

KİMYA

UOT [541.123.6+536]:546.221

Ag₈GeSe₆-Ag₈SnSe₆ SİSTEMİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI****Z.M.ƏLİYEVƏ, **İ.C.ALVERDİYEV,******Y.Ə.YUSİBOV, *M.B.BABANLI****Bakı Dövlət Universiteti****Gəncə Dövlət Universiteti**babanlu_mb@rambler.ru*

DTA və RFA üsulları ilə, həmçinin Ag₅RbI₄ bərk elektrolitli qatılıq dövrlərinin EHQ-nin ölçülməsi ilə Ag₈GeSe₆-Ag₈SnSe₆ sistemi tədqiq edilmişdir. Sistemin T-x faza diaqramı və müvafiq "tərkib-xassə" diaqramları qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, komponentlər maye halda və hər iki kristallik modifikasiya halında (otaq temperaturu ortorombik və yüksəktemperaturlu kubik) tam qarşılıqlı həll olurlar. Bərk məhlullarda kristal qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılığı praktiki olaraq xəttidir.

Açar sözlər: Ag₈GeSe₆-Ag₈SnSe₆ sistemi, gümüş-germanium (qalay) selenidləri, faza diaqramı, bərk məhlullar, polimorf çevrilmə.

Gümüşün np²- elementləri ilə xalkogenidləri, o cümlədən Ag₈AX₆ (A-Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te) tipli birləşmələr perspektivli funksional materiallardır. Onların bir çoxu yarımkeçirici, fotoelektrik və termoelektrik xassələrinə malikdir [1-3], bəziləri isə bərk superionkeçiriciləridir və ionsektiv elektrodlar, bərk elektrolitlər və s. kimi istifadə edilə bilər [4,5].

Ədəbiyyat məlumatlarına görə, Ag₈GeSe₆ birləşməsi 1175K-də konqriyent əriyir və 321K-də polimorf çevrilməyə məruz qalır [6-8]. Bu birləşmənin aşağıtemperaturlu modifikasiyası ortorombik sinqoniyada (F.qr. Pmn2₁) kristallaşır [9] (*a*=7.823, *b*=7.712, *c*=10.885Å), yüksəktemperaturlu modifikasiyası isə kubik quruluşa (F.qr. F-43m) malikdir (*a*=10.99 Å) [10].

Ag₈SnSe₆ birləşməsi də konqriyent əriyir (1017K) [11,12] və iki kristallik modifikasiyaya malikdir. Hər iki modifikasiya Ag₈GeSe₆ birləşməsinin müvafiq modifikasiyası ilə eyni quruluşda kristallaşır və aşağıdakı qəfəs parametrlərinə malikdir: ortorombik (*a*=7.9168; *b*=7.8219; *c*=11.0453Å) [13], ku-

bik ($a=11.12 \text{ \AA}$) [10]. Bu modifikasiyalar arasında keçid 355K-də baş verir [11,12].

Təqdim olunan işdə $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ sistemində faza tarazlıqlarının və bərk məhlulların kristalloqrafik və termodinamik xassələrinin tədqiqinin nəticələri verilir.

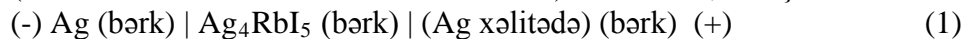
Təcrübi hissə

$\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ sistemində faza tarazlıqlarını tədqiq etmək üçün əvvəlcə ilkin üçlü birləşmələr sintez edilmişdir. Sintez yüksək təmizlik dərəcəsinə malik olan bəsit maddələrin stexiometrik miqdarlarının kvars ampulalarda vakuum şəraitində (10^{-2}Pa) birgə əridilməsi ilə aparılmışdır. Ag_8SnSe_6 birzonalı rejimdə (1050K) sintez edilmişdir. Ag_8GeSe_6 birləşməsinin ərimə temperaturunda selenin doymuş buxar təzyiqi yüksək olduğundan onun sintezi mayeli sobada ikizonalı rejimdə aparılmışdır. Sobanın aşağı (yüksəktemperaturlu) zonası 1200K-ə qədər qızdırılmış, yuxarı (aşağıtemperaturlu) zonasının temperaturu isə 900K-də (selenin qaynama temperaturu 958K [14]) saxlanmışdır.

Sintez olunan nümunələrin DTA nəticələri onların müvafiq ədəbiyyat məlumatlarına uyğun gəlir. Rentgenfaza analizi də sintez edilən Ag_8GeSe_6 və Ag_8SnSe_6 nümunələrinin bircinsli olmasını təsdiq edir. Hər iki birləşmənin difraksiya mənzərəsi ədəbiyyat məlumatları ilə üst-üstə düşür. Aşağıtemperaturlu modifikasiyaların difraktoqramları ortorombik sinqoniyada (F.qr. $\text{Pna}2_1$), yüksəktemperaturlu modifikasiyalar isə kubik sinqoniyada (F.qr. F-43m) tam indekslənilir.

Sintez və identifikasiya edilmiş ilkin birləşmələrin müxtəlif nisbətdə qarışıqlarının vakuumlaşdırılmış kvars ampulalarda əridilməsi ilə $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ sisteminin xəlitələri hazırlanmışdır. Xəlitələri tarazlıq halına gətirmək üçün onlar 900K-də 500s. müddətində termiki emal edilmişlər. Hər tərkib üçün iki nümunə hazırlanmışdır, onlardan biri termiki emaldan sonra cərəyan mənbəyindən ayrılmış sobada tədricən soyudulmuş, digəri isə termiki emaldan sonra ampulanı 900K-dən soyuq suya atmaqla təvəllül edilmişdir.

Alınmış nümunələr DTA (NTR-70 pirometri, Termoskan -2 qurğusu), RFA (X'Pert MPD və DRON-2 difraktometrləri) üsulları ilə, həmçinin



tipli qatılıq dövrlərinin elektrik hərəkət qüvvəsinin (EHQ) ölçülməsi ilə tədqiq edilmişdir.

Qatılıq dövrlərində sağ elektrod olaraq $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ sisteminin tarazlıq halında olan xəlitələri, elektrolit olaraq otaq temperaturunda Ag^+ ionlarına görə yüksək ($\sigma_i = 0,25 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$) ionkeçiriciliyinə və olduqca kiçik ($10^{-9} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$) elektron keçiriciliyinə malik olan Ag_4RbI_5 superionkeçiricisi götürülmüşdür [4]. Bu birləşmə kimyəvi təmiz rubidium və gümüş yodidlərindən [15, 16]- da verilən metodika üzrə sintez edilmişdir.

EHQ ölçmələri V7-34A markalı rəqəmli voltmetrlə, kompensasiya üsulu ilə 300-430 K temperatur intervalında aparılmışdır. Elektrokimyəvi qurğunun tərtib edilməsi və EHQ ölçmələri metodikası [15,16]-dakı kimi olmuşdur.

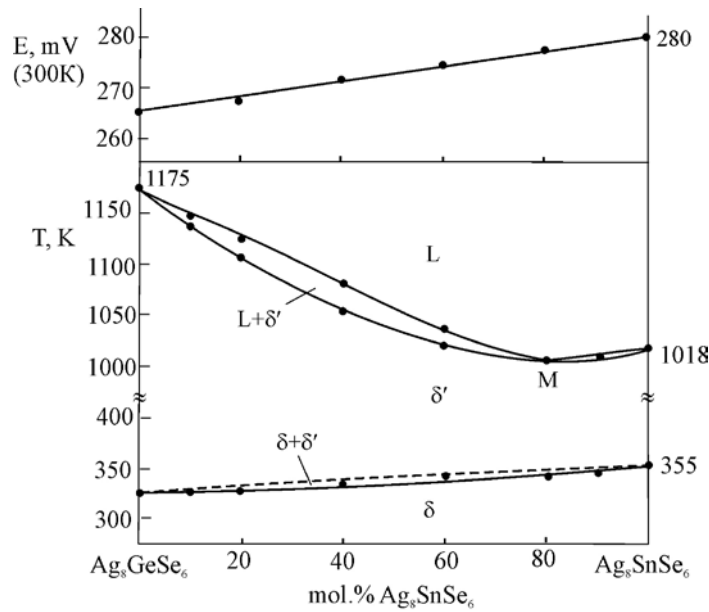
Təcrübi nəticələr və onların müzakirəsi

Tarazlıq halına gətirilmiş nümunələrin DTA və EHQ ölçmələrinin nəticələri cədvəl 1-də verilir. DTA nəticələri əsasında qurulmuş faza diaqramından görünür ki, $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ sistemi müvafiq dördlü sistemin kvazibinar kəsiyi olub, komponentlərin kondensə olunmuş hallarda tam qarşılıqlı həll-olması ilə səciyyələnir (şəkil 1).

Cədvəl 1

$\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ sistemi üçün DTA və EHQ ölçmələrinin nəticələri

Tərkib, mol% Ag_8SnSe_6	Termiki effektlər, K	E, mV (300K)
0 (Ag_8GeSe_6)	320; 1175	265,3
10	322; 1135-1145	-
20	325; 1105-1125	267,2
40	330; 1055-1080	271,5
60	340; 1020-1035	274,1
80	345; 1005	277,6
90	350; 1010	-
100	355; 1018	280,1



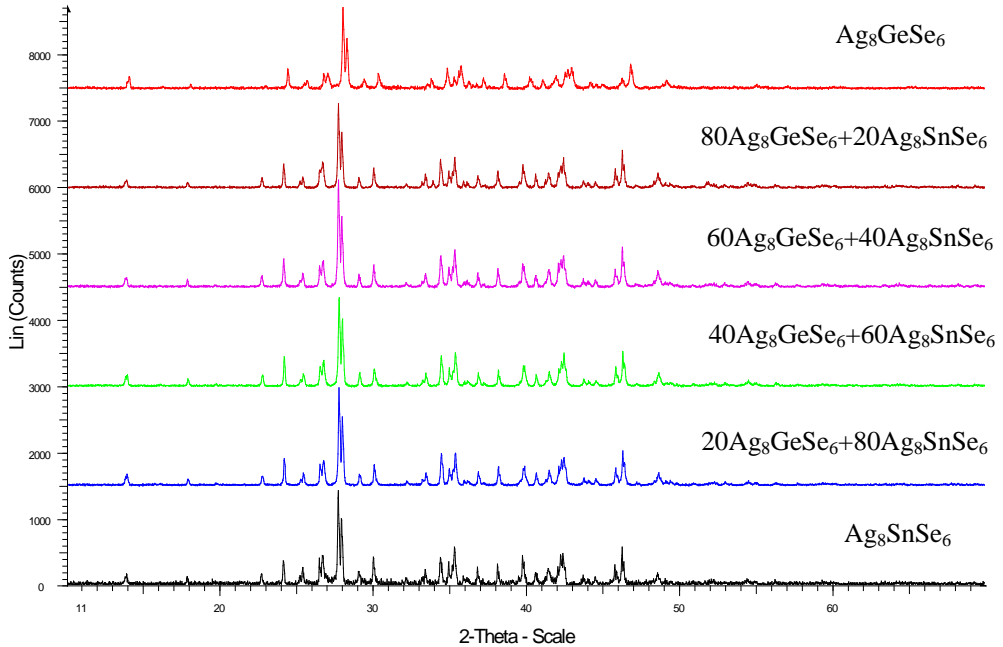
Şəkl. 1. $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ sisteminin faza diaqramı (a) və 900K temperaturdan tavlandırılmış nümunələrin qəfəs periodunun tərkibdən asılılığı (b).

T-x diaqramda likvidus və solidus ayrıləri 80 mol% Ag_8SnSe_6 tərkibdə minimum nöqtəsindən M (1005K) keçir. $\delta \leftrightarrow \delta'$ faza keçidi ayrıləri isə ekstremum nöqtəsinə malik deyil.

EHQ ölçmələri Ag_8GeSe_6 - Ag_8SnSe_6 sistemində otaq temperaturunda fasiləsiz bərk məhlullar əmələgəlməsini təsdiq edir. Şəkil 1,b-dən görüldüyü kimi, (1) tipli qatılıq dövrlərinin EHQ-si tərkibin monoton funksiyasıdır.

RFA nəticələri də faza diaqramını təsdiq edir. Ovuntu rentgenoqramlarından (şəkil 2) görünür ki, hər iki ilkin birləşmənin otaq temperaturu modifikasiyaları və bütün aralıq tərkibli xəlitələr keyfiyyətcə eyni difraksiya mənzərəsinə malikdirlər. Tərkibin $\text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$ əvəzlənməsi zamanı difraksiya xəlitələri bir qədər "sürüşür" ki, bu da əvəzlənmə bərk məhlulları üçün xarakterikdir. 900K temperaturdan tavlandırılmış nümunələrin difraksiya mənzərələri isə keyfiyyətcə fərqli olub, kubik simmetriyaya uyğundur və bu halda da tərkibin dəyişməsi ilə difraksiya xətlərinin bir ilkin birləşmədən digərinə doğru yerdəyişməsi müşahidə olunur.

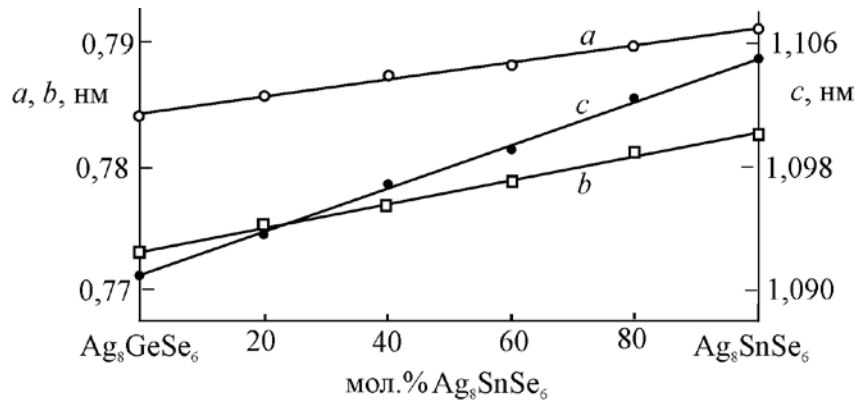
Hər iki üçlü birləşmənin və onlar arasında bərk məhlulların ovuntu rentgenoqramlarından TOPAZ 3.0 kompüter proqramı əsasında işlənmişdir. Alınmış kristal qəfəs parametrləri cədvəl 2-də verilir. Cədvəldəki rəqəmlərin müqayisəli analizi hər iki kristallik modifikasiyaya uyğun bərk məhlullarda qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılı olaraq monoton dəyişməsini göstərir. Şəkil 3-dən görüldüyü kimi, aşağıtemperaturlu bərk məhlullarda bu asılılıqlar praktiki olaraq xəttidir.



Şək. 2. Ag_8GeSe_6 - Ag_8SnSe_6 sisteminin xəlitələrinin ovuntu difraktoqramları (otaq temperaturu).

**Ag₈GeSe₆-Ag₈SnSe₆ sistemində bərk məhlulların
kristal qəfəs tipləri və parametrləri**

Tərkib, mol% Ag ₈ SnSe ₆	Sinqoniya, fəza qrupu, qəfəs parametrləri, Å			
	Otaq temperaturunda			900K-dən tavllanmış
	Ortorombik, Pna2 ₁			Kubik, F-34m,
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
0 (Ag ₈ GeSe ₆)	0,78402(6)	0,77322(6)	1,0912(1)	1,0992 (1)
20	0,78563(6)	0,77496(6)	1,0935(2)	1,1018 (1)
40	0,78703(7)	0,77694(7)	1,0968(2)	1,1046 (2)
60	0,78812(6)	0,77931(7)	1,0992(2)	1,1069 (2)
80	0,78976(7)	0,78106(6)	1,1025(2)	1,1097 (2)
100	0,79125(5)	0,78254(5)	1,1047(1)	1,1122 (1)



Şəkl. 3. Ag₈GeSe₆-Ag₈SnSe₆ sistemində (1) tipli qatılıq dövrlərinin EHQ-nin (a) və 900K-dən tavlandırılmış nümunələrin qəfəs periodunun (b) tərkibdən asılılıq qrafikləri.

EHQ üsulu ilə alınan nəticələr sistemdə fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəlməsi ilə yanaşı ilkin birləşmələrin və bərk məhlulların polimorf çevrilməyə məruz qalmalarını da təsdiq edir və polimorf çevrilmə temperaturunu qiymətləndirməyə imkan verir. Şəkil 3-dən görüldüyü kimi, (1) tipli qatılıq dövrlərinin EHQ qiymətlərinin 300-430K temperatur intervalında dəyişməsi müəyyən temperaturda sınma nöqtəsinə malik olan iki düz xətt şəklindədir. Sınma nöqtələri ilkin birləşmələrin və aralıq nümunələrin DTA üsulu ilə təyin edilən polimorf çevrilmə temperaturları ilə, demək olar ki, üst-üstə düşür.

ƏDƏBİYYAT

1. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993, 342 с.
2. Charoenphakdee A., Kurosaki K., Muta H., Uni M., Yamanaka S. Reinvestigation of the Thermoelectric Properties of Ag₈GeTe₆ // Phys.Stat.Sol (RPL), 2008, v.2, p.65-67.
3. Hu W.Q., Shi Y.F., Wu L.M. Synthesis and Shape Control of Ag₈SnS₆ Submicropyramids with High Surface Energy // Cryst.Growth Des., 2012, v.12, pp.3458-3464
4. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. т.1, изд. С.-Петербург.ун-та: 2000, 616 с.

5. S.Hull, P.Berastegui, A.Grippa J.Phys. Ag^+ Diffusion within the Rock-Salt Structured Superionic Conductor $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ // *Condens.Matter*, 17 (2005), 1067-1084
6. Prince A. Silver-Germanium-Selenium. / Ternary Alloys. A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams. V.1, Max Plank In-t, Stuttgart, 1992, p.195-210.
7. Салаева З.Ю., Аллазова М.Р., Мовсум-заде А.А. Тройная система $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-Se}$ // *Ж.Неорг.химии*, 1985, т.30, №7, с.1834-1837
8. Ollitrault-Fitchet R., Rivet J., Flahaut J. Phase Diagram of the Ag-Ge-Se System // *J.Less-Common. Met.*, 1985, v.114, pp.273-289
9. Carré D., Ollitrault Fichet R., Flahaut J. Structure de $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6 \beta$ // *Acta Crystallogr.*, 1980, B36, pp.245-249
10. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M= Si, Ge, Sn et X= S, Se, Te) // *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, pp.2263-2275
11. Ollitrault-Fitchet R., Rivet J., Flahaut J. et.al. Description du systeme ternaire Ag-Sn-Se // *J.Less-Common. Met.*, 1988, v.138, pp.241-261
12. Мороз В.М., Шурок А.И., Миколайчук О.Г. и др. Система Ag-Sn-Se. Особенности структуры Т-х простору // *Physics and Chemistry of Solid State*, 2003, v.4, No3, pp.532-535.
13. Gulay L.D., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. Crystal Structure of $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ // *J. Alloys Compd.*, 2002, v.339, pp.113-117.
14. Эмсли Дж. Элементы. Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256с.
15. 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.S.Kara. Intechweb.Org, 2011, pp.57-78. (ISBN 978-953-307-728-4).
16. Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: Элм, 2011, 306 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$

З.М.АЛИЕВА, И.ДЖ.АЛВЕРДИЕВ, Ю.А.ЮСИБОВ, М.Б.БАБАНЛЫ

РЕЗЮМЕ

Методами ДТА и РФА, а также измерением ЭДС с твердым электролитом Ag_5RbI_4 изучена система $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$. Построены Т-х фазовая диаграмма и соответствующие диаграммы "состав-свойство". Показано, что между обеими кристаллическими модификациями (низкотемпературная орторомбическая и высокотемпературная кубическая) исходных соединений образуются непрерывные ряды твердых растворов. Зависимости параметров кристаллической решетки от состава практически линейны.

Ключевые слова: система $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$, селениды серебра-германия (олова), фазовая диаграмма, твердые растворы, полиморфное превращение.

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ SYSTEM

Z.M.ALIYEVA, I.J.ALVERDIYEV, Yu.A.YUSIBOV, M.B.BABANLY

SUMMARY

The $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ system has been studied by using DTA and XRD methods and EMF measurements with the Ag_4RbI_5 solid electrolyte. The T-x phase diagram and corresponding diagrams of "composition-property" were constructed. It is shown that the system is characterized by continuous solubility fields in the liquid state and also between both crystal modifications (low-temperature orthorhombic and high temperature cubic) of initial compounds. Concentration dependences of the lattice parameters are linear.

Key words: $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ system, silver-germanium (tin) seledes, phase diagram, equilibria, solid solutions, polymorphic transformation.

Redaksiyaya daxil oldu: 20.03.2014-cü il
Çapa imzalandı: 21.04.2015-ci il.