равновесия гетерогенных реакций вида: $Ag_2B + J_2 \leftrightarrow 2AgJ + 1/2 B_2$. Константы равновесия приведены ниже:

$$Ag_2S: \lg K = -\frac{11932.0}{T} + 11.24$$

$$Ag_2Se: \lg K = -\frac{12412.0}{T} + 11.58$$

$$Ag_2Te: \lg K = -\frac{12762.0}{T} + 11.67$$

Их температурных зависимостей констант равновесия определяли температуры равновесия ($\Delta G^0=0$, $K=1$), которые оказались соответственно равны 1061, 1072, и 1093°К. В качестве транспортёра применялся йод. Объектами служили как синтезированные соединения, так и смесь компонентов. Предварительно очищенную и дегазированную кварцевую ампулу заполняли веществом в виде гранул и заданным количеством йода, откачивали до остаточного давления 10^{-4} мм. рт. ст. и заплавляли. Во избежание возгонки, конец ампулы охлаждали смесью сухого льда с этиловым спиртом. Ампулу помещали в горизонтальную двухзонную трубчатую печь с заданным распределением температуры. Температуру поддерживали постоянной (1-2°) с помощью стабилизации напряжения, контролировали платина – платина-родиевыми термопарами с помощью потенциометра ЭПР-09М₃. Процесс переноса составлял 5-10 суток и зависел от концентрации йода, количества вещества, геометрии ампулы. Оптимальные режимы приведены ниже:

- [1]. Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов, т.1, М., Металлургиздат, 1962.
 [2]. Охотин А. С., Крестовников А. Н., Теплофизика, 1968, с.56.
 [3]. Астахов О. П., Гольшев В.Д., Неорг. мат., 1973, 9, 814.
 [4]. Горбачёв В. В., Охотин А. С., Неорг. мат., 1979, 1, 117.

Соединение:	ТК	C_J мг/см ³	Размер кристалла мм ³
Ag ₂ S	1098-973	3	4·3·1
Ag ₂ Se	1123-993	2	5·4·2
Ag ₂ Te	1163-23	2	4·2·0,5

Монокристалличность полученных соединений проверена методом Лауэ. Кристаллы имели хорошую внешнюю огранку. По рентгенограммам вращения определены параметры элементарной ячейки, которые согласуются с литературными (7,8), относящимися к низкотемпературным модификациям.

Ag₂S: $a = 4,23 \text{ \AA}$ $b = 6,91 \text{ \AA}$ $c = 7,86 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ 35'$

Ag₂Se: $a = 7,05 \text{ \AA}$ $b = 4,32 \text{ \AA}$ $c = 7,82 \text{ \AA}$

Ag₂Te: $a = 8,09 \text{ \AA}$ $b = 4,48 \text{ \AA}$ $c = 8,96 \text{ \AA}$ $\beta = -123^\circ 20'$

Значения электрических параметров (электропроводность, концентрация, коэффициент Холла, подвижность) для 298К, полученные из измерений на монокристаллах, приведены ниже:

Вещество	σ Ом ⁻¹ · ·см ⁻¹	$n \cdot 10^{18}$ см ⁻³	R см ⁻³ /К	μ см ² /в·сек
α -Ag ₂ Se (монокр.)	2	9,2	0,8	1590
α -Ag ₂ Te (монокр.)	1,18	0,69	10,63	12600

и сравнены с литературными (5,8) для поликристаллов:

Вещество:	σ Ом ⁻¹ · ·см ⁻¹	$n \cdot 10^{18}$ см ⁻³	R см ⁻³ /К	μ см ² /в·сек
α -Ag ₂ Se (поликр.)	1	1,2-1,5	1,4	2000
α -Ag ₂ Te (поликр.)	1	1,5	7,5	5000

- [6]. Алиев С.А., Суянов У. Х., Алиев М. И., ФТП, 1972, т 6, №4, 777.
 [7]. Dalven R. J. Appl. Phys., 1969, 38, № 2, 753.
 [8]. Frueh A. Amer. Mineralog., 1961, 46, 655.
 [9]. Физико-химич. свойства п/п веществ., «Наука», 1979.
 [10]. A. S. Abbasov. Xəbərçər. AMEA, 23, №5, s 148.