

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**ТЕРМОДИНАМИКА И 3D МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ
РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ Ag-A^{IV}(Ge,Sn,Pb)-Se И
Ag-Pb-Te**

Специальность: 2303.01 – Неорганическая химия

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Фидан Самир гызы Ибрагимова**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора философии

Баку-2021

Диссертационная работа выполнена в отделе «Комплексной переработки минерального сырья» и в Международной исследовательской лаборатории «Современные материалы для спинтроники и квантовых вычислений» Института катализа и неорганической химии имени академика Муртузы Нагиева НАНА.

Научный руководитель: д.х.н., профессор
Асиф Насиб оглы Мамедов

Официальные оппоненты: д.х.н., профессор
Имир Ильяс оглы Алиев
д.х.н., профессор
Теймур Мамед оглы Ильяслы
д.х.н., профессор
Махмуд Рустам оглы Аллазов

Диссертационный совет ED 1.15 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий на базе Института Катализа и Неорганической химии имени акад. М. Нагиева НАН Азербайджана.

Председатель
диссертационного совета: д.х.н., академик

Дильгам Бабир оглы Тагиев

Ученый секретарь
диссертационного совета: д.ф.х., доцент

Ульвия Ахмед гызы Мамедова

Председатель
научного семинара: д.х.н., профессор

Акиф Шихан оглы Алиев



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень изученности темы. Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем имеют пространственное строение. Поэтому актуальной задачей является развитие методов 3D моделирования фазовых диаграмм тройных систем. Все современные компьютерные программы решают задачи 3D моделирования. Они основываются на составлении матриц, включающих координаты пространственного расположения предмета. Весьма редки работы, в которых 3D моделирование фазовых диаграмм тройных систем проводятся аналитическими методами. В аналитических методах координаты моновариантных равновесий, поверхности бивариантных равновесий выражаются в виде явной зависимости температур или давления от концентраций компонентов тройной системы, что позволяет визуализировать фазовые диаграммы из разных позиций, получать 2D проекции и табулировать координаты фазовой диаграммы тройной системы.

В качестве объектов выбраны системы $\text{Ag-A}^{\text{IV}}(\text{Ge,Sn,Pb})\text{-Se}$, Ag-Pb-Te . Халькогениды серебра, германия, олова и свинца являются перспективными материалами для электронной техники в качестве электрохимических сенсоров, электродов и электролитов твердотельных батарей.

Диаграммы состояния этих тройных систем, в связи с полупроводниковым характером фаз исследуются с 60-х годов двадцатого века. Последние 5-10 лет существенно возросло количество исследований для уточнения фазовых диаграмм и определения термодинамических параметров промежуточных фаз систем $\text{Ag-A}^{\text{IV}}(\text{Ge,Sn,Pb})\text{-Se}$, Ag-Pb-Te .

Целью работы является развитие аналитического способа 3D моделирования термодинамических функций и фазовых диаграмм тройных систем с общим халькогенидным анионом и апробация их на системах $\text{Ag-A}^{\text{IV}}(\text{Ge,Sn,Pb})\text{-Se}$, Ag-Pb-Te .

Задачи исследования:

- ❖ Анализ и систематизация наиболее достоверных данных для фазовых диаграмм и термодинамических функций для двухкомпонентных и трехкомпонентных селенидов серебра, германия, олова, свинца, теллуридов серебра и свинца.
- ❖ Получение уравнений для расчета и аналитического 3D моделирования поверхностей ликвидуса, границ расслаивания и давления насыщенного пара летучих компонентов, двух атомных молекул селена и теллура.
- ❖ Термодинамическая триангуляция, уточнение координат моно-, нонвариантных равновесий с проведением дополнительных экспериментов для моделирования поверхностей ликвидуса, расслаивания и P-T-x равновесий в тройных системах, выбранных из систем Ag-Ge-Se, Ag-Sn-Se, Ag-Pb-Se(Te), в зависимости от поставленной задачи.
- ❖ Решение задачи мульти - 3D-моделирования и визуализации поверхностей кристаллизации двойных и тройных соединений и областей расслаивания исследуемых тройных систем.

Объекты и методы исследования.

Диссертационная работа является частью комплексного исследования систем $\text{Ag-A}^{\text{IV}}(\text{Ge,Sn,Pb})\text{-X}(\text{S,Se,Te})$, проводимого группой исследователей под руководством члена-корр. НАНА Магомед Бабанлы в Институте Катализа и Неорганической химии им. академика М. Нагиева, и в Гянджинском Государственном Университете. Исследования проводились методами ДТА (Netzsch 404 F1 Pegasus system) и РФА (порошковый дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker, $\text{CuK}\alpha 1$ -излучение) и мембранным нуль-манометром для измерения давления насыщенного пара. Я частично участвовала в проведении экспериментальной части исследования систем $\text{Ag-A}^{\text{IV}}(\text{Ge,Sn,Pb})\text{-Se}$ и Ag-Pb-Te . В то же время результаты обработки экспериментальных данных по триангуляции, моно и

нонвариантных равновесий, полученных указанными исследовательскими группами, были представлены мне для термодинамического анализа, моделирования и 3D визуализации исследуемых систем.

Теоретическим методом исследования является феноменологический математический аппарат термодинамики фазовых равновесий в аналитической вариации, с привлечением асимметричной модели регулярных растворов и квантово-химических представлений твердого состояния. Расчеты и аналитическое моделирование проводились с использованием компьютерных программ:

OriginLab, Grafikus.ru, www.matematika.ru.

На защиту выносятся:

Аналитический способ термодинамического расчета и 3D моделирования моно-, бивариантных равновесий в тройных системах с селенид и теллурид ионом;

Уточненные значения термодинамических функций (стандартная энтропия, теплоемкость, энтропия, энтальпия и свободная энергия образования Гиббса) для двухкомпонентных и трехкомпонентных селенидов серебра, германия, олова, свинца, теллуридов серебра и свинца;

3D аналитические модели Т-х-у равновесий в системах Ag-Ge-Se, Ag-Sn-Se, Ag-Pb-Se(Te), P-T-х равновесий в тройных системах Ag-Pb-Se(Te).

Научная новизна.

Получены термодинамические уравнения для фазовых равновесий тройных систем, решения которых основываются на данные двойных граничных систем;

На основе квантово-химических представлений теории твердого состояния определены значения теплоемкости и стандартной энтропии соединений Ag_8GeSe_6 и Ag_8SnSe_6 ;

Решена задача компьютерного мульти 3D моделирования и получения 2D проекций поверхностей ликвидуса, границ расслаивания и давления насыщенного пара летучих компонентов в тройных системах Ag-A^{IV}(Ge,Sn,Pb)-Se, Ag-Pb-Te;

Впервые определены и 3D моделированы P(давление)-T(температура)-X(состав) диаграммы тройных систем Ag-Pb-Se и Ag-Pb-Te в области кристаллизации n-типа (PbSe-Pb) и p-типа (PbSe-Se) селенида теллурида и n-типа (PbTe-Pb) и p-типа (PbTe-Te) теллурида свинца.

Научная и практическая значимость.

В работе дано новое решение актуальной задачи неорганической химии – разработан аналитический способ расчета и 3D моделирования фазовых диаграмм и термодинамических функций в неорганических тройных системах с общим анионом.

Аналитические зависимости в виде 2D и 3D модели содержат соответственно, по $100 \times 100 = 10\,000$ и $50 \times 50 = 2500$ табличных данных в виде матриц, которые могут быть использованы при выборе оптимальных значений состава, температуры и давления насыщенного пара при синтезе твердых фаз тройных систем Ag-Ge-Se, Ag-Sn-Se, Ag-Pb-Se(Te) из жидкой и газовой фаз.

Разработанный в диссертации метод аналитического 3D моделирования фазовых диаграмм включен в учебные пособия для магистров (со ссылкой на работы 1,2,3,6,8,9 - список литературы в автореферате) и используется в учебном процессе.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на конференциях: XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT–2017). 26-30 June 2017. Akademygorodok. Novosibirsk.; THERMAM 2018. 7th Rostocker International Conference: “Thermophysical Technical Thermodynamics” 26 - 27 July 2018, Rostock, Germany; THERMAM 2019. 6th Thermophysical and mechanical properties et advanced materials; 22-24 september, 2019. Çeşme-Izmir/Turkey; Конференция, посвященная 80-ти летию Института катализа и неорганической химии НАНА им. М. Нагиева. Баку, 2016 г.; Актуальные проблемы современной химии и биологии. Международная научная конференция 12-13 мая 2016 г. Гянджа; Республиканская научно-техническая конференция студентов и

молодых исследователей на тему «Молодежь и научные инновации», посвященная 95-летию Гейдара Алиева. АзГУ, 3-5 мая 2018 года. Баку.

Работа выполнена в Институте Катализа и Неорганической химии им. академика М. Нагиева НАНА.

Публикации по теме диссертации. Опубликовано 16 работ, в том числе, 7 журнальных статей, 9 материалов конференций (1 статья и тезисы).

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав и выводов, списка использованной литературы из 170 наименования, изложена на 139 стр., включает 11 таблиц, 68 рисунков. Объем диссертации по условному знаку: глава 1 с разделами: Оглавление и Введение-44000 (22 стр.); глава 2-34000 (17 стр.); глава 3-19000 (9.5 стр.); глава 4-12000 (6 стр.); глава 5-24000 (12 стр.); глава 6 с выводами- 27000 (13.5 стр.). Общее число - 160 000 условных знаков (80 стр.).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновываются актуальность диссертационной работы, цель, поставленные задачи, научная новизна, научная и практическая значимость и основные положения, представленные на защиту.

Первая глава диссертации посвящена анализу литературных данных по исследованию T-X-Y и P-T-X фазовых диаграмм, термодинамических функций и свойств промежуточных фаз тройных систем Ag-A^{iv}(Ge,Sn,Pb)-Se, Ag-Pb-Te и их граничных двойных систем Ag(Ge,Sn,Pb)-Se(Te), Ag-Ge,Sn,Pb. Из проведенного литературного анализа выявлено, что имеется противоречивая информация по фазовым диаграммам этих тройных систем, по термодинамическим данным промежуточных фаз. Поэтому, была поставлена задача уточнения этой информации с использованием современных методов термодинамического расчета и моделирования, в том числе аналитических методов 3D моделирования.

Во второй главе диссертации рассмотрены теоретические и экспериментальные методы исследования, включая термодинамическо–аналитические методы расчета и моделирования фазовых диаграмм. В частности, уравнение для расчета и моделирования поверхности ликвидуса компонента 1 тройной системы 1-2-3 имеет вид:

$$T_{1(123)} = \left\{ \Delta H_1^m + y_{2(23)} [\Delta \bar{G}_{1(12)}^{exs}]_{x(1)} + y_{3(23)} [\Delta \bar{G}_{1(13)}^{exs}]_{x(1)} + a_1 x_1 (1 - x_2) y_{2(23)} (1 - y_{2(23)}) \right\} / (\Delta S_1^m - R \ln x_1) \quad (1)$$

Здесь, $y_{2(23)}=x_2/(x_2+x_3)$, $y_{3(23)}=x_3/(x_2+x_3)$, x_1 , x_2 и x_3 –моль доли компонентов 1,2 и 3, соответственно. ΔH_1^m , ΔS_1^m –энтальпия и энтропия плавления вещества 1, $R=8.314$ Дж/(моль.К), $\Delta \bar{G}_{1(12)}^{exs,s}$ и $\Delta \bar{G}_{1(13)}^{exs,s}$ – парциальные мольные избыточные свободные энергии смешения компонента 1, вычисляются по координатам ликвидуса граничных двойных систем 1-2 и 1-3. Параметр a_1 определяется по экспериментальным данным тройной системы. Для определения границ не смешиваемости жидких сплавов использован асимметрический вариант модели регулярных растворов:

$$\Delta G_T^0 = [a + b(1 - x)^2](1 - x)x + RT[x \ln x(1 - x) \ln(1 - x)] \quad (2)$$

и термодинамическое условие внутренней стабильности

$$(\partial^2 \Delta G^0 / \partial x^2)_{P,T} = -2*(a+b*x^2+2*b*x*(x-1)+b*x*(3*x-1))+8.31*T/(1-x)+8.31*T/x \quad (3)$$

Для термодинамической триангуляции исследуемых тройных систем температурные зависимости свободной энергии реакций с участием двойных и тройных соединений определены по уравнению Улиха:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_{298}^0 - \Delta C_{P,298}^0 T \left[\ln \left(\frac{T}{298} \right) + \frac{298}{T} - 1 \right] \quad (4)$$

Для 3D моделирования поверхностей кристаллизации фаз использовано уравнение:

$$T_{1(1-2-3)} = yT_{1(1-2)}(x_1) + (1-y)T_{1(1-3)}(x_1) + ax_1(1-x_1)^2y(1-y) \quad (5)$$

Здесь, $y = x_2/(x_2+x_3)$, $1-y = x_3/(x_2+x_3)$, x_1 , x_2 и x_3 – моль доли компонентов 1, 2, 3; $T_{1(1-2)}$ и $T_{1(1-3)}$ – температуры ликвидуса для граничных двойных систем 1-2 и 1-3. Для 3D-моделирования поверхностей моновариантных равновесий в тройной системе 1-2-3 определяются температурные зависимости от состава в виде явной функции $T=f(x,y)$, где x – атомная доля базисного компонента, допустим компонента 1. В диссертационной работе базисным компонентом является халькоген (селен или теллур), который с металлами образует соединение. Тогда как между серебром и германием олова, свинца имеет место слабое взаимодействие.

В краткой форме описана методика синтеза сплавов систем $Ag-A^{IV}(Ge,Sn,Pb)-Se$ и $Ag-Pb-Te$ сплавлением исходных двойных соединений и элементарных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах. Проанализированы методы определения давления насыщенного пара летучих компонентов. В связи с тем, что давление насыщенного пара двухатомных молекул селена и теллура на несколько порядков выше их давления насыщенного пара их одно-, четырех-, шести атомных молекул, а также селенидов и теллуридов свинца, олова и германия, был использован статический метод с применением кварцевого мембранного нуля-манометра.

В третьей главе осуществлена оценка термодинамической устойчивости тройных соединений Ag_8GeSe_6 и Ag_2GeSe_3 с дополнительными термодинамическими расчетами с использованием метода Дебая, и триангуляция тройной системы $Ag-Ge-Se$. В связи с отсутствием надежной информации для теплоемкости $\alpha-Ag_8GeSe_6$ значения этой величины рассчитаны методом Дебая. По этому методу используются характеристические (дебаевские) температуры элементов, образующих соединение, а также температуры плавления элементов и соединения:

$$\theta_D^* = \theta_D (T^{m*}/T^m)^{1/2} \quad (6)$$

Здесь θ_D^* , θ_D – характеристические температуры элемента в соединении, и в простом веществе; T^{m*} , T^m – температура плавления соединения, и простого вещества. На основании значений функции θ_D^*/T находят значения изохорной теплоемкости (C_V) для каждого компонента, далее суммируя их по правилу Неймана – Коппа, определяют изохорную теплоемкость для соединения Ag_8GeSe_6 . Пересчет изохорной теплоемкости на изобарную проводили по уравнению Магнуса – Линдемана. Значение $C_{P,298}(\alpha-Ag_8GeSe_6)=377.1$ Дж/(моль.К) было использовано для определения температурной зависимости свободной энергии образования ($\alpha-Ag_8GeSe_6$).

В связи с некоторым расхождением в значениях энтропии $\alpha-Ag_8GeSe_6$ эта величина определена расчетным путем по уравнению Истмена-Цагарейшвили, полученному на основе Дебаевских температурных функций:

$$S_{298}^0 = 0.75nR \left\{ \ln \left[\frac{200(M/n)^{5/3}}{\rho^{2/3}T^m} \right] \right\}^{4/3} \quad (7)$$

$n = 15$ - число атомов в молекуле, $R = 8.31$ Дж.моль⁻¹.К⁻¹, $M = 1410$ – молярная масса, $T^m = 1175$ К – температура плавления, $\rho = 6.21$ г.см⁻³ -плотность Ag_8GeSe_6 . В результате расчета получена следующая величина для стандартной энтропии $\alpha-Ag_8GeSe_6$. $S_{298}^0(Ag_8GeSe_6)=711.6$ Дж.моль⁻¹.К⁻¹. Эта величина находится в соответствии с величиной, полученной методом электродвижущих сил 714.1 Дж.моль⁻¹.К⁻¹ [Moroz M.V., Prokhorenko M.V. Russ. J.Electrochem. 2015. №7. p. 697].

На основе термодинамических расчетов проведена триангуляция системы Ag-Ge-Se. Эта система с образованием одного конгруэнтно плавящегося тройного соединения Ag_8GeSe_6 с помощью матриц третьего порядка разделена на 6 квазитройных подсистем $Ag-Ag_2Se-Ag_8GeSe_6$, $Ag_2Se-Ag_8GeSe_6$ -

Se, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-GeSe}_2\text{-Se}$, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-GeSe}_2\text{-GeSe}$, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-GeSe-Ge}$, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag-Ge}$.

Проведено 3D моделирование поверхностей кристаллизации конгруэнтно плавящихся соединений и границ расщавания жидких сплавов в системе Ag-Ge-Se (рис.1 и урavn.8-12).

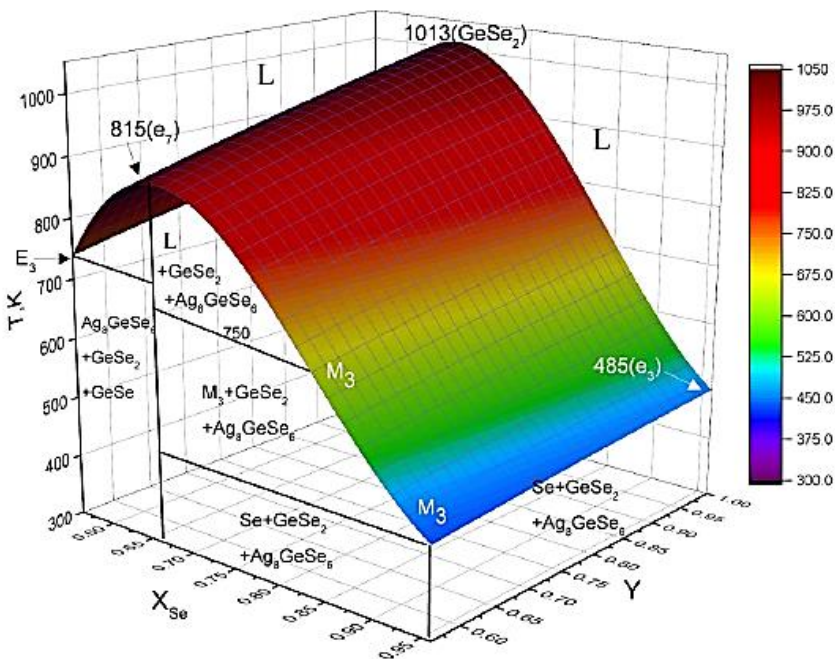


Рис.1. 3D модель поверхность ликвидуса GeSe_2 вокруг разреза $\text{GeSe}_2\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, визуализированная по уравнению (8).

Поверхность кристаллизации GeSe_2 моделирована по уравнению (8) (все уравнения представлены в компьютерных вариантах):

$$T, K(\text{GeSe}_2) = (-12876 + 52474 * X - 65385 * X^2 + 25965 * X^3) * Y^{0.333} + 273 \quad (8)$$

Поверхности Ag_2Se и тройного соединения Ag_8GeSe_6 моделированы по уравнениям:

$$T, K(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6) = (53 + 215*y - 657*y^2 + 496*y^3) * x^3 * (1-x)^3 * 1000 + 25 \quad (9)$$

$$T, K(\text{Ag}_2\text{Se}) = (-477852*x^3 + 875875*x^2 - 531117*x + 107285) * (1-y)^{0.6} + 273 \quad (10)$$

В тройной системе Ag-Ge-Se большое поле занимает область расслаивания в жидкой фазе. Для полосы расслаивания между бинарными подсистемами $\text{Ag-Ag}_2\text{Se}$ ($x, \text{Se} = 0.12 \div 0.3$) и Ge-GeSe ($x, \text{Se} = 0.12 \div 0.4$) получены аналитические выражения

$$T, K = (-4057 + 104175*x - 753245*x^2 + 2.40816*10^6*x^3 - 2.87183*10^6*x^4) * (1-y) \quad (11)$$

$$x, \text{Se} = 0.12 \div 0.3; y = x_{\text{Ge}} / (x_{\text{Ag}} + x_{\text{Ge}}) = 0 \div 0.25$$

$$T, K = (-300 + 23268*x - 123359*x^2 + 301913*x^3 - 289638*x^4) * y^{0.265} \quad (12)$$

$$x, \text{Se} = 0.12 \div 0.4; y = x_{\text{Ge}} / (x_{\text{Ag}} + x_{\text{Ge}}) = 0.25 \div 1$$

Четвертая глава посвящена термодинамическому анализу и 3D моделированию T - x - y диаграммы системы Ag-Sn-Se . В связи с противоречивостью литературных данных по стандартным термодинамическим функциям селенидов серебра, олова и тройных соединений был проведен сравнительный анализ и были выбраны наиболее достоверные данные для энтальпии, энтропии, свободной энергии образования и теплоемкости селенидов серебра, олова и тройных соединений Ag_8SnSe_6 , $\text{Ag}_{0.84}\text{Sn}_{1.16}\text{Se}_2$ и AgSnSe_2 . Эти величины были использованы для термодинамической триангуляции тройной системы.

В двойных боковых системах Ag-Se и Sn-Se тройной системы Ag-Sn-Se , имеются широкие области расслаивания, распространяющиеся внутри концентрационного треугольника. Для определения границы расслоения использовано термодинамическое условие внутренней стабильности

$(\partial^2 \Delta G^0 / \partial x^2)_{P,T} > 0$. Вторая производная свободной энергии Гиббса определена в следующем виде

$$(\partial^2 \Delta G^0 / \partial x^2)_{P,T} = -2 \cdot (a + b \cdot x^2 + 2 \cdot b \cdot x \cdot (x-1) + b \cdot x \cdot (3 \cdot x - 1)) + 8.31 \cdot T / (1-x) + 8.31 \cdot T / x \quad (13)$$

Уравнение (13) было решено с использованием асимметрической модели регулярных растворов исходя из положений нечетких систем. Зависимости функции (13) для температур 900, 950, 1000, 1050 и 1080K приведены на рис.2.

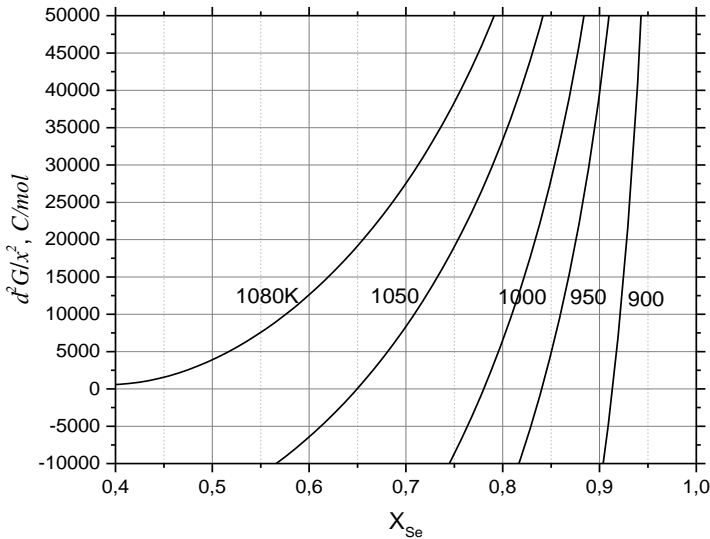


Рис.2. Зависимости функции внутренней стабильности Гиббса от мольной доли селена для жидких сплавов системы Ag-Se в области составов $x_{Se} = 0.45 \div 0.95$. (аналитические выражения зависимостей на графике приведены ниже):

$$-2 \cdot (16000 - 10000 \cdot x^2 - 2 \cdot 10000 \cdot x \cdot (x-1) - 10000 \cdot x \cdot (3 \cdot x - 1)) + 8.31 \cdot 1080 / (1-x) + 8.31 \cdot 1080 / x$$

$$-2 \cdot (25000 - 10000 \cdot x^2 - 2 \cdot 10000 \cdot x \cdot (x-1) - 10000 \cdot x \cdot (3 \cdot x - 1)) + 8.31 \cdot 1050 / (1-x) + 8.31 \cdot 1050 / x$$

$$-2*(40000-12000*x^2-2*12000*x*(x-1)-12000*x*(3*x-1))+8.31*1000/(1-x)+8.31*1000/x$$

$$-2*(50000-12000*x^2-2*12000*x*(x-1)-12000*x*(3*x-1))+8.31*950/(1-x)+8.31*950/x$$

$$-2*(70000-10000*x^2-2*10000*x*(x-1)-10000*x*(3*x-1))+8.31*900/(1-x)+8.31*900/x$$

В результате термодинамических расчетов было выявлено, что критическая температура растворимости в системе Ag-Se равна $T=1080\text{K}$. В этой температуре, в интервале концентрации $X_{\text{Se}}=0.45\div 0.95$ функция внутренней стабильности больше нуля $(\partial^2\Delta G^0/\partial x^2)_{P,T}>0$ (рис.2). Зависимость температуры для границы расслоения от состава аппроксимирована по уравнению:

$$T, \text{K} = -6887.39418 + 42972.06249 * x - 87204.80219 * x^2 + 79466.09268 * x^3 - 27593.75741 * x^4$$

На основании ограниченного числа данных ДТА образцов тройной системы и квазибинарных разрезов $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}$ и $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ определены аналитические функции (уравн.14-20) для 3D моделирования поверхностей бивариантных равновесий (рис. 3).

Для поверхности кристаллизации Ag_2Se , в области концентраций $x=0.31\div 0.42$; $y=0\div 0.16$ получено:

$$T, \text{K} = (107558 - 531117 * (1-x) + 875875 * (1-x)^2 - 477852 * (1-x)^3) * (1-y)^{1.06} \quad (14)$$

Для поверхности кристаллизации SnSe , в области концентраций $X=0.5\div 0.61$; $Y=0.36\div 1$, получено:

$$T, \text{K} = (349 + 4829 * x - 6436 * x^2) * y^{0.28} \quad (15)$$

Для поверхности кристаллизации SnSe_2 , в области концентраций $x=0.61\div 0.95$; $y=0.52\div 1$, получено :

$$(-979787,7 + 7,75995\text{E}6 * x^1 - 2,55035\text{E}7 * x^2 + 4,45533\text{E}7 * x^3 - 4,36243\text{E}7 * x^4 + 2,26954\text{E}7 * x^5 - 4,90063\text{E}6 * x^6) * y^{0.35} \quad (16)$$

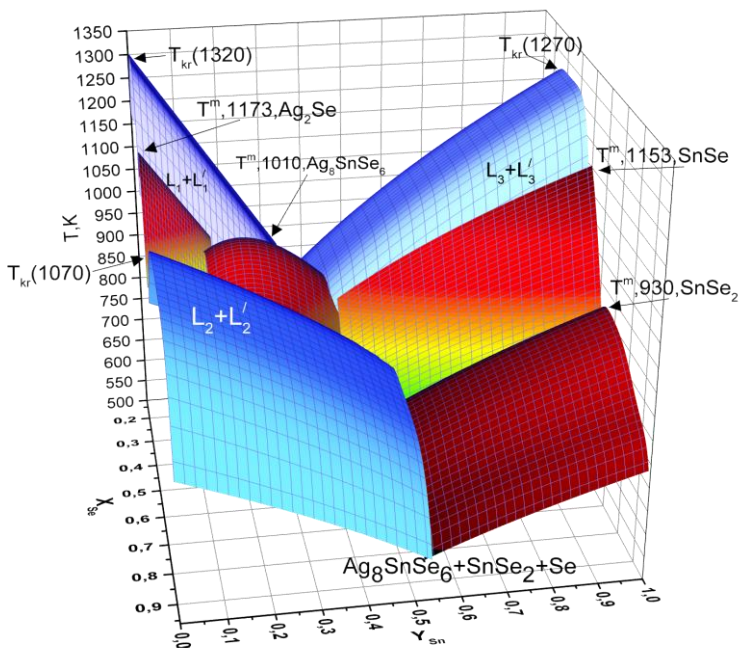


Рис.3. Мульти 3D-модель поверхностей кристаллизации Ag_2Se , SnSe_2 , SnSe , Ag_8SnSe_6 и поверхностей расщавания в системе Ag-Sn-Se , визуализированная уравн.14-20, с использованием аналитической опции компьютерной программы OriginLab.

Для поверхности кристаллизации Ag_8SnSe_6 , в области концентраций $x=0.35\div 0.55$; $y=0.135\div 0.62$, получено:

$$T, \text{K} = 802 + 2044 * y - 6091 * y^2 + 4237 * y^3 - 4049 + 26685 * x - 57428 * x^2 + 40000 * x^3 \quad (17)$$

Для поверхности расслоения жидких сплавов со стороны Sn-Se ($x=0.16\div 0.49$; $y=0.33\div 1$), получено:

$$T, \text{K} = (-1729 + 37308 * x - 173477 * x^2 + 357612 * x^3 - 275627 * x^4) * y^{0.38} \quad (18)$$

Для поверхности расслоения со стороны Ag–Se ($x=0.12\div 0.31$; $y=0\div 0.33$), получено:

$$T,K=(-4057+104175*x-753245*x^2+2.40816*10^6*x^3-2.87183*10^6*x^4)*(1-y) \quad (19)$$

Для поверхности расслоения со стороны Ag –Se ($x=0.44\div 0.98$; $y=0\div 0.53$), получено:

$$T,K=(-9582+60199*x-127181*x^2+119250*x^3-41950*x^4)*(1-y)^{0.4} \quad (20)$$

В уравнениях (14-20): $x=x_{Se}$; $y=x_{Sn}/(x_{Sn}+x_{Ag})$; x_{Ag} , x_{Sn} , x_{Se} – атомные доли компонентов в жидких сплавах системы Ag-Sn-Se; полиномы $f(x)$ определены на основании кривых ликвидуса соединений и кривых расслоения двойных граничных систем Ag-Se и Sn-Se; параметры, связанные с изменением y определены на основании ограниченного числа данных ДТА образцов тройной системы и квазибинарных разрезов $Ag_2Se - SnSe$ и $Ag_2Se - SnSe_2$.

Пятая глава посвящена термодинамическому анализу и 3D моделированию T-x-y диаграмм систем Ag-Pb-Se и Ag-Pb-Te. В этих системах тройные соединения не образуются. Эти системы разделяются на следующие квазитройные системы, соответственно: Ag-Ag₂Se-PbSe, Ag₂Se-Se-PbSe, Ag-PbSe-Pb и Ag-Ag₂Te-PbTe, Ag₂Te-Te-PbTe, Ag-PbTe-Pb. Решена задача 3D-визуализации поверхностей кристаллизации Ag₂Se(Te), PbSe(Te) и поверхности расслоения системы Ag-Pb-Se(Te) на одном графике (рис.4).

Из-за асимметричной зависимости температур ликвидуса PbSe и PbTe от концентрации в аналитической опции программы OriginLab использовались 7-ми членные полиномы. В частности для 3D моделирования поверхности кристаллизации PbTe в системе Ag-Pb-Te получено:

$$T,K(PbTe,Ag-Pb-Te)=(600+6748*x-38140*x^2+84742*x^3+11426*x^4-308980*x^5+408942*x^6-165767*x^7)*(0,769+0,1556*y+0,0754*y^2); \quad (x=x_{Te}=0\div 0.89; y=0.2154\div 1.0) \quad (21)$$

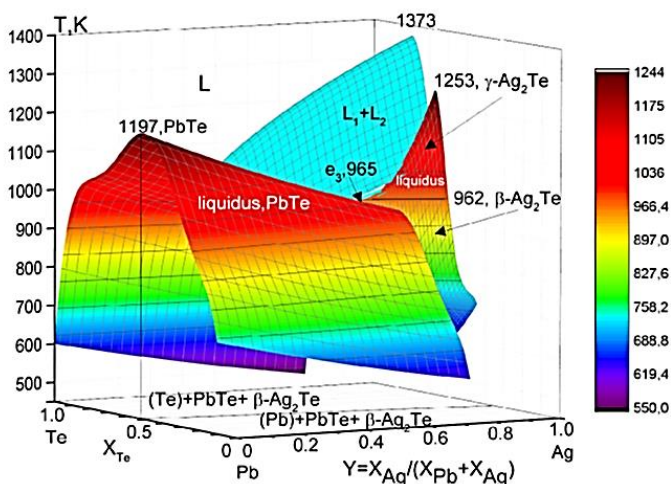


Рис.4. 3D-модель поверхностей кристаллизации Ag_2Te , PbTe и поверхности расслоения в системе Ag-Pb-Te

Шестая глава посвящена определению и моделированию P-T-X фазовых равновесий в системах Ag-Pb-Te и Ag-Pb-Te . P(давление)-T(температура)-X(состав) диаграммы тройных систем. Такие данные для тройных селенидных и теллуридных систем, представляющих практический интерес для полупроводниковой техники до проведения настоящей диссертационной работы, отсутствовали. P-T-X диаграммы определялись только для двойных халькогенидных систем. Такое положение связано с трудоемкостью экспериментального определения P-T-X фазовых диаграмм халькогенидных тройных систем, содержащих летучие компоненты, в частности селена и теллура.

В диссертационной работе экспериментальным и расчетным методами определены и 3D моделированы парциальные давления насыщенного пара двухатомных молекул селена и теллура на поверхности кристаллизации PbSe и PbTe в тройных системах Ag-Pb-Te и Ag-Pb-Te . На основе феноменологического

математического аппарата термодинамики получены уравнения для расчета парциального давления насыщенного пара селена и теллура:

$$\Delta G_{PbX}^{exl,l} = \Delta H_{298}^0(PbX) - T\Delta S_{298}^0(PbX) - \Delta c_{p,298}T \left[\ln \left(\frac{T}{298} \right) + \frac{298}{T} \right] - RT \ln x_{Pb}^l x_X^l \quad (22a)$$

Далее на основе величин $\Delta G_T^{exs,l}$, вычисленных по уравн.22а, рассчитывались значения парциальной избыточной свободной энергии халькогена и парциальные давления насыщенного пара селена или теллура:

$$\Delta \bar{G}_i^{exs,l} = [\Delta G_{PbX}^{exl,l} + (1 - x_i) \frac{\partial \Delta G^{exl,l}}{\partial x_i}] (1 - x_i) \quad (22b)$$

$$\ln P(X_2) = \frac{2\Delta \bar{G}_X^{exs,l}}{RT} + \ln(x_X)^2 P_{X_2}^0; \text{ где } X=\text{Se}; \text{Te}. \quad (23)$$

В уравнении (23):

$$\frac{2\Delta \bar{G}_X^{exs,l}}{RT} + \ln(x_X)^2 P_{X_2}^0 = \ln[(x_X \gamma_X)^2 P_{X_2}^0] \quad (23a)$$

где γ_X - коэффициент активности селена или теллура в насыщенном жидком растворе, которая связана с термодинамической активностью и давлениями насыщенного пара халькогена над расплавом и чистым халькогеном с формулами:

$$a_X = \gamma_X x_X; \quad a_X = (P_{X_2}/P_{X_2}^0)^{1/2} \quad (23b)$$

Для проверки надежности разработанной в работе расчетной методики давления насыщенного пара, она апробирована на системе Pb-Te (рис.5.), для которой в литературе имеются надежные экспериментальные данные.

Следует отметить, что паровая фаза над сплавами свинец-теллур, помимо двух атомных молекул теллура, еще содержит одно атомные и четырех атомные молекулы теллура. Однако, в исследуемом температурном интервале 900-1200К паровая фаза в основном состоит из двухатомных молекул теллура (в

пределах 88-90%). Экспериментальные данные диссертации, полученные измерением мембранного нуля манометра, относятся к общему давлению. Парциальное давление двух атомных молекул в общем давлении рассчитаны, исходя из закономерности распределения молекул теллура в паровой фазе. Теллурид свинца $PbTe$ относится к летучим компонентам. Однако давление насыщенного пара теллурид свинца $PbTe$ на несколько порядков ниже давления пара других компонентов паровой фазы.

3D модель P-T-x диаграммы для изолиний парциального давления насыщенного пара Te_2 на поверхности ликвидуса $PbTe$ в тройной системе Ag-Pb-Te визуализирована на рис.6.

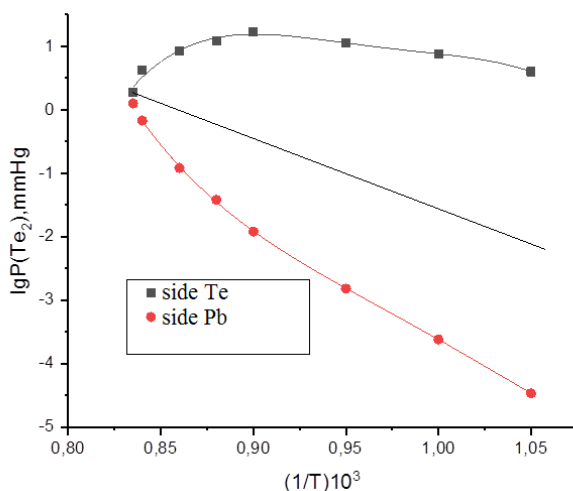


Рис.5. Зависимости давления насыщенного пара двухатомных молекул теллура от обратной температуры. Символы указывают экспериментальные данные [Hsieh K.C., Sharma R.C.// Bulletin of Alloy Phase Diagrams. August 1989. Vol. 10. p. 340]. Кривые аппроксимируют расчетные данные по уравн.(22,23)

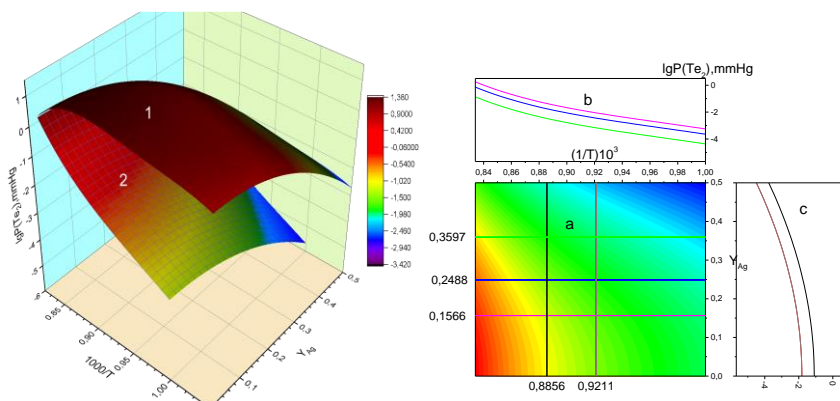


Рис.6. 3D модель и проекция P-T-x диаграммы для изолиний парциального давления насыщенного пара Te_2 на поверхности ликвидуса $PbTe$ в тройной системе $Ag-Pb-Te$. 1-область $PbTe-Te$ (р-тип проводимости, уравн.24а), 2- область $PbTe-Pb$ (n-тип проводимости, уравн.24б)

$$\begin{aligned}
 \lg P(Te_2, PbTe+Te), \text{mmHg} = & \text{Intercept} + B1 * x^1 + B2 * x^2 + B3 * x^3 \\
 & + B4 * x^4 = -3553 + 14706 * 1000/T - \\
 & 22795 * (1000/T)^2 + 15692 * (1000/T)^3 - 4049 * (1000/T)^4 - \\
 & 13.56 * y^2 ; x = x_{Ag} = 0 - 0.5; y = 1000/T = 0.81 - 1.05
 \end{aligned} \tag{24a}$$

$$\begin{aligned}
 \lg P(Te_2, PbTe+Pb), \text{mmHg} = & \text{Intercept} + B1 * x^1 + B2 * x^2 + B3 * x^3 \\
 & + B4 * x^4 = 1575 - 6268 * 1000/T + 9372 * (1000/T)^2 - \\
 & 6237 * (1000/T)^3 + 1555 * (1000/T)^4 - 10.7 * y^2
 \end{aligned} \tag{24b}$$

Система $Ag-Pb-Se$. Значение давления насыщенного пара молекул диселенида определенные расчетным путем находятся в соответствии с экспериментальными данными (табл.1), что свидетельствует о корректности использованной расчетной методики.

Таблица 1. Значения $P(\text{Se}_2, \text{mmHg})$ по кривой ликвидуса PbSe

$(1/T)10^{-3}$ \ P_{Se_2} (mmHg)	0.73	0.75	0.77	0.80	0.85	0.90
эксперимент (дисс)	8±1	26±2	52±2	115±3	118±2	67±2
данные*	5.9	20.2	47.3	108.4	105.9	55.6
расчет по (25, $x_{\text{Ag}}=0$)	7.7	0.20	0.021	0.01	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
данные*	5.9	0.21	0.023	0.001	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$

*Lin, J.-C. // J. of Phase Equilibria. 1996. Vol.17, N. 3. p 253

Для проверки достоверности расчетных данных кварцевым нуль манометром измеряли давление насыщенного пара селена для некоторых образцов по разрезам $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe}$. Расчетные данные находятся в соответствии с экспериментальными измерениями. 3D модель и 2D проекции P-T-x диаграммы для изолиний давления насыщенного пара Se_2 по поверхности ликвидуса PbSe в тройной системе Ag-Pb-Se приведены на рис.7, 8.

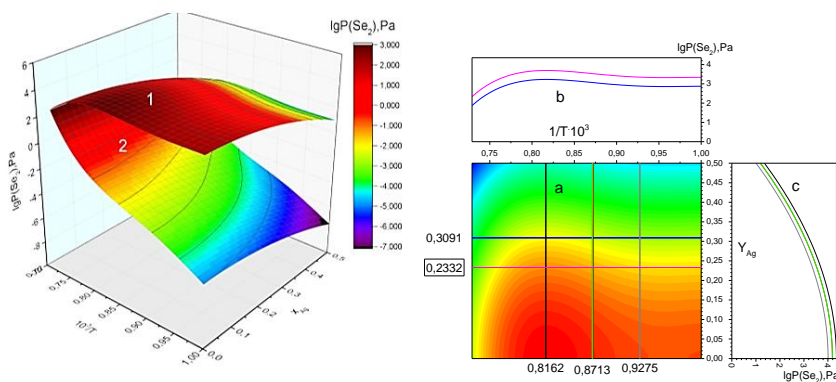


Рис.7. 3D модель P-T-x диаграммы для изолиний парциального давления насыщенного пара Se_2 по поверхности ликвидуса PbSe в тройной системе Ag-Pb-Se. 1-в области PbSe-Se (уравн.25a), 2-в области PbSe-Pb (урав.25b).

Область PbSe-Se :

$$\lg p_{Se_2}(\text{Pa}) = [-1281 + 5624(1000/T) - 9190(1000/T)^2 + 6648(1000/T)^3 - 1797(1000/T)^4] - 12 x_{Ag}^2 \quad (25a)$$

Область PbSe- Pb:

$$\lg p_{Se_2}(\text{Pa}) = [2026 - 8778(1000/T) + 14247(1000/T)^2 - 10259(1000/T)^3 + 2759(1000/T)^4] - 10 x_{Ag}^2 \quad (25b)$$

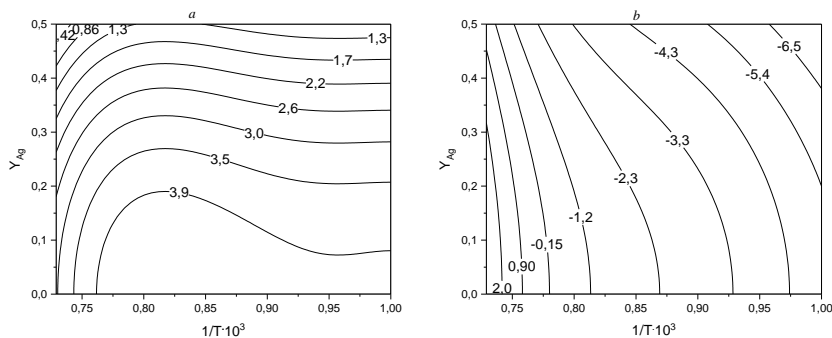


Рис.8. Проекция Р-Т-х диаграммы для изолиний парциального давления насыщенного пара Se₂ по поверхности ликвидуса PbSe в тройной системе Ag-Pb-Se. *a*- в области PbSe-Se, *b*- в области PbSe-Pb .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан и апробирован на системах Ag-A^{IV}(Ge,Sn,Pb)-Se, Ag-Pb-Te аналитическо-термодинамический способ 3D моделирования термодинамических функций и фазовых диаграмм тройных систем с общим халькогенидным анионом. Получены уравнения, в явном виде связывающие составы, температуры и термодинамические параметры фаз, находящихся в равновесии.

2. Проанализированы, проведены дополнительные расчеты и выбраны наиболее достоверные данные для двухкомпонентных и трехкомпонентных селенидов серебра, германия, олова, свинца, теллуридов серебра и свинца, которые были использованы для термодинамической триангуляции исследуемых систем Ag-Ge-Se и Ag-Sn-Se. В двойных боковых системах Ag-Se и Sn-Se тройной системы Ag-Sn-Se, имеются широкие области расслаивания, распространяющиеся внутри концентрационного треугольника. Для определения границ не смешиваемости жидких сплавов использован асимметрический вариант модели регулярных растворов:

$$\Delta G_T^0 = [a + b(1 - x)^2](1 - x)x + RT[x \ln x(1 - x) \ln(1 - x)]$$

и термодинамическое условие внутренней стабильности:

$$(\partial^2 \Delta G^0 / \partial x^2)_{P,T} = -2*(a + b*x^2 + 2*b*x*(x-1) + b*x*(3*x-1)) + 8.31*T/(1-x) + 8.31*T/x$$

3. В системах Ag-Pb-Se и Ag-Pb-Te тройное соединение не образуется. Эти системы разделяются на три стабильные квазитройные подсистемы Ag-Ag₂Se-PbSe, Ag₂Se-Se-PbSe, Ag-PbSe-Pb и Ag-Ag₂Te-PbTe, Ag₂Te-Te-PbTe, Ag-PbTe-Pb. На основе литературных данных и термодинамических расчетов определены координаты моно- и невариантных равновесий, 3D моделированы поверхности кристаллизации селенидов и теллуридов серебра и свинца, поверхности границы не смешиваемости жидких сплавов. Решена задача 3D-моделирования и визуализации поверхностей кристаллизации двойных и тройных соединений и областей расслаивания тройных систем на одном графике.
4. Исходя из феноменологического математического аппарата термодинамики растворов, получено уравнение для расчета давления насыщенного пара молекул халькогена Xe₂ (в частности двух атомных молекул селена Se₂ и теллура Te₂) на основе температуры (T), состава (x), парциальной

избыточной свободной энергии ($\Delta\bar{G}_{\text{Xe}}^{\text{exs},l}$), коэффициента активности (γ_{Xe}), давления насыщенного пара для чистого селена или теллура ($P_{\text{Xe}_2}^0$). В частности для аппроксимации и 3D визуализации $P(\text{Te}_2)$ по поверхности ликвидуса соединения PbTe с n-типом и p-типом проводимости получены уравнения: $\lg P(\text{Te}_2, \text{PbTe} + \text{Te}), \text{mmHg} = \text{Intercept} + B1 * x^1 + B2 * x^2 + B3 * x^3 + B4 * x^4 = -3553 + 14706 * 1000/T - 22795 * (1000/T)^2 + 15692 * (1000/T)^3 - 4049 * (1000/T)^4 - 13.56 * y^2; y = x_{\text{Ag}} = 0 - 0.5; x = 1000/T = 0.81 - 1.05;$
 $\lg P(\text{Te}_2, \text{PbTe} + \text{Pb}), \text{mmHg} = \text{Intercept} + B1 * x^1 + B2 * x^2 + B3 * x^3 + B4 * x^4 = 15756268 * 1000/T + 9372 * (1000/T)^2 - 6237 * (1000/T)^3 + 1555 * (1000/T)^4 - 10.7 * y^2.$

5. На основе литературных данных и проводимых экспериментов определены и 3D моделированы P-T-X диаграммы тройных систем Ag-Pb-Se и Ag-Pb-Te в области кристаллизации n-типа (PbSe-Pb) и p-типа (PbSe-Se) селенида теллурида и n-типа (PbTe-Pb) и p-типа (PbTe-Te) теллурида свинца. Каждая аналитическая зависимость в виде 2D или 3D моделей содержит, соответственно, по $100 \times 100 = 10\,000$ и $50 \times 50 = 2500$ табличных данных в виде матриц, которые могут быть использованы при выборе оптимальных значений состава, температуры и давления насыщенного пара при синтезе твердых фаз тройных систем Ag-Ge-Se, Ag-Sn-Se, Ag-Pb-Se и Ag-Pb-Te из жидкой и газовой фаз.
6. Аналитические функции диаграммы состояний в трехмерных координатах позволяют наблюдать трехмерное изображение фазовых диаграмм под разными углами, получать двумерные проекции и классические графики, табулировать координаты фазовой диаграммы.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Ибрагимова Ф. С., Тагиев Э. Р., Бабанлы Н. Б., Мамедов А. Н. 3D-моделирование поверхностей кристаллизации Ag_2Se и PbSe в тройной системе Ag-Pb-Se . // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. 18(2), 219-224. Retrieved from <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/127>
2. Тагиев Э., Ибрагимова Ф., Бабанлы Н., Мамедов А. Физико-химический анализ и 3d-моделирование системы Ag-Pb-Te . // Kondensirovannyye Sredy I Mezhfaznye Granitsy = Condensed Matter and Interphases, 2016, 18(4), 550-557. Retrieved from <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/165>
3. Мамедов А.Н., Ибрагимова Ф.С.. Термодинамическая триангуляция системы Ag-Ge-Se //Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016, № 7, С. 553-557
4. Бабанлы Н. Б., Мамедов А. Н., Тагиев Э. Р., Ибрагимова Ф. С. 3D-моделирование поверхности кристаллизации PbSe в тройной системе Ag-Pb-Se // АМЕА М. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun 80 illiyinə həsr olunmuş konfransın materialları. Bakı, 2016, s.159-160
5. Алвердиев И. Дж., Завражнов А. Ю. , Мамедов А. Н., Ибрагимова Ф. С. 3D Моделирование поверхности ликвидуса системы Ag-Ge-Se //Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri. Beynəlxalq elmi konfrans 12-13 may 2016-cı il. Gəncə 2016. Konfrans Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93-cü ildönümünə həsr olunub. 2016, I Hissə, səh.37-38
6. Yusibov Yu. A., Alverdiev I. Dzh., Ibrahimova F.S., Mamedov A.N., Tagiev D.B., Babanly M. B. Study and 3D Modeling of the Phase Diagram of the Ag-Ge-Se System //Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 62, No. 9, pp. 1223–1233
7. Ибрагимова Ф.С., Бабанлы Н.Б., Мамедов А.Н., Юсиров Ю.А. Поверхность кристаллизации Ag_2Se , SnSe_2 , Ag_8SnSe_6 в тройной системе Ag-Sn-Se . //Gəncə Dövlət Universiteti. Elmi Xəbərlər. 2017, N.1, 3-7.

8. Babanly N.B., Yusibov Yu.A., Mamedov A.N., Ibrahimova F.S. Thermodynamic calculation and 3D modeling of the P-T-x diagram Ag-Pb-X(S,Se,Te) systems //XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT–2017). 26-30 June 2017. Akademiya. Novosibirsk. p.285
9. İbrahimova Fidan, Ahmedova Nuray, Babanly Nizameddin, Mammadov Asif. Thermodynamic calculation and 3D modeling of the P-T-X diagram Cu-Pb-Se and Ag-Pb-Se systems//THERMAM 2018. 7th Rostocker International Conference:“Thermophysical Technical Thermodynamics” 26 - 27 July 2018, Rostock, Germany.p.82
10. İbrahimova F.S., Babanly N.B., Mammadov A.N. 3D modeling of the Crystallization surface in the ternary system Ag-Sn-Se with Bayesian uncertainty analysis// Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş tələbə və gənc tədqiqatçıların “Gənclər və elmi innovasiyalar” mövzusunda Respublika Elmi-texniki konfrans. AzTU, 3-5 may 2018. p.296,297
11. İbrahimova A, Məmmədov A. Ag-Se sistemində maye fazada təbəqələşmənin hüdudlarının termodinamiki hesablanması və modelləşdirilməsi //Heydər Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş tələbə və gənc tədqiqatçıların “Gənclər və elmi innovasiyalar” mövzusunda Respublika Elmi-texniki konfrans. 3-5 may 2018. S.304,305
12. İbrahimova Fidan, Məmmədov Asif. Ag-Se sisteminin maye ərintilərinin termodinamiki stabilliyi. Akademik Murtuza Nağıyevin 110 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın tezisləri. Bakı, 2018., s.231
13. İbrahimova F.S.. Calculation of standard thermodynamic functions of argyrodite Ag_8GeSe_6 //Chemical Problems. 2019,N.3. pp358-365/ DOI: 10.32737/2221-8688-2019-3-358-365
14. F.S. İbrahimova. Ag-Sn-Se system: phase diagram, thermodynamics and modeling// Azerbaijan Chemical Journal № 4, 2019, p.84-93/doi.org/10.32737/0005-2531-2019-4-84-93

15. Mammadov Asif, Mammadov Elman, Ibrahimova Fidan, Ahmedova Nuray, Tagiyev Dilgam. Thermodynamic Analysis and 3D Modeling of Systems Ag-Pb-Se and Cu-Pb-Se on Liquidus PbSe using the Positions of Fuzzy Systems //THERMAM 2019. 6th Thermophysical and mechanical properties et advanced materials; 22-24 september, 2019.Çeşme-Izmir/Turkey. Abstracts & Full Text Proceedings. p.79-83
16. Mammadov Asif, Mammadov Elman, Ibrahimova Fidan, Ahmedova Nuray,Tagiyev Dilgam. 3D Modeling of the crystallization surface PbSe in the ternary systems Ag-Pb-Se and Cu-Pb-Se with Bayesian uncertainty analysis//THERMAM 2019. 6th Thermophysical and mechanical properties et advanced materials; 22-24 september, 2019. Çeşme-Izmir /Turkey. Abstracts Proceedings.p.53



Защита диссертации состоится 30 декабря 2021_года

В 10⁰⁰ на заседании Диссертационного совета ED 1.15 действующего на базе Института Катализа и Неорганической химии имени акад. М. Нагиева НАН Азербайджана

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Катализа и Неорганической химии имени акад. М. Нагиева НАН Азербайджана.

Адрес: пр. Г. Джавида 113, Баку, AZ 1143

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте Института Катализа и Неорганической химии имени акад. М. Нагиева НАН Азербайджана: www.kqkiamea.az.

Автореферат разослан по соответствующим адресам 23 ноября 2021 года

Подписано в печать: 19.11.2021

Формат бумаги: А5

Объём: 35607

Тираж: 100