

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ И 3D-МОДЕЛИРОВАНИЕ $T$ - $x$ - $y$ И $P(\text{Se}_2)$ - $T$ - $x$ ДИАГРАММ В СИСТЕМЕ $\text{Cu-Pb-Se}$ ПО ЛИКВИДУСУ $\text{PbSe}$

© 2018 А. Н. Мамедов<sup>1,2</sup>, Н. Я. Ахмедова<sup>2</sup>, Н. Б. Бабанлы<sup>3</sup>, Э. И. Мамедов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии НАНА, пр. Г. Джавида, 113, AZ 1134 Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Азербайджанский технический университет, пр. Г. Джавида, 25, AZ1073 Баку, Азербайджан

<sup>3</sup>Азербайджанский государственный университет, ул. З. Халилова, 33, AZ1148 Баку, Азербайджан  
e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

Поступила в редакцию 28.01.2018

**Аннотация.** Впервые с помощью математического аппарата феноменологической термодинамики гетерогенных равновесий и компьютерной программы OriginLab определены и 3D-моделированы  $T$ - $x$ - $y$  и  $P(\text{Se}_2)$ - $T$ - $x$  диаграммы системы  $\text{Cu-Pb-Se}$  по поверхности кристаллизации селенида свинца. Вычислены парциальные избыточные свободные энергии смешения свинца и селена, давление насыщенного пара селена для жидких сплавов  $\text{Cu-Pb-Se}$ , насыщенных селенидом свинца. Показано, что паровая фаза в основном состоит из двухатомных молекул селена  $\text{Se}_2$ . Для областей ликвидуса  $\text{PbSe}(p\text{-тип})\text{-Se}$  и  $\text{PbSe}(n\text{-тип})\text{-Pb}$  получены следующие зависимости соответственно:

$$\lg p_{\text{Se}_2} (\text{Pa}) = [-1281 + 5624(1000/T) - 9190(1000/T)^2 + 6648(1000/T)^3 - 1797(1000/T)^4] - 10.35x_{\text{Cu}}^2;$$

$$\lg p_{\text{Se}_2} (\text{Pa}) = [2026 - 8778(1000/T) + 14247(1000/T)^2 - 10259(1000/T)^3 - 2759(1000/T)^4] - 8.36x_{\text{Cu}}^2.$$

Проведена 3D визуализация полученных аналитических зависимостей.

**Ключевые слова:** термодинамика, медь–свинец–селен, ликвидус селенида свинца, давление пара селена, 3D-моделирование.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/480>

### ВВЕДЕНИЕ

$T$ - $x$ - $y$  и  $P$ - $T$ - $x$  диаграммы тройных систем необходимы для определения условий получения твердой фазы кристаллизацией жидкого сплава и осаждением из паровой фазы. Однако такие данные для тройных халькогенидных систем, представляющих практический интерес для полупроводниковой техники [1–3], ограничены. Такое положение связано с трудоемкостью экспериментального определения  $T$ - $x$ - $y$  и  $P$ - $T$ - $x$  фазовых диаграмм халькогенидных тройных систем, содержащих летучие компоненты. Поэтому весьма актуальными являются исследования по развитию и апробации термодинамических методов расчета и моделированию фазовых диаграмм тройных систем [4–10].

Среди тройных селенидных систем селениды свинца и меди привлекают внимание исследователей тем, что могут быть использованы в качестве электрохимических сенсоров, электродов или электролитных материалов в устройствах электрохимического превращения энергии [11, 12]. Одна-

ко к настоящему времени  $T$ - $x$ - $y$  и  $P$ - $T$ - $x$  диаграммы системы  $\text{Cu-Pb-Se}$  не определены.

Целью этой работы является термодинамический расчет и 3D-моделирование  $T$ - $x$ - $y$  и  $P(\text{Se}_2)$ - $T$ - $x$  диаграмм в системе  $\text{Cu-Pb-Se}$  по ликвидусу  $\text{PbSe}$ , исходя из математического аппарата феноменологической термодинамики, не прибегая к сложным модельным представлениям растворов с использованием малого числа экспериментальных измерений методом дифференциального термического анализа (ДТА) и давления насыщенного пара. ДТА и измерения давления проводились для составов, расположенных по разрезам  $\text{PbSe-Cu}$  и  $\text{PbSe-Cu}_2\text{Se}$ . В рассматриваемом температурном интервале давление насыщенного пара свинца и селенида свинца по сравнению с давлением насыщенного пара селена пренебрежимо мало [13–15]. Поэтому использовали кварцевый нуль манометр [13], позволяющий непосредственно измерить давление насыщенного пара двухатомного селена.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

В работе использованы уравнения, полученные из условия равенства химических потенциалов компонентов двойного соединения АВ в равновесных жидких и твердых фазах. Принимая в качестве стандартного состояния чистые жидкие компоненты, пренебрегая разностью теплоемкости жидкого и твердого А и В ( $\Delta C_p = 0$ ), исходя из феноменологического математического аппарата химической термодинамики [16, 17], получаем:

$$\mu_A^{0,l} + \mu_B^{0,l} + RT \ln a_A^l a_B^l = \mu_A^{0,s} + \mu_B^{0,s} + \Delta G_{AB,T} \quad (1)$$

Тогда

$$RT \ln a_A^l a_B^l = \Delta G_{AB,T}. \quad (2)$$

Учитывая, что  $a = \gamma x$  и  $\Delta G_{AB,T} = \Delta H_{AB,T} - T \Delta S_{AB,T}$  из (2) получаем:

$$RT \ln(x_A^l \gamma_A^l)(x_B^l \gamma_B^l) = RT \ln x_A^l x_B^l + \Delta G_T^{exs,l} = \Delta H_{AB,T} - T \Delta S_{AB,T}. \quad (3)$$

В уравнениях (1–3):  $x_A, x_B$  – мольные доли А и В в жидком растворе, насыщенном соединением АВ;  $T$  – температура по ликвидусу;  $a$  – термодинамическая активность,  $\gamma$  – коэффициент активности А или В;  $\Delta G_{AB,T}, \Delta H_{AB,T}, \Delta S_{AB,T}$  – свободная энергия, энтальпия и энтропия образования твердого соединения АВ из жидких А и В.

Из соотношения (3) получаем:

$$\Delta G_T^{exs,l} = \Delta H_{AB,T} - T \Delta S_{AB,T} - RT \ln x_A^l x_B^l. \quad (4)$$

Если учитывать температурные зависимости теплоемкости компонентов по приближению Уилла [18], уравнение (4) можно записать в виде:

$$\Delta G_T^{exs,l} = \Delta H_{298,AB}^0 - T \Delta S_{298,AB}^0 - \Delta c_{p,298} T \left[ \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} \right] - RT \ln x_A^l x_B^l. \quad (5)$$

Здесь

$$\Delta G_T^{exs,l} = \Delta \bar{G}_A^{exs,l} + \Delta \bar{G}_B^{exs,l}, \quad (6)$$

где  $\Delta \bar{G}_A^{exs,l}, \Delta \bar{G}_B^{exs,l}$  – парциальные избыточные свободные энергии А и В в жидком растворе, насыщенном соединением АВ. Согласно уравнению (3):

$$\Delta \bar{G}_A^{exs,l} = RT \ln \gamma_A, \quad 2 - \Delta \bar{G}_B^{exs,l} = RT \ln \gamma_B. \quad (7)$$

Как известно, парциальные термодинамические функции, в том числе избыточные свободные энергии компонентов в двойной системе или в разрезах тройной системы, вычисляются по уравнению Гиббса–Дюгема:

$$\Delta \bar{G}_i^{exs,l} = \Delta G^{exs,l} + (1 - x_i) \frac{\partial \Delta G^{exl}}{\partial x_i}, \quad (8)$$

где  $\Delta G^{exs,l} = x_A \Delta \bar{G}_A^{exs,l} + x_B \Delta \bar{G}_B^{exs,l}$ .

Однако в нашем случае величина  $\Delta G^{exs,l}$  определяется в виде обычной суммы парциальных величин (уравнение (6)). Учитывая, что уравнение Гиббса–Дюгема является следствием теоремы Эйлера [19], согласно которой любая однородная функция первой степени, в том числе термодинамическая функция, может быть представлена на основе первых производных по мольной доле компонентов, для применения теоремы Эйлера к величине  $\Delta G^{exs,l}$  использовали вспомогательные функции  $\bar{Z}_i$  в виде:

$$\Delta G_T^{exs,l} = x_A \bar{Z}_A^{exs,l} + x_B \bar{Z}_B^{exs,l} = x_A Z_A + x_B Z_B. \quad (9)$$

Следовательно:

$$\Delta \bar{G}_A^{exs,l} = \left[ \Delta G^{exs,l} + (1 - x_A) \frac{\partial \Delta G^{exl}}{\partial x_A} \right] x_A \quad (10)$$

$$\Delta \bar{G}_B^{exs,l} = \left[ \Delta G^{exs,l} + (1 - x_B) \frac{\partial \Delta G^{exl}}{\partial x_B} \right] x_B \quad (11)$$

### $P$ - $T$ - $x$ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Cu–Pb–Se ПО ПОВЕРХНОСТИ ЛИКВИДУСА СОЕДИНЕНИЯ PbSe

#### Система Pb–Se

Для проведения термодинамических расчетов использованы следующие величины, заимствованные из справочников [20, 21]:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{PbSe}) = -99230 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$S_{298}^0(\text{PbSe}) = 102.60 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$(\text{PbSe}) = 50.21 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$S_{298}^0(\text{Pb}) = 64.82 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$S_{298}^0(\text{Se,гекс.}) = 41.99 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$c_{p,298}^0(\text{Pb}) = 26.44 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$c_{p,298}^0(\text{Se,гекс.}) = 25.355 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\Delta H^{\text{пл}}(\text{Pb}) = 4.769 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta S^{\text{пл}}(\text{Pb}) = 7.949 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\Delta H^{\text{пл}}(\text{Se}) = 6.694 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta S^{\text{пл}}(\text{Se}) = 13.556 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

В результате пересчета значений стандартной энтальпии образования и стандартной энтропии селенида применительно к реакции



получили

$$\Delta H_{298}^0(\text{PbSe}) = -110693 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad (13)$$

$$\Delta S_{298}^0(\text{PbSe}) = -25.695 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Из вышеприведенных значений теплоемкости следует, что  $\Delta c_{p,298}^0 = 1.535 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . При такой

разности теплоемкости третье слагаемое в уравнении (5) практически не влияет на значения  $\Delta G_T^{exs,l}$ . Поэтому для расчета  $\Delta G^{exs,l}$  по линии ликвидуса соединения PbSe использовано уравнение:

$$\Delta G_T^{exs,l} = -110693 + 25.695T - RT \ln x_{Pb}x_{Se}. \quad (14)$$

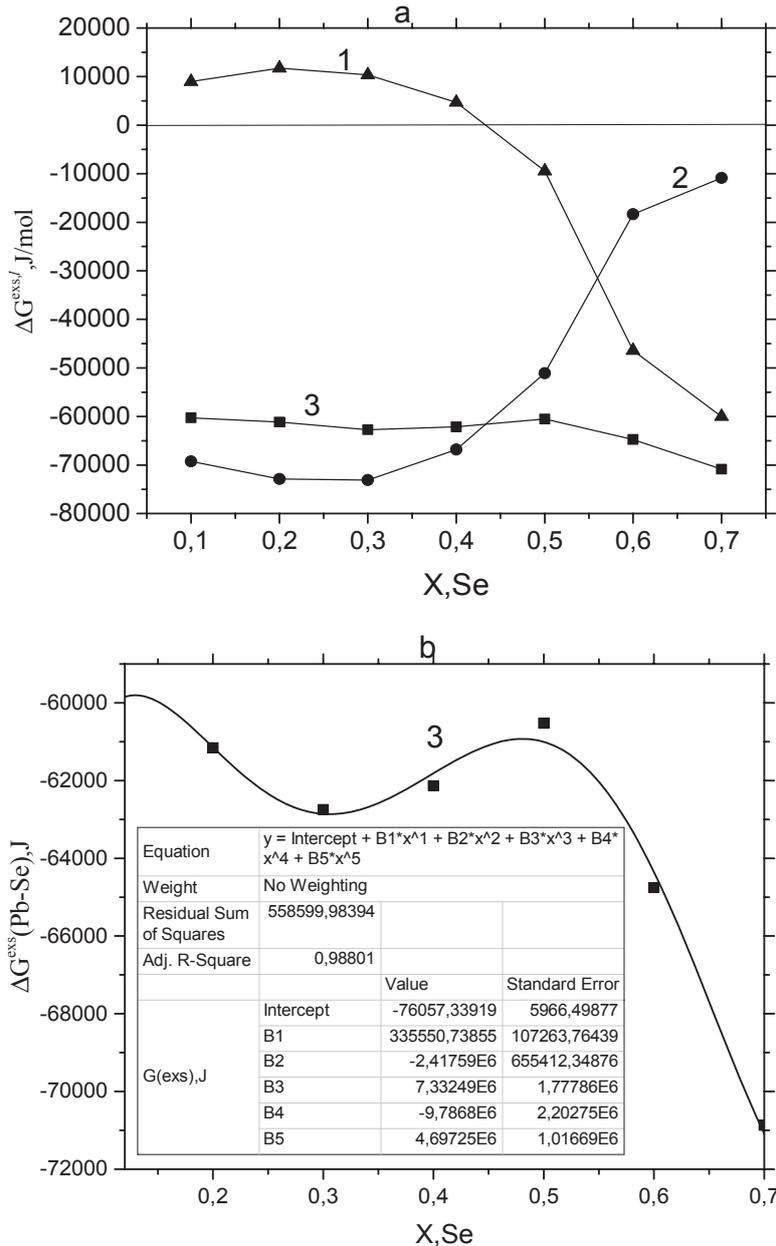
Уравнение (10) для расчета парциальной избыточной свободной энергии селена и свинца на основе значений  $\Delta G_T^{exs,l}$ , вычисленных по уравнению (6), использовано в виде:

$$\Delta \bar{G}_i^{exs,l} = \left[ \Delta G^{exs,l} + (1-x_i) \frac{\partial \Delta G^{exs,l}}{\partial x_i} \right] x_i, \quad (15)$$

где  $i = Pb; Se$ .

Значения интегральной и парциальной избыточной свободной энергии селена и свинца для жидких сплавов Pb–Se, вычисленные по уравнениям (14) и (15), приведены на рис. 1.

Далее значения  $\Delta \bar{G}_{Se}^{exs,l}$  были использованы для расчета давления насыщенного пара селена. В рас-



**Рис. 1.** Зависимости парциальных избыточных свободных энергии селена, свинца и их суммы от мольной доли селена для жидких сплавов, насыщенных PbSe в двойной системе Pb–Se:  $a - \Delta \bar{G}_{Pb}^{exs,l} = RT \ln \gamma_{Pb}$ ,  $2 - \Delta \bar{G}_{Se}^{exs,l} = RT \ln \gamma_{Se}$ ,  $3 - \Delta G^{exs,l}$

**[Fig. 1.** Dependences of the partial excess free energy of selenium, lead, and their sum on the mole fraction of selenium for liquid alloys saturated with PbSe in a binary system Pb–Se:

$$a - \Delta \bar{G}_{Pb}^{exs,l} = RT \ln \gamma_{Pb}, \quad 2 - \Delta \bar{G}_{Se}^{exs,l} = RT \ln \gamma_{Se}, \quad 3 - \Delta G^{exs,l}$$

смагиваемом температурном интервале давление насыщенных паров свинца и селенида свинца по сравнению с давлением насыщенного пара селена пренебрежимо мало [13–15], и паровая фаза в основном состоит из двухатомных молекул селена  $\text{Se}_2$  [22, 23]. Из известных соотношений термодинамики растворов для расчета давления насыщенного пара молекул селена  $\text{Se}_2$  получается соотношение:

$$\ln p_{\text{Se}_2} = 2\Delta\bar{G}_{\text{Se}_2}^{\text{exs},l} / RT + \ln(x_{\text{Se}_2})^2 p_{\text{Se}_2}^0 = \ln[(x_{\text{Se}_2}\gamma_{\text{Se}_2})^2 p_{\text{Se}_2}^0], \quad (16)$$

где  $\gamma_{\text{Se}_2}$  – термодинамическая активность селена в насыщенном жидком растворе, которая связана с термодинамической активностью и давлением насыщенного пара селена над расплавом и чистым селеном формулами:

$$a_{\text{Se}_2} = \gamma_{\text{Se}_2} x_{\text{Se}_2}, \quad a_{\text{Se}_2} = \left( P_{\text{Se}_2} / P_{\text{Se}_2}^0 \right)^{1/2}. \quad (17)$$

Значения давления насыщенного пара  $\text{Se}_2$  для чистого жидкого селена определены на основе нижеприведенной зависимости, заимствованной из [22]:

$$\ln P_{\text{Se}_2}^0 (\text{Pa}) = -11491/T + 23.5215 \quad (18)$$

#### Система Cu–Pb–Se

Для аппроксимации и 3D-визуализации полученной информации по поверхности ликвидуса соединения PbSe в системе Cu–Pb–Se было использовано уравнение, апробированное в [24]:

$$\ln p_{\text{Se}_2} (\text{PbSe}, \text{Cu–Pb–Se}) = f_{\text{PbSe}}(10^3 / T) + M \ln p_{\text{Se}_2} x_{\text{Cu}}^k. \quad (19)$$

Первое слагаемое представляет собой аналитическое выражение зависимости  $\ln p_{\text{Se}_2}$  от  $10^3/T$  по кривой ликвидуса PbSe в двойной системе Pb–Se, второе слагаемое учитывает изменение  $\ln p_{\text{Se}_2}$  в зависимости от содержания Cu, где  $M$  – постоянная. Для первого слагаемого в уравнении (19) получены следующие зависимости соответственно:

Для области PbSe–Se:

$$\lg p_{\text{Se}_2} (\text{Pa}) = \left[ -1281 + 5624 \frac{1000}{T} - 9190 \left( \frac{1000}{T} \right)^2 + 6648 \left( \frac{1000}{T} \right)^3 - 1797 \left( \frac{1000}{T} \right)^4 \right]. \quad (20)$$

Для области PbSe–Pb:

$$\lg p_{\text{Se}_2} (\text{Pa}) = \left[ 2026 - 8778 \frac{1000}{T} + 14247 \left( \frac{1000}{T} \right)^2 - 10259 \left( \frac{1000}{T} \right)^3 + 2759 \left( \frac{1000}{T} \right)^4 \right]. \quad (21)$$

Для поверхности ликвидуса PbSe в тройной системе Cu–Pb–Se получено:

$$\lg p_{\text{Se}_2} (\text{Pa}) = \left[ -1281 + 5624 \frac{1000}{T} - 9190 \left( \frac{1000}{T} \right)^2 + 6648 \left( \frac{1000}{T} \right)^3 - 1797 \left( \frac{1000}{T} \right)^4 \right] - 10.35. \quad (22)$$

$$\lg p_{\text{Se}_2} (\text{Pa}) = \left[ 2026 - 8778 \frac{1000}{T} + 14247 \left( \frac{1000}{T} \right)^2 - 10259 \left( \frac{1000}{T} \right)^3 + 2759 \left( \frac{1000}{T} \right)^4 - 8.36 x_{\text{Cu}}^2 \right]. \quad (23)$$

Последние слагаемые в уравнениях (19), (22), (23) определены на основе измерений давления насыщенного пара мембранным нуль манометром. 3D-визуализация уравнений (23) и (24) с использованием программы OriginLab2017 приведена на рис. 2.

#### РАСЧЕТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЛИКВИДУСА PbSe

Уравнение (14) применительно к тройной системе Cu–Pb–Se напишем в виде:

$$T = \frac{110693 + (1 - x_{\text{Cu}})^{0.35} \Delta G_{\text{PbSe}}^{\text{exs}}(x_{\text{Se}_2}^l)}{25.695 - 8.31 \ln x_{\text{Se}_2} (1 - x_{\text{Se}_2})}. \quad (24)$$

Здесь  $\Delta G_{\text{PbSe}}^{\text{exs}}(x_{\text{Se}_2})$  – сумма парциальных избыточных мольных свободных энергий свинца и селена (уравнение (6)) вычислена по уравнению (14) на основе координат кривой ликвидуса PbSe и аппроксимирована в виде:

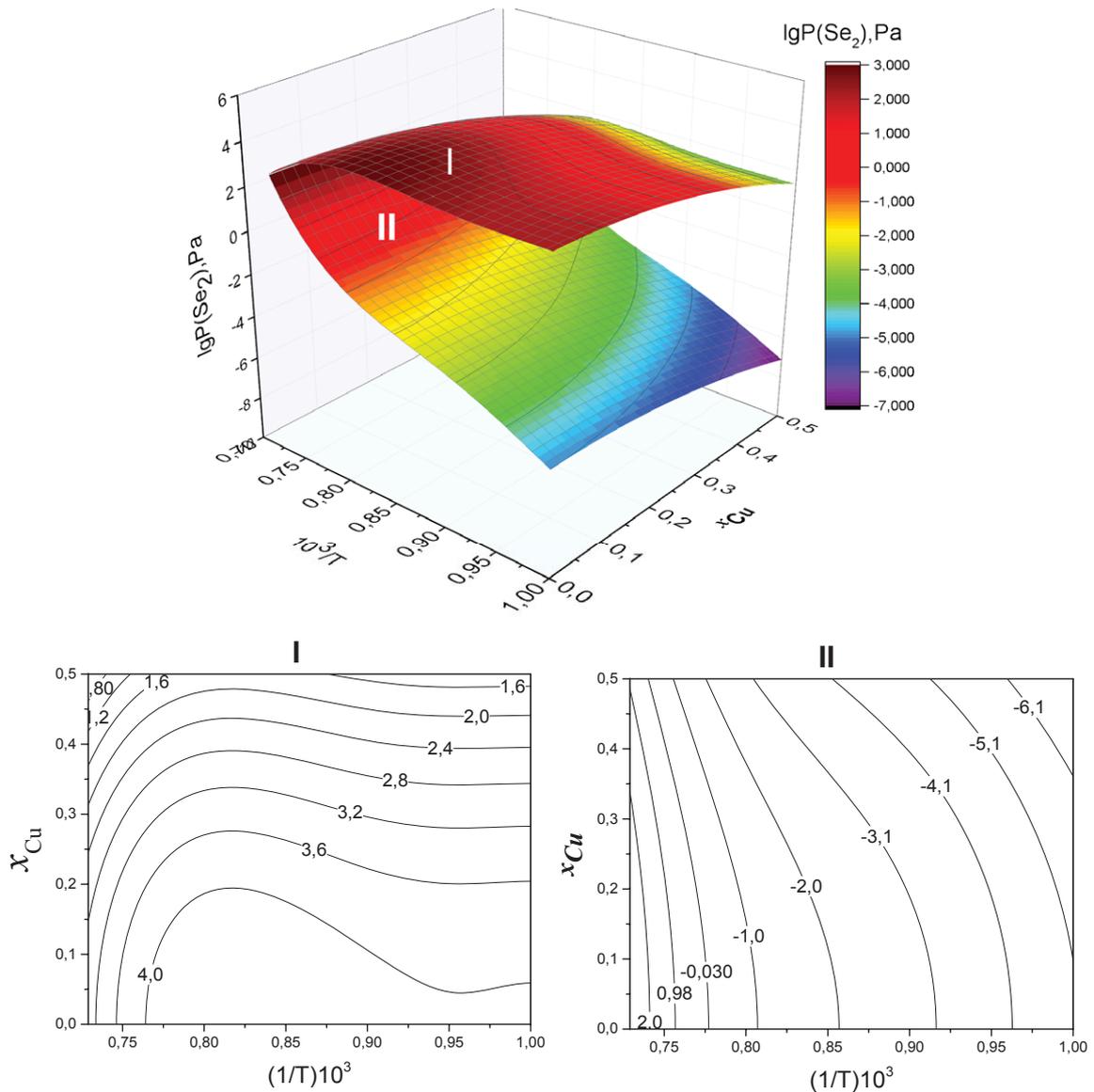
$$\Delta G_{\text{PbSe}}^{\text{exs}}(x_{\text{Se}_2}) = -76057 + 335550.738x - 2.41759E6 x^2 + 7.33249E6 x^3 - 9.7868E6 x^4 + 4.69725E6 x^5. \quad (25)$$

В уравнении (24) значение степени 0.35 учитывает изменение температуры кристаллизации селенида свинца в зависимости от содержания меди в расплаве Cu–Pb–Se, и определено на основе экспериментальных измерений ДТА по разрезу Cu–PbSe.

Поверхность кристаллизации PbSe в системе Cu–Pb–Se также моделировали прямым путем на основе аналитического выражения кривой ликвидуса PbSe в двойной системе Pb–Se. Для ликвидуса PbSe в системе Pb–Se получили:

$$T, \text{ K} = 26811x_{\text{Se}_2}^6 + 50223x_{\text{Se}_2}^5 - 178433x_{\text{Se}_2}^4 + 151208x_{\text{Se}_2}^3 - 54226x_{\text{Se}_2}^2 + 9112x_{\text{Se}_2} + 600. \quad (26)$$

Для расчета и моделирования поверхности кристаллизации PbSe в тройной системе Cu–Pb–Se использовали следующую зависимость:



**Рис.2.** 3D-модель и проекции  $P$ - $T$ - $x$  диаграммы для парциального давления насыщенного пара  $\text{Se}_2$  по поверхности ликвидуса  $\text{PbSe}$  в тройной системе  $\text{Cu-Pb-Se}$ . I – область  $\text{PbSe-Se}$  (уравнение (20)), II – область  $\text{PbSe-Pb}$  (уравнение (21))

**[Fig. 2.** 3D-model and  $P$ - $T$ - $x$  diagrams for the partial pressure of saturated vapor  $\text{Se}_2$  over the liquidus surface  $\text{PbSe}$  in the ternary system  $\text{Cu-Pb-Se}$ . I – region of  $\text{PbSe-Se}$  (equation (20)), II – region of  $\text{PbSe-Pb}$  (equation (21))]

$$T, \text{ K} (\text{PbSe}, \text{Cu-Pb-Se}) = (26811x_{\text{Se}}^6 + 50223x_{\text{Se}}^5 - 178433x_{\text{Se}}^4 + 151208x_{\text{Se}}^3 - 54226x_{\text{Se}}^2 + 9112x_{\text{Se}} + 600)(1 - x_{\text{Cu}})^{0.3}. \quad (27)$$

Здесь значение степени 0.3 учитывает изменение температуры кристаллизации селенида свинца в зависимости от содержания меди в расплаве  $\text{Cu-Pb-Se}$ . Эту величину определили на основе экспериментальных измерений ДТА по разрезу  $\text{Cu-Pb-Se}$ . 3D-визуализация уравнения (27) с использованием программы OriginLab2017 приведена на рис. 3. Этот метод аналитического 3D-моделирова-

ния поверхности ликвидуса тройных систем нами раньше был успешно апробирован на системах  $\text{Ag-Pb-Se}$ ,  $\text{Ag-Ge-Se}$  и  $\text{Ge-Cu-Tl}$  [7–9].

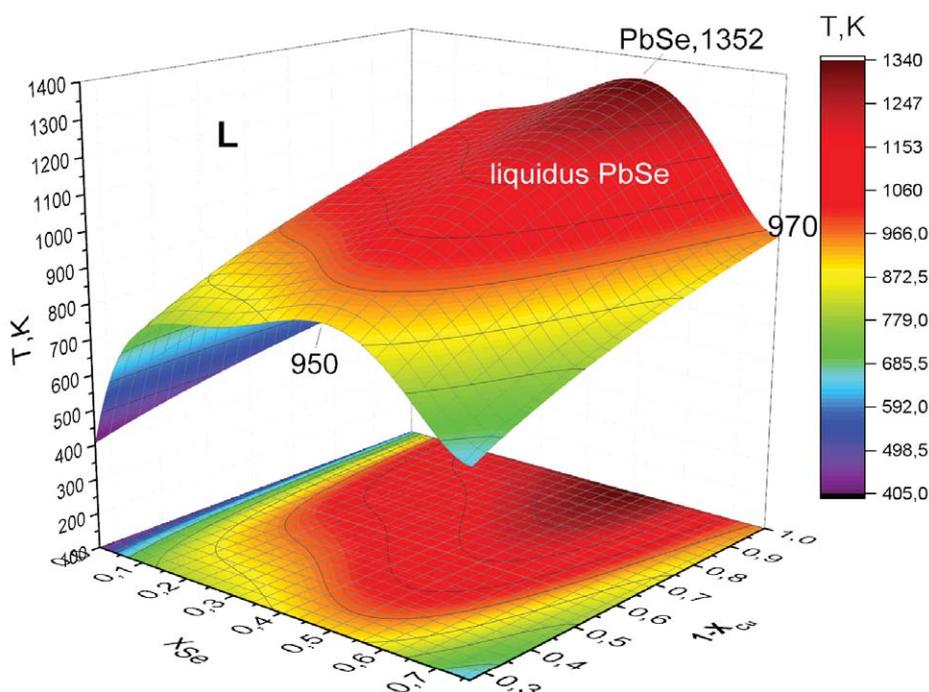
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Величины интегральной и парциальной избыточной свободной энергии селена и свинца для жидких сплавов  $\text{Pb-Se}$ , вычисленные по уравнениям (14) и (15), характеризуются в основном большими отрицательными значениями (рис. 1), следо-

вательно, сильными отрицательными отклонениями от идеальности ( $\gamma \ll 1$ ). Это находится в соответствии с характером фазовой диаграммы системы Pb–Se, в которой образуется конгруэнтно плавящееся соединение PbSe.

Несмотря на асимметричность зависимости температуры от состава (рис. 3), полином (26) с достаточной точностью аппроксимирует кривую ликвидуса PbSe в системе Pb–Se (табл. 1), а уравнение (24) с зависимостью (2) и аналитическое выражение (27) позволяют получить 3D-модель поверхности кристаллизации PbSe в тройной системе Cu–Pb–Se. Контуры фронтальной части 3D-графика на рис. 2 представляет собой  $\lg P$ – $T$  (температура) зависимость для соединения PbSe в двойной системе Pb–Se и находится в соответствии с экспериментальными данными [23] (табл. 2), что свидетельствует о корректности использованной расчетной методики. Для про-

верки достоверности расчетных данных кварцевым нуль манометром измеряли давление насыщенного пара селена для некоторых образцов по разрезам CuSe–Pb–Se и Cu<sub>2</sub>Se–PbSe. Расчетные данные находятся в соответствии с экспериментальными измерениями. Таким образом, с помощью математического аппарата термодинамики гетерогенных равновесий и 3D компьютерных программ OriginLab впервые определены и моделированы  $T$ - $x$ - $y$  и  $P(\text{Se}_2)$ - $T$ - $x$  диаграмм в системе Cu–Pb–Se по поверхности кристаллизации селенида свинца. Полученные данные могут быть использованы для определения условий синтеза селенида свинца с определенным типом проводимостью, поскольку I область относится к  $p$ -типу PbSe – полупроводнику преимущественно с дырочной проводимостью, а II область к  $n$ -типу PbSe – полупроводнику преимущественно с электронной проводимостью.



**Рис. 3.** 3D-модель и проекция поверхности кристаллизации PbSe в тройной системе Cu–Pb–Se  
**[Fig. 3.** 3D-model and projection of the PbSe crystallization surface in the ternary Cu–Pb–Se system]

**Таблица 1.** Зависимость температуры от состава для кривой ликвидуса PbSe в системе Pb–Se  
**[Table 1.** Dependence of temperature on composition for the PbSe liquidus curve in the Pb–Se system]

$X_{\text{Se}}$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.76
$T$ , К(эксп. [25]) [ $T$ , К(eksper.[25])]	600	1103	1193	1240	1293	1348	1228	1030	951
$T$ , К (по ур. (26)) [ $T$ , К (eq. (26))]	600	1102	1195	1233	1302	1340	1228	1026	952

**Таблица 2.** Зависимость  $\lg p_{\text{Se}_2}$  (Pa) от  $10^3/T$  для кривой ликвидуса PbSe в системе Pb–Se  
 [Table 2. Dependence  $\lg p_{\text{Se}_2}$  (Pa) on  $10^3/T$  for the PbSe liquidus curve in the Pb–Se system]

$\lg p_{\text{Se}_2}$ (Pa) \ (1/T)10 <sup>3</sup>	0.73	0.75	0.77	0.80	0.85	0.90
расчет по (20) [calculation by (20)]	3.01	3.61	4.01	4.32	4.28	4.10
данные [23] [data [23]]	2.90	3.43	3.80	4.16	4.15	3.87
расчет по (21) [calculation by (21)]	3.01	1.51	0.41	–0.82	–1.92	–2.80
данные [23] [data [23]]	2.90	1.44	0.48	–1.02	–1.81	–2.68

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грыцив В. И. *Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb): справочник.* М.: Наука, 1991, 368 с.
2. West A. R. *Solid State Chemistry and its Applications / 2nd edition.* Wiley, 2014, 584 p.
3. Li C. C., Drymiotis F., Liao L. L., Dai M. J., Liu C. K., Chen C. L., Chen Y. Y., Kao C. R., Snyder G. J. // *Energy Conversion and Management*, 2015, vol. 98, pp. 134–137. DOI: 10.1016/j.enconman.2015.03.089
4. Gierlotka W., Łapsa J., Fitzner K. // *J. of Phase Equilibria and Diffusion*, 2010, vol. 31, № 6, pp. 509–517. DOI: 10.1007/s11669-010-9791-8
5. Fabricznaya O., Savinykh G., Schreiber G. // *CALPHAD*, 2014, vol. 44, pp. 133–137.
6. Asadov S. M., Mamedov A. N., Kulieva S. A. // *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, № 9, pp. 876–885. DOI: 10.1134/S0020168516090016
7. Ибрагимова Ф. С., Тагиев Э. Р., Бабанлы Н. Б., Мамедов А. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 2, с. 219.
8. Mamedov A. N., Salimov Z. E., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. // *American Chemical Science Journal*, 2016, vol. 10(2), pp. 1–5. DOI: 10.9734/ACSJ/2016/21808
9. Юсиров Ю. А., Мамедов А. Н., Бабанлы М. Б. и др. // *Журнал неорганической химии*, 2017, т. 62, № 9, с. 1232–1242. DOI: 10.1134/S0036023617090182
10. Mamedov A. N., Tagiev E. R., Aliev Z. S., Babanly M. B. // *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, №. 6, pp. 543–545. DOI: 10.1134/S002016851606008X
11. Бабанлы М. Б., Юсиров Ю. А. *Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем.* Баку, ЭЛМ, 2011, 306 с.
12. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Babanly N. B. *The EMF Method with Solid-State Electrolyte in the Thermodynamic Investigation of Ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive Force and Measurement in Several Systems.* / Ed. by S. Kara. Intechweb.Org, 2011, pp. 57–78.
13. Несмеянов А. Н. *Давление пара химических элементов.* М.: Издательство Академии Наук СССР, 1961, 396 с.
14. Новоселова А. В., Пашинкин А. С. *Давление паров летучих халькогенидов металлов.* М.: Наука, 1978, 112 с.
15. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. *Полупроводниковые материалы на основе соединений АІVВІ.* М.: Наука, 1975, 195 с.
16. Глазов В. М., Павлова Л. М. *Химическая термодинамика и фазовые равновесия.* М.: Металлургия, 1988, 560 с.
17. Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдех В. А., Куценко И. Б. *Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем.* М.: Академкнига, 2003, 334 с.
18. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. *Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник.* М.: Металлургия, 1985, 137 с.
19. Путилов К. А. *Термодинамика.* М.: Наука, 1971, 376 с.
20. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник.* / Отв. ред. А. В. Новоселова, В. Б. Лазарев. М.: Наука, 1979, 338 с.
21. *База данных. Термические константы веществ.* / В. С. Иориш и В. С. Юнгман. Институт теплофизики экстремальных состояний РАН. Химический факультет МГУ, 2006.
22. Гемпел К. А. *Справочник по редким металлам.* / Пер. с англ. под ред. В. Е. Плющева. М.: Мир, 1965, с. 650.
23. Sealy B. J., Crocker A. J. // *J. Materials Science*, 1973, № 8, pp. 1737–1747.
24. Mamedov A. N., Ibragimova F. S., Babanly N. B., Yusibov Yu. A. *XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017).* 26–30 June, 2017, Akademgorodok, Novosibirsk, p. 285.
25. *ASM Alloy Phase Diagrams Center.* / Eds. by P. Villars, H. Okamoto and K. Cenzual. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2006–2016.

## THERMODYNAMIC CALCULATION AND 3D MODELING $T$ - $x$ - $y$ AND $P(\text{Se}_2)$ - $T$ - $x$ DIAGRAMS IN THE SYSTEM Cu–Pb–Se ON LIQUIDUS PbSe

© 2018 A. N. Mamedov<sup>1,2</sup>, N. Ya. Ahmedova<sup>2</sup>, N. B. Babanly<sup>3</sup>, E. I. Mamedov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry ANAS, 113 H. Javid Avn., AZ 1134 Baku, Azerbaijan

<sup>2</sup>Azerbaijan Technical University, 25 H. Javid Avn., AZ-1073 Baku, Azerbaijan

<sup>3</sup>Baku State University, 33 Akademik Zahid Xəlilov str., AZ1148 Baku, Azerbaijan

e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

Received 28.01.2018

**Abstract.** From the condition that the chemical potentials of the components of the AB compound are equal in the equilibrium liquid and solid phases, taking as pure liquid components as the standard state, equations are obtained for calculating and modeling of partial excess thermodynamic functions, of the pressure-temperature-composition diagram and liquidus surfaces of the binary compound in the ternary system A–B–C. The equations obtained are tested on the Cu–Pb–Se system in the liquidus region of the PbSe compound. It is shown that the vapor phase mainly consists of two atomic molecules of selenium  $\text{Se}_2$ . For the liquidus regions PbSe(p-type)-Se and PbSe(n-type)-Pb, the following dependences are obtained, respectively:

$$\lg p_{\text{Se}_2} (\text{Pa}) = [-1281 + 5624(1000/T) - 9190(1000/T)^2 + 6648(1000/T)^3 - 1797(1000/T)^4] - 10.35x_{\text{Cu}}^2;$$

$$\lg p_{\text{Se}_2} (\text{Pa}) = [2026 - 8778(1000/T) + 14247(1000/T)^2 - 10259(1000/T)^3 + 2759(1000/T)^4] - 8.36x_{\text{Cu}}^2.$$

For the thermodynamics calculation and modeling of surface crystallization PbSe in the ternary system Cu–Pb–Se is obtained dependence:

$$T = [110693 + (1 - x_{\text{Cu}})^{0.35} \Delta G_{\text{PbSe}}^{\text{exs}}(x_{\text{Se}}^l)] / [25.695 - 8.31 \ln x_{\text{Se}}(1 - x_{\text{Se}})]$$

Where  $\Delta G_{\text{PbSe}}^{\text{exs},l} = -76057 + 335550,738x_{\text{Se}} - 2,41759E6x_{\text{Se}}^2 + 7,33249E6x_{\text{Se}}^3 - 9,7868E6x_{\text{Se}}^4 + 4,69725E6x_{\text{Se}}^5$ .

3D visualization of the obtained analytical dependencies is carried out with the help of a computer program OriginLab2017.

**Keywords:** thermodynamics, copper-lead-selenium, liquidus of lead selenide, vapor pressure of selenium, 3D modeling.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/480>

### REFERENCES

1. Shelimova L. E., Tomashik V. N., Grytsiv V.I. *Diagrammy sostoyaniya v poluprovodnikovom materialovedenii (sistemy na osnove khal'kogenidov Si, Ge, Sn, Pb): spravochnik* [Diagrams of State in Semiconductor Materials Science (Systems Based on Chalcogenides Si, Ge, Sn, Pb): Handbook]. Moscow, Nauka Publ., 1991, 368 p.

2. West A. R. *Solid State Chemistry and its Applications / 2nd edition*. Wiley, 2014, 584 p.

3. Li C. C., Drymiotis F., Liao L. L., Dai M. J., Liu C. K., Chen C. L., Chen Y. Y., Kao C. R., Snyder G. J. *Energy Conversion and Management*, 2015, vol. 98, pp. 134–137. DOI: 10.1016/j.enconman.2015.03.089

4. Gierlotka, W., Łapsa, J., Fitzner, K. *J. Phase Equilib. Diffus.*, 2010, vol. 31, no. 6, pp. 509–517. DOI:10.1007/s11669-010-9791-8

5. Fabrichnaya O., Savinykh G., Schreiber G. *CALPHAD*, 2014, vol. 44, pp. 133–137.

6. Asadov S. M., Mamedov A. N., Kulieva S. A. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, no. 9, pp. 876–885. DOI: 10.1134/S0020168516090016

7. Ibragimova F. S., Tagiev E. R., Babanly N. B., Mamedov A. N. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no. 4, pp. 550–557. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_18\\_4\\_2016\\_013.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_4_2016_013.pdf) (in Russ.)

8. Mamedov A. N., Salimov Z. E., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. // *American Chemical Science Journal*, 2016, vol. 10(2), pp. 1–5. DOI: 10.9734/ACSJ/2016/21808

9. Yusibov Yu. A., Alverdiev I. Dzh., Ibragimova F. S., Mamedov A. N., Tagiev D. B., Babanly M. B. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 9, pp. 1223–1233. DOI:10.1134/S0036023617090182

10. Mamedov A. N., Tagiev E. R., Aliev Z. S., Babanly M. B. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, no. 6, pp. 543–545. DOI: 10.1134/S002016851606008X

11. Babanly M. B., Yusibov Yu. A. *Elektrokhimicheskie metody v termodinamike neorganicheskikh sistem* [Electrochemical Methods in the Thermodynamics of Inorganic Systems]. Baku, ELM Publ., 2011, 306 p. (in Russ.)

12. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Babanly N. B. *The EMF Method with Solid-State Electrolyte in the Thermodynamic Investigation of Ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive Force and Measurement in Several*

*Systems* / Ed. by S. Kara. Intechweb.Org, 2011, pp. 57–78.

13. Nesmeyanov A. N. *Davlenie para khimicheskikh elementov* [The Vapor Pressure of Chemical Elements]. Moscow, Izdatel'stvo Akademii Nauk SSSR Publ., 1961, 396 p. (in Russ.)

14. Novoselova A. V., Pashinkin A. S. *Davlenie parov letuchikh khal'kogenidov metallov* [Vapor Pressure of Volatile Metal Chalcogenides]. Moscow, Nauka Publ., 1978, 112 p. (in Russ.)

15. Abrikosov N. X., Shelimova L. E. *Poluprovodnikovye materialy na osnove soedinenii AIVVVI* [Semiconductor Materials on the Basis of Compounds AIVBVI]. Nauka Publ., 1975, 195 p. (in Russ.)

16. Glazov V. M., Pavlova L. M. *Khimicheskaya termodinamika i fazovye ravnovesiya* [Chemical Thermodynamics and Phase Equilibrium]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1988, 560 p. (in Russ.)

17. Morachevsky A. G., Voronin G. F., Heiderich V. A., Kutsenok I. B. *Elektrokhimicheskie metody issledovaniya v termodinamike metallicheskih sistem* [Electrochemical Methods of Investigation in the Thermodynamics of Metallic Systems]. Moscow, Akademkniga Publ., 2003, 334 p. (in Russ.)

18. Morachevsky A. G., Sladkov I. B. *Termodinamicheskie raschety v metallurgii. Spravochnik* [Thermodynamic Calculations in Metallurgy. Handbook]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985, 137 p. (in Russ.)

19. Putilov K. A. *Termodinamika* [Thermodynamics]. Moscow, Nauka Publ., 1971, 376 p. (in Russ.)

20. *Fiziko-khimicheskie svoystva poluprovodnikovykh veshchestv. Spravochnik* [Physico-Chemical Properties of Semiconductor Substances. Handbook] / Eds. by A. V. Novoselova, V. B. Lazarev, Moscow, Nauka Publ., 1979, 338 p. (in Russ.)

21. *Baza dannykh. Termicheskie konstanty veshchestv* [Database. Thermal Constants of Substances] / V. S. Iorish and V. S. Yungman, Institut teplofiziki ekstremal'nykh sostoyanii RAN. Khimicheskii fakul'tet MGU Publ., 2006 (in Russ.)

22. Hampel C. A. *Rare Metals Handbook*. Reinhold Publishing Corp., London, 1961, pp. 469–518.

23. Sealy B. J., Crocker A. J. *J. Materials Science*, 1973, vol., 8, pp. 1737–1747.

24. Mamedov A. N., Ibragimova F. S., Babanly N. B., Yusibov Yu. A. *XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017)*. 26–30 June, 2017, Akademgorodok, Novosibirsk, p. 285.

25. *ASM Alloy Phase Diagrams Center*. / Eds. by P. Villars, H. Okamoto and K. Cenzual. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2006–2016.

---

*Мамедов Асиф Насиб оглы* – д. х. н., профессор, заведующий лабораторией ИКНХ НАНА; тел: +(994) 503372845, e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

*Ахмедова Нурай Яшар гызы* – диссертант, Азербайджанский технический университет; e-mail: hamid.ahmedov1990@gmail.com

*Бабанлы Низамеддин Баба оглы* – к. х. н., докторант ИКНХ НАНА; тел: +(994) 518378621, e-mail: babanly\_mb@rambler.ru

*Мамедов Элман Идрисоглы* – д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии, Азербайджанский технический университет; e-mail: mammadov.elman@rambler.ru

*Asif N. Mamedov* – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of the laboratory ICICH; tel.: +(994) 503372845, e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

*Nuray Y. Ahmedova* – postgraduate student, Azerbaijan Technical University; e-mail: hamid.ahmedov1990@gmail.com.

*Nizameddin B. Babanly* – Ph.D., Associate Professor of Gazakh Branch of Baku State University; e-mail: babanly\_mb@rambler.ru

*Elman I. Mamedov* – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Head of the Department of Chemistry, Azerbaijan Technical University; e-mail: mammadov.elman@rambler.ru