

УДК 544.344.015.3+536.7+544.3

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУКИ AgSnTe_2

М. Мороз^{1*}, П. Демченко¹, М. Прохоренко², С. Прохоренко²,
О. Перевізник¹, Б. Рудик³, Л. Соляк³, О. Решетняк¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

²Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. Степана Бандери, 12, 79013 Львів, Україна;

³Національний університет водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, 33028 Рівне, Україна
e-mail: m.v.moroz@nuwm.edu.ua

Методами рентгенівського фазового аналізу та електрорушійної сили виконано поділ концентраційного простору системи Ag-Sn-Te в частині $\text{Ag}_2\text{Te-SnTe-Te}$ на окремі фазові області. Положення фазових областей $\text{Ag}_2\text{Te-SnTe-AgSnTe}_2$ та $\text{AgSnTe}_2\text{-SnTe-Te}$ відносно точки срібла використано для написання рівнянь сумарних потенціал-визначальних реакцій розкладу та синтезу сполуки AgSnTe_2 за участю Ag , Ag_2Te , SnTe та Ag , SnTe , Te , відповідно. Потенціал-визначальні реакції виконано в електрохімічних комірках: $(-)|\text{C}|\text{Ag}|\text{TE}|\text{D}|\text{C}(+)$, де C – струмові (графітові) електроди; Ag – електрод порівняння; TE – твердий електроліт з суперіонного Ag^+ -провідного скла Ag_2GeS_3 ; D – гетерофазна суміш з сполук та елементів у визначених фазових областях. На основі температурних залежностей ЕРС комірок розраховано стандартні термодинамічні функції сполуки AgSnTe_2 у фазових областях $\text{Ag}_2\text{Te-SnTe-AgSnTe}_2$ та SnTe-Te-AgSnTe_2 .

Ключові слова: срібловмісні сполуки, фазові рівноваги, метод ЕРС, термодинамічні властивості, енергія Гіббса.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.383>

1. Вступ

Система Ag-Sn-Te є базовою основою більш складних систем Ag-Sn-Te-Sb , Ag-Sn-Te-Pb-Sb , Ag-Sn-Te-In-Pb , Ag-Sn-Te-Sb-Bi , сполуки та гетерофазні сплави яких належать до класу термоелектричних напівпровідникових матеріалів [1–6]. Відомості про фазовий склад поверхні ліквідусу системи Ag-Sn-Te , її субліквідусну та субсолідусну частини T - x простору містять праці [7–9]. Визначено існування єдиної потрійної фази змінного складу AgSnTe_2 (структурний тип NaCl , $a = 0,604$ – $0,610$ нм) із статистичним розміщенням катіонів срібла та олова в октаедричних порожнинах [7, 10]. Поверхня ліквідусу Ag-Sn-Te характеризується полем виділення AgSnTe_2 , сформованим за участю трьох точок безваріантних процесів: $\text{L} = \text{Te} + \text{AgSnTe}_2 + \beta\text{-Ag}_5\text{Te}_3$ ($T=609,9$ К); $\text{L} + \text{SnTe} = \text{Te} + \text{AgSnTe}_2$ ($T=633,0$ К); $\text{L} + \text{SnTe} = \text{AgSnTe}_2 + \text{Ag}_2\text{Te}$ ($T=870,7$ К) [9].

Можливості експериментального дослідження T - x діаграм стану системи Ag–Sn–Te обмежені низькою термічною стійкістю проміжних фаз, кінетичними перешкодами досягнення стану термодинамічної рівноваги. Аналітичне моделювання фазового складу концентраційного простору систем Calphad методами ґрунтується на експериментальних даних про фазоутворення в окремих ділянках концентраційного простору та термодинамічних властивостях проміжних фаз [11, 12]. Відомості про термодинамічні властивості сполук досліджуваної системи є обмеженими і стосуються лише подвійних сполук [13]. Інформації про термодинамічні властивості сполуки AgSnTe_2 у фаховій літературі немає.

Мета нашої праці – визначити поділ концентраційного простору системи Ag–Sn–Te в частині Ag_2Te – SnTe –Te за участю сполуки AgSnTe_2 та розрахувати з використанням методу електрорушійної сили (ЕРС) її термодинамічні функції.

2. Матеріали та методика експерименту

2.1. Синтез сплавів

Для синтезу сплавів використовували хімічні елементи Ag, Sn та Te чистоти >99,99 мас. %. Сплави позитивних електродів електрохімічних комірок (ЕХК) отримували вакуумним плавленням сумішей елементів в ампулах із кварцового скла. Співвідношення елементів у сплавах позитивних електродів ЕХК визначено на основі рівнянь сумарних потенціал-визначальних реакцій, записаних за результатами поділу концентраційного простору систем на окремі фазові області. Для фазових областей Ag_2Te – SnTe – AgSnTe_2 та SnTe – Te – AgSnTe_2 досліджуваної системи Ag–Sn–Te співвідношення елементів становило: Ag : Sn : Te = 3 : 2 : 4 та Ag : Sn : Te = 1 : 2 : 4, відповідно. Охолоджені до кімнатної температури зі швидкістю $2 \text{ K}\cdot\text{хв}^{-1}$ сплави подрібнювали в атмосфері аргону до розмірів $\sim 5 \text{ мкм}$. Для подрібнення використовували агатову ступку. Вакуумну гомогенізацію дрібнодисперсної суміші фаз виконували при $T=600 \text{ K}$ впродовж семи днів. Охолоджені зі швидкістю $2 \text{ K}\cdot\text{хв}^{-1}$ до $T=300 \text{ K}$ сплави використовували як позитивні електроди ЕХК. Фазовий склад синтезованих сплавів контролювали методом рентгенівського фазового аналізу (РФА): дифрактометр STOE STADI P, геометрія на проходження, $\text{Cu K}\alpha_1$ -випромінювання, увігнутий монохроматор Ge (111) на первинному промені, $2\theta/\omega$ сканування. Для РФА використовували пакети програм STOE WinXPOW [14] та PowderCell [15], а також бази даних [16,17]. Кристалічну структуру фаз уточнювали методом Рітвельда з використанням функції профілю *pseudoVoigt* за допомогою програми FullProf.2k [18] з пакета програм FullProf Suite [19].

2.2. Схема установки для вимірювання ЕРС електрохімічних комірок

Вимірювання ЕРС електрохімічних комірок виконано в горизонтальній печі нагріву з внутрішнім діаметром 10 мм, із зовнішньою термоізоляцією 40 мм та горизонтальною ізотермічною зоною 80 мм, рис. 1.

Системою порівняння ЕХК слугувало порошкоподібне срібло. Товщина спресованого в комірку Ag становила 0,5 мм. Твердий електроліт (ТЕ) товщиною $\sim 3 \text{ мм}$ розміщали між системою порівняння та системою зразка товщиною $\sim 4 \text{ мм}$. Як ТЕ використовували скло Ag_2GeS_3 , яке є суто іонним провідником по катіонах срібла [20]. Порошкоподібні компоненти ЕХК запресовували під тиском $P = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^8 \text{ Па}$ в отвори діаметром 2 мм, виготовлені у фторопластовій основі, до густини $\rho = (0,93 \pm 0,02) \cdot \rho_0$, де ρ_0 – експериментально визначена густина литих сплавів. Для

усунення дефектів пластичної деформації зразків виконано п'ятиразове термічне циклювання ЕХК в інтервалі 400–500 К впродовж 48 год. Зміни значень ЕРС комірок у процесі ізотермічного відпалу пов'язані з зняттям напружень пластичної деформації в кристалах ґраток складових сполук ЕХК, зміні області існування фаз шляхом взаємної дифузії атомів.

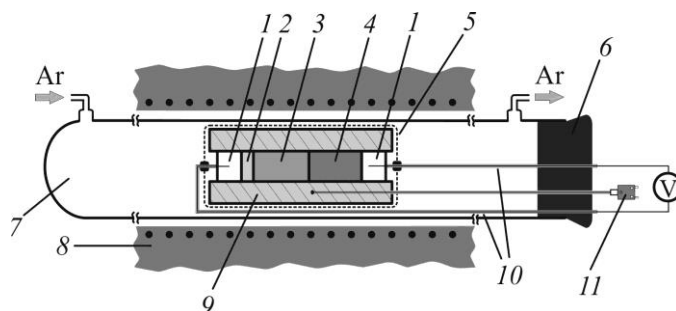


Рис. 1. Схема твердотільної електрохімічної комірки для ЕРС вимірювань та її розміщення в печі нагріву: 1 – інертний (графітовий) електрод; 2 – система порівняння (Ag); 3 – твердий електроліт; 4 – система зразка; 5 – алюмінієвий екран; 6 – корок; 7 – трубка з кварцового скла; 8 – піч нагріву; 9 – фторопласт; 10 – струмові електроди; 11 – термопара

Fig. 1. Schematic experimental set up of the electrochemical cell for the EMF-measurements in a horizontal furnace: 1 – graphite electrode; 2 – reference system (Ag); 3 – solid electrolyte; 4 – sample system; 5 – aluminum cover; 6 – cork; 7 – quartz glass tube; 8 – furnace heater; 9 – fluoroplast matrix; 10 – current electrodes; 11 – thermocouple

Хромель-алюмелеву термопару розміщували у фторопластовій основі ЕХК у безпосередній близькості до системи зразка. Попередньо виконано градування термопари з температур плавлення таких хімічних елементів: In (429 K), Sn (505 K), Cd (594 K), Te (723 K), Sb (904 K), NaCl (1 074 K), Ge (1 209 K), Ag (1 236 K), Cu (1 357 K) [21]. Невелика відстань між електродами ЕХК (~1 см) дає можливість зменшити величину температурного градієнта в комірці. Відмінність у значеннях температури між двома електродами усували ручним калібруванням горизонтального положення комірки, а також розміщенням навколо фторопластової основи ЕХК екрана з алюмінію, як показано на рис. 1. Після калібрування комірки невизначеності температури та ЕРС не перевищували $\pm 0,5$ K та $\pm 0,1$ мВ, відповідно. За таких умов термоелектричними ефектами, зумовленими градієнтом температури усередині установки, нехтували. Задане значення температури в ЕХК підтримували електронним терморегулятором РЕПІД-2.

Зібрану ЕХК разом з алюмінієвим екраном поміщали в кварцову трубку з патрубками для входу та виходу газу. ЕРС вимірювання виконували в потоці сухого аргону чистотою 99,9 мас. % зі швидкістю $1 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$. Потік газу спрямовували від негативного до позитивного електродів ЕХК.

2.3. ЕРС вимірювання

Для вимірювання значень ЕРС комірок використовували цифровий вольтметр U7-9 з вхідним опором $>10^{12}$ Ом. ЕРС вимірювання виконували методом температурного титрування [22]. Суть цього методу полягає у визначенні постійного (рівноважного) значення ЕРС за заданої температури. Визначення рівноважних значень

ЕРС проводили в режимі нагріву та охолодження комірок з кроком температур від 5 до 10 К за методикою, описаною в [23]. Рівновагу в ЕХК уважали досягнутою, коли значення ЕРС були постійними або їхні зміни (менше, ніж 0,1 мВ) осцилювали навколо середнього значення впродовж декількох годин. За постійної температури відмінності у значеннях ЕРС, отриманих під час нагріву та охолодження, не перевищували 0,1 %. Після короткого замикання впродовж ~ 5 с та/чи поляризації електрохімічної комірки елементом Вестона рівноважні значення ЕРС відтворювались за час, що не перевищував 2 год.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Поділ концентраційного простору системи Ag–Sn–Te в околі потрійної сполуки AgSnTe_2 на окремі фазові області досліджено методами РФА та ЕРС і зображено на рис. 2. Як приклад, на рис. 3 наведено дифрактограми сполуки AgSnTe_2 , а також практично двофазного сплаву $\text{AgSnTe}_2+\text{SnTe}$, що належить перерізу $\text{AgSnTe}_2\text{--SnTe}$. Уточнений параметр елементарної комірки для сполуки AgSnTe_2 (структурний тип NaCl, просторова група $Fm\text{--}3m$) $a = 0,60531(4)$ нм добре узгоджується з даними праці [7].

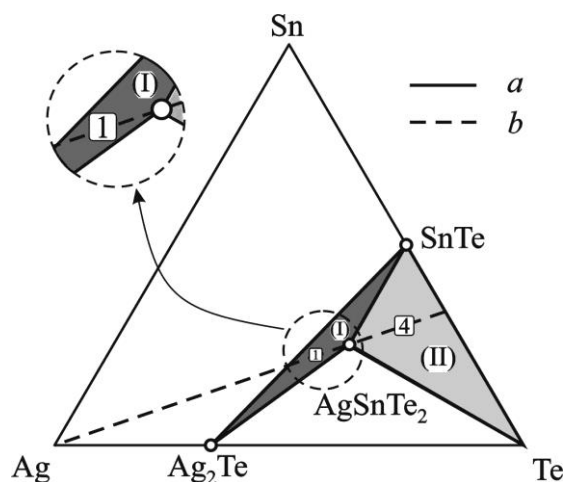


Рис. 2. Фазові рівноваги системи Ag–Sn–Te в частині $\text{Ag}_2\text{Te}\text{--SnTe}\text{--Te}$ при $T \leq 550$ К: a – лінії двофазних рівноваг; b – січна концентраційного простору. Цифри у квадратах відповідають номерам реакцій, записаних у тексті

Fig. 2 Phase equilibria of the Ag–Sn–Te system in the $\text{Ag}_2\text{Te}\text{--SnTe}\text{--Te}$ part at $T \leq 550$ K: a – the line of two-phase equilibria; b – sections of concentration space. The numbers in squares correspond to the reaction numbers in the text

Згідно з [7], система $\text{Ag}_2\text{Te}\text{--SnTe}$ є простою евтектичною. Отже, частину $\text{Ag}_2\text{Te}\text{--SnTe}\text{--Te}$ поділено лініями двофазних рівноваг $\text{Ag}_2\text{Te}\text{--AgSnTe}_2$, $\text{SnTe}\text{--AgSnTe}_2$ та $\text{AgSnTe}_2\text{--Te}$ на три фазові області: $\text{Ag}_2\text{Te}\text{--SnTe}\text{--AgSnTe}_2$, $\text{AgSnTe}_2\text{--SnTe}\text{--Te}$ та $\text{AgSnTe}_2\text{--Ag}_2\text{Te}\text{--Te}$. Правильність поділу концентраційного простору системи на окремі фазові області додатково підтверджено методом ЕРС – при $p, T = \text{const}$, більш віддалена від точки срібла фазова область характеризується більшим значенням ЕРС [24].

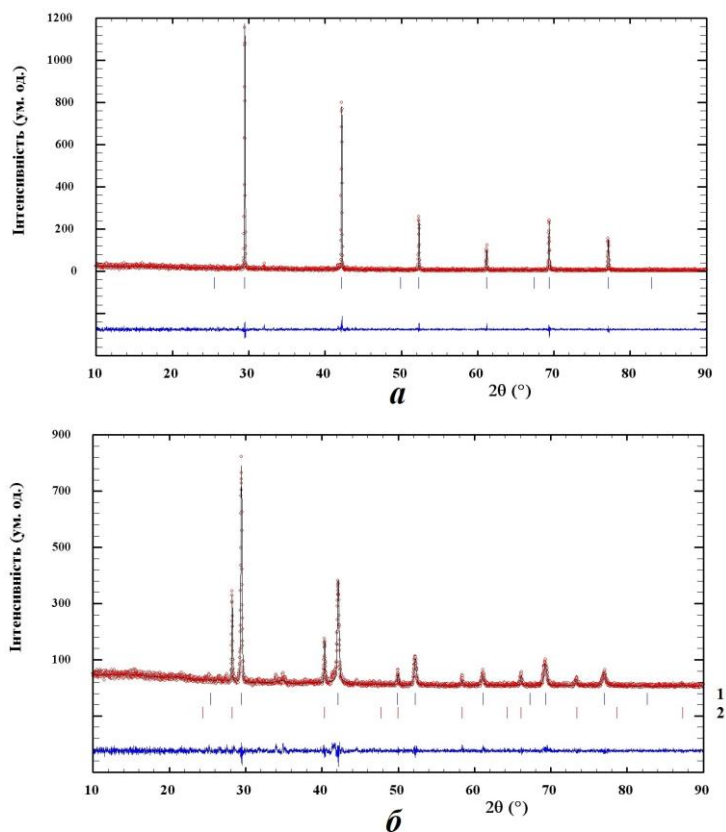


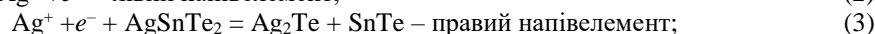
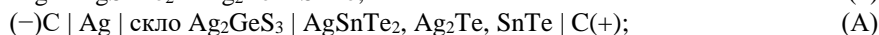
Рис. 3. Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різнищева (унизу) дифрактограми зразків AgSnTe_2 (сполука AgSnTe_2) (а) та $\text{AgSnTe}_2+\text{SnTe}$ (1 – сполука AgSnTe_2 (79,1(9) ваг. %) та 2 – SnTe (20,9(4) ваг. %)) (б).

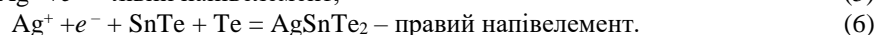
Зразок також містить незначні домішки фази $\text{Ag}_{10,6}\text{Te}_7$

Fig. 3. Experimental data (circles), calculated profile (solid line through the circles) and difference curve (bottom solid line) of the X-ray powder patterns for the samples AgSnTe_2 (AgSnTe_2 compound) (a) and $\text{AgSnTe}_2+\text{SnTe}$ (1 – AgSnTe_2 compound (79.1(9) wt. %) and 2 – SnTe (20.9(4) wt. %)) (b). Sample also contains small traces of the $\text{Ag}_{10,6}\text{Te}_7$ phase

Зображений на рис. 2 поділ концентраційного простору системи Ag-Sn-Te дає можливість використати метод ЕРС [24] для розрахунку термодинамічних властивостей сполуки AgSnTe_2 у двох фазових областях: $\text{Ag}_2\text{Te-SnTe-AgSnTe}_2$ (I) та $\text{AgSnTe}_2\text{-SnTe-Te}$ (II).

Сумарні потенціал-визначальні реакції, схеми гальванічних комірок та електрохімічні процеси, що відповідають реакціям у фазових областях (I), (II), мають вигляд:





З аналізу реакцій (1) та (4) бачимо, що в ЕХК (А) та (В) потенціал-визначальні процеси реалізуються шляхом розпаду та синтезу сполуки AgSnTe_2 , відповідно.

Температурні залежності ЕРС електрохімічних комірок (А) та (В) зображено на рис. 4, а відповідні числові значення наведено в табл. 1.

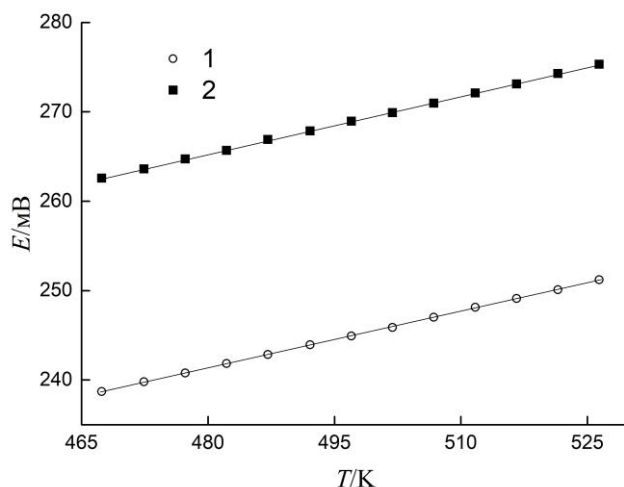


Рис. 4. Температурні залежності ЕРС комірок (А) – 1 та (В) – 2

Fig. 4. The temperature dependences of EMF of the ECCS (A) – 1 and (B) – 2

Таблиця 1

Виміряні значення температури (T) та ЕРС (E) електрохімічних комірок (А), (В) та значення $\Delta E = E - E_{\text{розра}}$, де $E_{\text{розра}}$ – величини електрорушійних сил, розраховані за рівняннями (7) та (8)

Table 1

The measured temperatures (T) and EMF (E) of the electrochemical cells (A) and (B), and values of $\Delta E = E - E_{\text{calc}}$, where E_{calc} is calculated using Eqs. (7) and (8)

T	$E(A)$	$\Delta E(A)$	$E(B)$	$\Delta E(B)$	T	$E(A)$	$\Delta E(A)$	$E(B)$	$\Delta E(B)$
К	мВ				К	мВ			
467,4	238,72	0,01	262,58	0,03	501,9	245,89	-0,11	269,91	-0,08
472,4	239,80	0,03	263,61	-0,02	506,8	247,01	-0,03	270,98	-0,07
477,3	240,78	-0,02	264,72	0,03	511,7	248,14	0,07	272,12	0,02
482,2	241,83	-0,01	265,69	-0,05	516,6	249,13	0,02	273,11	-0,05
487,1	242,86	-0,01	266,91	0,11	521,5	250,09	-0,05	274,28	0,07
492,1	243,95	0,02	267,87	-0,01	526,4	251,22	0,04	275,32	0,05
497,0	244,93	-0,04	268,95	0,02					

Знайдені методом найменших квадратів відповідні лінійні рівняння, за умови, що зміна теплоємності реакцій $\Delta_r C_p$ є постійною та дорівнює нулю [22, 23], мають такий вигляд:

$$E(A)/\text{мВ} = (139,93 \pm 0,36) + (211,34 \pm 0,73) \cdot 10^{-3} T/\text{К}, \quad 468 \leq T/\text{К} \leq 526. \quad (7)$$

$$E(B)/\text{мВ} = (161,79 \pm 0,44) + (215,58 \pm 0,88) \cdot 10^{-3} T/\text{К}, \quad 468 \leq T/\text{К} \leq 526. \quad (8)$$

Верхню та нижню межі температурного інтервалу вимірювань визначено лінійними та відтворюваними залежностями $E(T)$ в циклах нагрів–охолодження комірок.

Енергію Гіббса ($\Delta_r G$), ентальпію ($\Delta_r H$) та ентропію ($\Delta_r S$) реакцій (1) та (4) розраховано за формулами:

$$\Delta_r G = -nFE ; \quad (9)$$

$$\Delta_r H = -nF [E - (dE / dT)T] ; \quad (10)$$

$$\Delta_r S = nF (dE / dT) , \quad (11)$$

де $n = 1$ – кількість електронів, що беруть участь в реакціях (1) та (4); $F = 96485,3$ Кл·моль⁻¹ – число Фарадея; E – ЕРС електрохімічних комірок.

Ураховуючи рівняння (9)–(11), розраховані термодинамічні функції реакцій (1) та (4) в стандартному стані ($T=298$ К та $p=10^5$ Па) наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Значення стандартних термодинамічних функцій реакцій (А) та (В)

Table 2

Standard thermodynamic values of the reactions (A) and (B)

Реакція	$-\Delta_r G^\circ$	$-\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
(1)	19,58±0,15	13,50±0,14	20,39±0,07
(4)	21,81±0,19	15,61±0,18	20,80±0,08

Енергія Гіббса та ентропія реакцій (1), (4) пов'язані з енергією Гіббса та ентропією сполук та елементів співвідношеннями:

$$\Delta_{r(A)} G^\circ = \Delta_f G_{Ag_2Te}^\circ + \Delta_f G_{SnTe}^\circ - \Delta_f G_{AgSnTe_2}^\circ ; \quad (12)$$

$$\Delta_{r(B)} G^\circ = \Delta_f G_{AgSnTe_2}^\circ - \Delta_f G_{SnTe}^\circ ; \quad (13)$$

$$\Delta_{r(A)} S^\circ = S_{Ag_2Te}^\circ + S_{SnTe}^\circ - S_{Ag}^\circ - S_{AgSnTe_2}^\circ ; \quad (14)$$

$$\Delta_{r(B)} S^\circ = S_{AgSnTe_2}^\circ - S_{Ag}^\circ - S_{SnTe}^\circ - S_{Te}^\circ . \quad (15)$$

З рівнянь (12)–(15) отримаємо:

$$\Delta_f G_{AgSnTe_2}^\circ = \Delta_f G_{Ag_2Te}^\circ + \Delta_f G_{SnTe}^\circ - \Delta_{r(A)} G^\circ ; \quad (16)$$

$$\Delta_f G_{AgSnTe_2}^\circ = \Delta_f G_{SnTe}^\circ + \Delta_{r(B)} G^\circ ; \quad (17)$$

$$S_{AgSnTe_2}^\circ = S_{Ag_2Te}^\circ + S_{SnTe}^\circ - S_{Ag}^\circ - \Delta_{r(A)} S^\circ ; \quad (18)$$

$$S_{AgSnTe_2}^\circ = S_{Ag}^\circ + S_{SnTe}^\circ + S_{Te}^\circ + \Delta_{r(B)} S^\circ . \quad (19)$$

Ентропію утворення сполуки $AgSnTe_2$ розраховано за формулою:

$$\Delta_f S_{AgSnTe_2}^\circ = S_{AgSnTe_2}^\circ - S_{Ag}^\circ - S_{Sn}^\circ - 2S_{Te}^\circ . \quad (20)$$

Беручи до уваги рівняння (9)–(11), (16)–(20), дані про термодинамічні властивості елементів Ag, Sn, Te [13] та сполук Ag_2Te [25], $SnTe$ [13], розраховано значення термодинамічних функцій сполуки $AgSnTe_2$ у фазових областях (I) та (II). Отримані значення наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Стандартні термодинамічні властивості фаз системи Ag–Sn–Te

Table 3

Standard thermodynamic properties of selected phases in the Ag–Sn–Te system

Фаза	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	Література
	кДж·моль ⁻¹		Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	
Ag	–	–	42,677	[13]
Sn	–	–	51,195	[13]
Te	–	–	49,497	[13]
SnTe	61,716	61,923	99,998	[13]
Ag ₂ Te	38,77±1,93	26,01±1,86	177,65±6,01	[25]
AgSnTe ₂ *	80,91±2,64	74,44±2,89	214,58±6,78	Наші дані
AgSnTe ₂ **	83,52±2,71	77,53±2,97	212,97±6,93	Наші дані

* Фазова область (I).

** Фазова область (II).

Ураховуючи отримані дані, температурні залежності енергії Гіббса, утворення сполуки AgSnTe₂ у фазових областях (I) та (II) описують рівняння:

$$\Delta_f G_{\text{AgSnTe}_2}^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -(74,41 \pm 2,89) - (21,71 \pm 0,82) \cdot 10^{-3} T / \text{К}; \quad (21)$$

$$\Delta_f G_{\text{AgSnTe}_2}^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -(77,53 \pm 2,97) - (20,11 \pm 0,76) \cdot 10^{-3} T / \text{К}. \quad (22)$$

З рівнянь (21) і (22) бачимо, що значення ентальпійних та ентропійних доданків енергії Гіббса сполуки AgSnTe₂ у фазових областях (I) та (II) відрізняються. Зазначені відмінності обумовлені різною природою дефектів твердих розчинів на основі кристалічної ґратки сполуки AgSnTe₂, рівноважної в зазначених фазових областях. Водночас, розраховані значення енергії Гіббса AgSnTe₂ є практично однаковими (в межах похибок експерименту) (табл. 3). Це означає, що область твердого розчину на основі потрійної сполуки є незначною.

4. Висновки

Експериментальними методами виконано триангуляцію системи Ag–Sn–Te в частині Ag₂Te–SnTe–Te. Методом ЕРС, з використанням твердотілого Ag⁺-провідного електроліту, розраховано значення термодинамічних функцій сполуки AgSnTe₂. Рівняння температурних залежностей енергії Гіббса сполуки AgSnTe₂ у фазових областях Ag₂Te–SnTe–AgSnTe₂ та SnTe–Te–AgSnTe₂ мають вигляд:

$$\Delta_f G_{\text{AgSnTe}_2}^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -(74,41 \pm 2,89) - (21,71 \pm 0,82) \cdot 10^{-3} T / \text{К};$$

$$\Delta_f G_{\text{AgSnTe}_2}^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -(77,53 \pm 2,97) - (20,11 \pm 0,76) \cdot 10^{-3} T / \text{К}.$$

Однакові в межах похибки експерименту значення енергії Гіббса у двох фазових областях характеризують AgSnTe₂ як фазу з незначною областю гомогенності. Розраховані значення термодинамічних функцій сполуки AgSnTe₂ можуть бути використані для моделювання Calphad методами рівноважних фазових діаграм чотириелементних систем на основі Ag–Sn–Te.

5. Подяки

Роботу частково виконано в рамках держбюджетної теми № 0119U002208.

1. Rogacheva E. I. Non-stoichiometry and properties of ternary semiconductor phases of variable composition based on IV–VI compounds // *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. Vol. 66. P. 2104–2111. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.10.066>
2. Androulakis J., Pcionek R., Quarez E., Do J.-H., Kong H., Palchik O., Uher C., D'Angelo J. J., Short J., Hogan T., Kanatzidis M. G. Coexistence of Large Thermopower and Degenerate Doping in the Nanostructured Material $\text{Ag}_{0.85}\text{SnSb}_{1.15}\text{Te}_3$ // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 4719–4721. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm061151p>
3. Kulbachinskiĭ V. A. Kaminskiĭ A. Yu. Tarasov P. M. Lostak P. Fermi surface and thermoelectric power of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ mixed crystals // *Phys. Solid State*. 2006. Vol. 48. P. 833–840. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783406050040>
4. Liao C.-N., Huang Y.-C. Effect of Ag addition in Sn on growth of SnTe compound during reaction between molten solder and tellurium // *J. Mater. Res.* 2010. Vol. 25. P. 391–395. DOI: <https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0040>
5. Wu J., Yang J., Zhang H., Zhang J., Feng S., Liu M., Peng J., Zhu W., Zou T. Fabrication of Ag–Sn–Sb–Te based thermoelectric materials by MA-PAS and their properties // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 507. P. 167–171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.146>
6. Mashadieva L. F., Kevser J. O., Aliev I. I., Yusibov Y. A., Tagiyev D. B., Aliev Z. S., Babanly M. B. Phase Equilibria in the Ag_2Te – SnTe – Sb_2Te_3 System and Thermodynamic Properties of the $(2\text{SnTe})_{1-x}(\text{AgSbTe}_2)_x$ Solid Solution // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2017. Vol. 38. P. 603–614. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0583-2>
7. Hahn H., Schulze H. Über eine kubische Ag–Sn–Te–Phase, *Naturwissenschaften*. 1964. Vol. 51. P. 534–534. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00601444>
8. Blachnik R., Gather B. Mischungen von GeTe, SnTe und PbTe MIT Ag_2Te lin beitrage zur klärung der konstitution der ternären Ag–IVb–Te systeme (IVb = Ge, Sn, Pb) // *J. Less-Common Met.* 1978. Vol. 60. P. 25–32. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90086-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90086-3)
9. Chang J., Chen S., Chiu K., Wu H., Chen J. Liquidus Projection of the Ag–Sn–Te Ternary System // *Metall. Mater. Trans. A*. 2014. Vol. 45. P. 3728–3740. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2318-x>
10. Gorochoy M. O. Description de deux nouvelles solutions solides: $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ et $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ // *Seances Acad. Sci. Ser. C*. 1968. Vol. 266. P. 1059–1062.
11. Ipser H., Mikula A., Katayama I. Overview: The emf method as a source of experimental thermodynamic data // *Calphad*. 2010. Vol. 34. P. 271–278. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.05.001>
12. Kroupa A. Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method – Development of thermodynamic databases // *Comput. Mater. Sci.* 2013. Vol. 66. P. 3–13. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.02.003>
13. Barin I. Thermochemical data of pure substance. VCH: Weinheim, 1995. 1885 p.
14. Diffractometer Stoe WinXPOW, Version 3.03 (2010) Stoe Cie GmbH Darmstadt.
15. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // *J. Appl. Crystallogr.* 1996. Vol. 29. P. 301–303.
16. Downs R. T., Hall-Wallace M. The American Mineralogist crystal structure database // *Am. Mineral.* 2003. Vol. 88(1). P. 247–250.

17. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2014/15 // ASM International, Ohio, USA, 2014. 1283 p.
18. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF // IUCr Commission on Powder Diffraction Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
19. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum. 2001. Vol. 378–381. P. 118–123.
20. Robinel E., Carette B., Ribes M. Silver sulfide based glasses (I): glass forming regions, structure and ionic conduction of glasses in $\text{GeS}_2\text{-Ag}_2\text{S}$ and $\text{GeS}_2\text{-Ag}_2\text{S-AgI}$ systems // J. Non-Cryst. Solids. 1983. Vol. 57. P. 49–58.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90407-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90407-6)
21. Preston-Thomas H. The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) // Metrologia. 1990. Vol. 27. P. 3–10. DOI: <https://doi.org/10.1088/0026-1394/27/1/002>
22. Osadchii E. G., Echmaeva E. A. The system Ag–Au–Se: Phase relations below 405 K and determination of standard thermodynamic properties of selenides by solid-state galvanic cell technique // Am. Mineral. 2007. Vol. 92. P. 640–647.
DOI: <https://doi.org/10.2138/am.2007.2209>
23. Osadchii E. G., Rappo O. A. Determination of standard thermodynamic properties of sulfides in the Ag–Au–S system by means of a solid-state galvanic cell // Am. Mineral. 2004. Vol. 84. P. 1405–1410. DOI: <https://doi.org/10.2138/am-2004-1007>
24. Babanly M., Yusibov Y., Babanly N. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary copper and silver chalcogenides. In: S. Kara (Ed.), Electromotive force and measurement in several systems. InTech. 2011. P. 57–78. DOI: <https://doi.org/10.5772/28934>
25. Tesfaye F., Taskinen P., Aspiala M., Feng D. Experimental thermodynamic study of intermetallic phases in the binary Ag–Te system by an improved EMF method // Intermetallics. 2013. Vol. 34. P. 56–62. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.10.009>

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE AgSnTe_2 COMPOUND

**M. Moroz^{1*}, P. Demchenko¹, M. Prokhorenko², S. Prokhorenko²,
O. Pereviznyk¹, B. Rudyk³, L. Solyak³, O. Reshetnyak¹**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyrylo i Mefodiy Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

²*Lviv Polytechnic National University,
Stepana Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine;*

³*National University of Water and Environmental Engineering,
Soborna Str., 11, 33028 Rivne, Ukraine
e-mail: m.v.moroz@nuwm.edu.ua*

The phase equilibria of the Ag–Sn–Te system in the $\text{Ag}_2\text{Te-SnTe-Te}$ part were investigated by the X-ray and electromotive force method. The spatial location of the established phase regions $\text{Ag}_2\text{Te-SnTe-AgSnTe}_2$ and $\text{AgSnTe}_2\text{-SnTe-Te}$ relative to composition of Ag were used to express the chemical reactions of decomposition and synthesis of the AgSnTe_2 compound with the participation Ag, Ag_2Te , SnTe and Ag, SnTe, Te, respectively.

The potential-forming reactions were performed by applying electrochemical cells $(-) C | Ag | Ag_2GeS_3 \text{ glass} | D | C (+)$, where C is graphite, Ag is a reference electrode, Ag_2GeS_3 -glass is the fast purely Ag^+ ions conducting electrolyte, and D is an three-element equilibrium mixture of phases (the right electrode). Components of the electrochemical cells in powder form were pressed at 10^8 Pa through a 2 mm diameter hole arranged in the fluoroplast matrix up to density $\rho = (0.93 \pm 0.02) \cdot \rho_0$, where ρ_0 is the experimentally determined density of cast samples. Five-fold thermal cycling of the cells in the temperature range of 400–500 K was performed to eliminate possible defects due to plastic deformation during sample pressing. The linear dependences of the EMF of cells with positive electrodes of the Ag_2Te – $SnTe$ – $AgSnTe_2$ and $SnTe$ – Te – $AgSnTe_2$ phase regions were obtained in the temperature range of 468–526 K. EMF data were used to calculate the Gibbs energy of formation of the $AgSnTe_2$ compound in the Ag_2Te – $SnTe$ – $AgSnTe_2$ and $AgSnTe_2$ – $SnTe$ – Te phase regions, respectively:

$$\Delta_f G_{AgSnTe_2}^\circ / (kJ \cdot mol^{-1}) = -(74.41 \pm 2.89) - (21.71 \pm 0.82) \cdot 10^{-3} T / K;$$

$$\Delta_f G_{AgSnTe_2}^\circ / (kJ \cdot mol^{-1}) = -(77.53 \pm 2.97) - (20.11 \pm 0.76) \cdot 10^{-3} T / K.$$

The calculated Gibbs energy of the ternary compound in both phase regions are consistent, which indicates that region of the solid solution based on $AgSnTe_2$ compound is narrow. Determined in this work standard thermodynamic functions of the ternary compound can be used for modeling of the T - x diagrams of the Ag–Sn–Te system.

Keywords: Silver-based phases, Phase equilibria, Thermodynamic properties, EMF method, Gibbs energy.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2019

Прийнята до друку 19.02.2020