AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

Ag₂X-Ag₈SiX₆-Ag₈GeX₆ (X-S, Se, Te) SİSTEMLƏRİNDƏ YENİ POLİFUNKSİONAL MATERİALLARIN ALINMASI VƏ TƏDQİQİ

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: Gəray Mikayıl oğlu Əşirov

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı - 2024

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun "Funksional Qeyri-üzvi materialların termodinamikası" elmi-tədqiqat laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent Leyla Fərhad qızı Məşədiyeva

Elmi məsləhətçi:

Rəsmi opponentlər:

AMEA-nın müxbir üzvü, kimya elmləri doktoru, professor Məhəmməd Baba oğlu Babanlı

kimya elmləri doktoru, professor İxtiyar Bəhram oğlu Bəxtiyarlı

kimya elmləri doktoru, dosent Nağı İbrahim oğlu Yaqubov

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent Vaqif Qədir oğlu Vəliyev

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurası

kimya elmləri doktoru, akademik Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

kimya elmləri doktoru, professor Akif Şıxan oğlu Əliyev **Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Müasir elmin və texnologiyanın sürətli inkişafı müxtəlif fiziki və fiziki-kimyəvi xassələrə malik olan yeni qeyri-üzvi funksional materialların fasiləsiz axtarışını, sintezini və tədqiqini tələb edir. Belə qeyri-üzvi materiallar içərisində metal xalkogenidləri xüsusi yer tutur və keçən əsrin ortalarından başlayaraq bu birləşmələr yarımkeçirici maddələr kimi tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir^{1,2}.

Gümüş əsasında üçlü və daha mürəkkəb tərkibli xalkogenidlər müasir texnikanın və texnologiyanın önəmli funksional materiallarıdır. Bu fazaların bir çoxu göstərdiyi optik, fotoelektrik və termoelektrik xassələrə görə müasir elektronika sahəsində və alternativ enerji çevirici qurğularında istifadə üçün perspektivli sayılırlar³.

 A_8BX_6 (A-Cu, Ag; B-Si, Ge, Sn; X-S, Se, Te) ümumi formuluna malik arqirodit ailəsi birləşmələrinin bir çoxunda Cu⁺ (Ag⁺) ionlarının mobilliyi sayəsində yüksək ion keçiriciliyi mövcuddur. Buna görə də bu birləşmələr bərk elektrolitlər, ionselektiv elektrodlar, sensorlar və s. kimi istifadə oluna bilərlər⁴.

Yeni çoxkomponentli fazaların axtarışının və alınmasının fizikikimyəvi əsaslarının yaradılmasının əsas yollarından biri müvafiq sistemlərdə faza tarazlıqlarının tədqiqidir. Faza diaqramı sistemdə veni fazaların mövcudluğunu əks etdirməklə yanaşı, onların ərintidən xüsusiyyətləri, homogenlik sahələri. polimorf kristallasma çevrilmələri və s. kimi mühüm məlumatlar verir. Bu məlumatlar, həmcinin aralıq fazaların termodinamik xassələri, kristal qurulusu və başqa fiziki-kimyəvi xassələr onların sintez metodikalarının işlənməsi olunanlar Oevd müasir funksional üçün çox önəmlidir.

¹ Sanghoon, X.L. Chalcogenides: From 3D to 2D and Beyond / X.L.Sanghoon, L.J.Tengfei, L.Y.Zhang // -Elsevier, -2019,- 398 p.

² Ahluwalia, G.K. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te. G.K.Ahluwalia /-Springer, -2016. – 461 p.

³ Jin, M. Fabrication and Thermoelectric Properties of Single-Crystal Argyrodite Ag₈SnSe₆/M.Jin, S.Lin, W.Li. // Chemistry of Materials, -2019, № 7, -p. 2603–2610.

⁴ Barbara, K.H. High Electron Mobility and Disorder Induced by Silver Ion Migration Lead to Good Thermoelectric Performance in the Argyrodite Ag₈SiSe₆ / Kai, W., Yasar, K. // Materials Science and Engineering, -2017. p. 4833–4839.

materialşünaslığın inkişaf etməsi üçün çoxkomponentli sistemlərin fiziki-kimyəvi analizi və termodinamikası sahəsində genişmiqyaslı tədqiqatların aparılmasının aktual olduğunu göstərir.

Funksional xassələrə malik birləşmələrin xassələrinin optimallaşdırılması üçün ən əlverişli üsullardan biri onlar əsasında bərk məhlulların alınmasıdır. Belə ki, bərk məhlulların tərkibini dəyişməklə xassələrin idarə olunması mümkündür. Bu səbəbdən A₈BX₆ birləşmələri əsasında çoxkomponentli sistemlərin fiziki-kimyəvi tədqiqi həm elmi, həm də praktiki baxımdan əhəmiyyətlidir.

Ədəbiyyat məlumatlarının analizi göstərir ki, son zamanlarda mis və gümüşün p² elementlərin xalkogenləri ilə yaratdığı çoxkomponentli sistemlərdə faza diaqramları bir sıra fraqmentlər üzrə öyrənilmiş və həmin sistemlərin əksəriyyətində maraqlı funksional xassələrə malik yeni fazaların olduğu müəyyən edilmişdir. Dissertasiya işində tədqiq olunan Ag₂X-Ag₈SiX₆-Ag₈GeX₆ (X-S, Se, Te) tipli sistemlərdə geniş bərk məhlul sahələrinin yaranması gözlənildiyi üçün maraqlı tədqiqat obyektləri hesab oluna bilər. Bizim tədqiqatlaradək bu sistemlərin faza tarazlıqlarının tam mənzərəsi öyrənilməmişdir.

Tədqiqatın obyekti və predmeti. Qeyd olunan məlumatları nəzərə alaraq dissertasiya işinin tədqiqat obyekti kimi $Ag_2X-Ag_8SiX_6-Ag_8GeX_6$ (X-S, Se, Te) sistemləri götürülmüşdür. Tədqiqatın predmeti həmin sistemlərdə faza tarazlıqlarının, termodinamik xassələrin və ion keçiriciliyinin tədqiqi olmuşdur.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Dissertasiya işinin əsas məqsədi Ag₂X-Ag₈SiX₆-Ag₈GeX₆ (X-S, Se, Te) sistemlərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakterinin müəyyənləşdirilməsi, onlarda yeni fazaların axtarışı və sintezinin elmi əsaslarının işlənməsi, Ag₈BX₆ formuluna malik arqirodit sinifi birləşmələrindən bəzilərinin termodinamik xassələrinin öyrənilməsi və ion keçiriciliyinin tədqiqi olmuşdur.

Qeyd olunan məqsədə çatmaq üçün aşağıda verilən konkret məsələlər qoyulmuş və həll olunmuşdur:

• Ag₂X-Ag₈SiX₆-Ag₈GeX₆ (X-S, Se, Te) sistemlərinin sərhəd sistemləri olan Ag₈SiX₆-Ag₈GeX₆ kəsikləri üzrə faza tarazlıqlarının tədqiq edilməsi, yeni aralıq fazaların axtarılması, onların əmələgəlmə xarakterinin, ilkin kristallaşma və homogenlik sahələrinin təyin olunması;

• Ag₂X-Ag₈SiX₆-Ag₈GeX₆ sistemlərinin likvidus səthlərinin proyeksiyalarının, həmçinin faza diaqramlarının bir sıra izotermik və politermik kəsiklərinin qurulması;

• Bərk elektrolitli (Ag₄RbJ₅) EHQ üsulu ilə Ag₈SiSe₆ və Ag₈-SiTe₆ birləşmələrinin termodinamik funksiyalarının təyini.

• Arqirodit ailəsi birləşmələrinə aid olan Ag₈GeSe₆ birləşməsinin ion keçiriciliyinin tədqiqi.

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işində differensial termiki analiz (DTA), rentgenfaza analizi (RFA), elektrik hərəkət qüvvəsi (EHQ) və ion keçiriciliyinin ölçülməsi üsullarından istifadə olunmuşdur. Differensial termiki analiz üçün "NETZSCH 404 F1 Pegasus" qurğusu və həmçinin "TC-08 Termocouple Data Logger" elektron məlumat qeyd edicisi əsasında hazırlanmış çoxkanallı DTA qurğusu istifadə olunmuşdur. Almaniyanın Bruker firmasının D2 Phaser və D8 ADVANCE cihazlarından istifadə edərək nümunələrin ovuntu difraktoqramları çəkilmiş və alınan nəticələr həmin cihazların komputer proqram təminatı vasitəsilə analiz olunmuşdur. EHQ ölçmələrində "Keithley 2100 6 1/2 Digit Multimeter" markalı rəqəmli voltmetr istifadə edilmişdir. İon keçiriciliyinin ölçülməsi ARETN-in Radiasiya Problemləri İnstitutunda E7-25 immitans cihazında aparılmışdır.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

1. Ag₂S-Ag₈SiS₆-Ag₈GeS₆, Ag₂Se-Ag₈SiSe₆-Ag₈GeSe₆, Ag₂Te-Ag₈SiTe₆-Ag₈GeTe₆ sistemlərinin faza tarazlıqları mənzərələri, faza diaqramlarının üfiqi və şaquli kəsikləri, likvidus səthlərinin proyeksiyaları.

2. $Ag_2X-Ag_8SiX_6-Ag_8GeX_6$ (X-S, Se, Te) sistemlərinin faza diaqramlarının tədqiqi zamanı müəyyən edilən nonvariant və monovariant tarazlıqlar.

3. Tədqiq olunan sistemlərdə müəyyən edilmiş yeni bərk məhlul sahələri, bu fazaların ərintidən ilkin kristallaşmasının sahələri, subsolidusda mövcud olan homogenlik sahələri və bərk məhlulların kristalloqrafik parametrləri.

4. Ag₈SiSe₆ və Ag₈SiTe₆ birləşmələrində gümüşün parsial molyar funksiyaları və həmin birləşmələrin standart inteqral termodinamik funksiyaları. 5. Ag₈GeSe₆ birləşməsinin ion keçiriciliyinə aid nəticələr.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Dissertasiya işində aşağıda qeyd olunan yeni elmi nəticələr əldə olunmuşdur:

✓ Ag_8SiX_6 - Ag_8GeX_6 (X-S, Se, Te) tipli sistemlərdə fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmiş, hər üç sistemin ilkin komponentlərinin yuxarı temperaturlu modifikasiyaları arasında fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəldiyi müəyyən olunmuşdur.

✓ $Ag_2X-Ag_8SiX_6-Ag_8GeX_6$ (X-S, Se, Te) sistemlərinin faza tarazlıqlarının tam mənzərələri əldə olunmuş, bu sistemlərin likvidus səthlərinin qatılıq proyeksiyaları, faza diaqramlarının bəzi izotermik və politermik kəsikləri qurulmuşdur.

✓ Tədqiq olunan sistemlərdə aşkar edilən bərk məhlulların homogenlik və ilkin kristallaşma sahələri təyin olunmuş, bu sahələrdən müxtəlif tərkibə malik fazalar sintez və identifikasiya edilmişdir.

✓ Ag₄RbI₅ superion keçiricili bərk elektrolitli EHQ üsulu ilə Ag₈SiSe₆-SiSe₂-Se və Ag₈SiTe₆-Si₂Te₃-Te tərkib sahələrində gümüşün parsial termodinamiki funksiyaları təyin edilmiş, onlara əsaslanmaqla Ag₈SiSe₆, Ag₈SiTe₆ birləşmələrinin standart inteqral termodinamik funsksiyaları hesablanmışdır.

✓ 325 K temperaturdan yuxarıda Ag_8GeSe_6 birləşməsi superion hala keçir və Ag^+ ionları yük daşıyıcıları rolunu oynayır. 300 K temperaturdan aşağıda isə lokallaşmış hallar üzrə keçiricilik sıçrayışlı mexanizm üzrə baş verir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Dissertasiya işində Ag₂X-Ag₈SiX₆-Ag₈GeX₆ (X-S, Se, Te) sistemlərində faza tarazlıqları mənzərələri, həmçinin Ag₈SiSe₆, Ag₈SiTe₆ birləşmələrinin parametrlərinə aid alınmıs veni termodinamik nəticələr xalkogenidlərin kimyasına və materialşünaslığına töhvədir. Həmçinin bu nəticələr müvafiq fazaların istiqamətli sintezi və monokristalların vetisdirilmə metodikalarının islənməsi ücün istifadə edilə bilər. Bu məlumatlar maddələrin əsas fiziki-kimyəvi parametrləridir və onları müvafiq informasiya bazalarına daxil etmək olar. Eyni zamanda Ag8GeSe6 birləşməsində ion keçirciliyinin tədqiqi nəticəsində əldə olunan nəticələr bu sinifə aid olan birləşmələrin və onlar əsasında alınmıs fazaların ionselektiv elektrodlar və sensorlar kimi istifadə oluna biləcəyini göstərir.

Beynəlxalq elektron bazası olan "Google Scholar Citations"-dan götürülmüş məlumatlara əsasən müəllifin dissertasiya mövzusu əsasında beynəlxalq elmi jurnallarda çap olunmuş 4 məqaləsinə 25 istinad edilmişdir.

Abrobasiya və tətbiq. Dissertasiya mövzusu üzrə 11 elmi əsər, o cumlədən 6 məqalə (4 məqalə Web of Sciences və SCOPUS bazalarında indekslənən jurnallarda) çap edilmişdir.

Dissertasiya işində əldə olunan əsas nəticələr aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə və müzakirə olunmuşdur: "XI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения" Кластер конференций, Иваново, Россия, 2021; 9th and 10th Rostocker International Conference: "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics", Rostock, Germany, 2021, 2022; "Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri" beynəlxalq konfransı, Gəncə, Azərbaycan, 2021, 2022.

Dissertasiya işində alınmış dəyişkən tərkibli yeni fazalar ekoloji təhlükəsiz termoelektrik materialları və qarışıq ion-elektron keçiriciləri kimi maraq kəsb edir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Elm və Təhsil Nazirliyinin Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun "Qeyri-üzvi funksional materiallar" şöbəsində yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrıca həcmi qeyd olunmaqla disertasiya işinin işarə sayı ilə ümumi həcmi. Dissertasiya girişdən (11.150 işarə), dörd fəsildən (I fəsil – 41.287 işarə, II – 45.989 işarə, III – 22.963 işarə, IV – 35.681 işarə), əsas nəticələrdən (2.735 işarə), 226 adda istifadə edilmiş elmi ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiyanın ümumi həcmi 161 səhifədən təşkil olunmuşdur. Dissertasiya işinə 64 şəkil və 13 cədvəl daxil edilmişdir.

Təşəkkürlər. Müəllif Ag₈GeSe₆ birləşməsinin ion keçiriciliyinin ölçülməsi zamanı göstərdikləri köməyə görə professor Rauf Sərdarlıya (AR ETN Radiasiya Problemləri İnstitutu) və onun rəhbərlik etdiyi laboratoriyanın əməkdaşlarına, eyni zamanda rentgenoqrafik tədqiqatların aparılmasında və əldə olunan nəticələrin şərh edilməsində göstərdikləri köməyə görə professor İmaməddin Əmiraslanova (AR ETN Fizika İnstitutu) və dosent Vaqif Qasımova (AR ETN KQÜKİ) dərin minnətdarlığını bildirir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Girişdə dissertasiya işinin aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar verilmişdir.

Dissertasiyanın birinci fəslində Ag-X, Ag-B-X (B-Si, Ge; X-S, Se, Te) binar sistemlərinin faza tarazlıqları və aralıq fazaların termiki, kristalloqrafik və termodinamiki xassələrinə aid ədəbiyyat məlumatları verilmişdir. Həmçinin bu fəsildə arqirodit ailəsi birləşmələrinin önəmli funksional xassələri haqqında ədəbiyyat icmalı və Ag₈BX₆ formullu birləşmələrdən tərtib olunmuş sistemlərin faza tarazlıqlarının tədqiqindəki müasir vəziyyət araşdırılmış və dissertasiyanın tədqiqat obyektlərinin seçilməsi əsaslandırılmışdır.

İkinci fəsildə metal xalkogenidlərinin sintez metodları haqqında məlumat verilmiş və faza tarazlıqlarının öyrənilməsində istifadə olunan DTA, RFA, EHQ metodları və ion keçiriciliyinin ölçülməsi üçün istifadə olunmuş metodlar şərh edilmişdir.

Tədqiq olunan sistemlərin ilkin binar və üclü birləsmələri A1maniyanın Alfa Aesar firmasına məxsus yüksək təmizlik dərəcəli (99.999%) elementar komponentlərin stexiometrik miqdarlarının kvars ampulalarda vakuum səraitində ($\sim 10^{-2}$ Pa) birgə əridilməsi ilə sintez edilmisdir. Birləsmələrin ərimə temperaturlarında kükürdün və selenin doymus buxar təzvigi yüksək olduğundan onların sintezi maili sobada ikizonalı rejimdə aparılmışdır. Sintez olunmuş birləşmələrin fərdiliyi DTA və RFA üsulları ilə yoxlanılmışdır. İlkin binar və üçlü birləşmələrdən istifadə etməklə isə tədqiq olunan hər üç sistemin xəlitələrinin sintezi aparılmışdır. Nümunələr üçlü sistemlərin müxtəlif kəsikləri üzrə 5-10 mol% tərkibdən bir və hər biri 1 qram olmaqla hazırlanmışdır. Sintez üçün stexiometrik nisbətdə götürülmüş ilkin binar birləşmələr kvars ampullara doldurularaq vakuumlaşdırılmış, ağzı əridilərək bağlandıqdan sonra bir zonalı sobada nümunənin tərkibindən asılı olaraq 950-1150°C temperatur aralığında sintez edilmişdir. Ag₈₋ SiX₆-Ag₈GeX₆ (X-S, Se, Te) sistemləri üçün hər tərkibdən iki nümunə hazırlanmış və onların bir seriyası ərimə temperaturundan yuxarıda maye halda 3-4 saat saxlandıqdan sonra buzlu suda tavlandırılmış, ikinci seriya isə sobanı cərəyan mənbəyindən ayırmaqla tədricən soyudulmuşdur. Birləşmə və nümunələrin konkret sintez şəraitləri dissertasiyada verilmişdir.

Nümunələri termodinamik tarazlıq halına çatdırmaq üçün onlar solidus xəttindən ~ 30-50°C aşağıda tərkibdən aslı olaraq 4-12 həftə termiki emal olunmuşdur.

Üçüncü fəsildə Ag₂S-Ag₈SiS₆-Ag₈GeS₆, Ag₂Se-Ag₈SiSe₆-Ag₈-GeSe₆, Ag₂Te-Ag₈SiTe₆-Ag₈GeTe₆ sistemlərində faza tarazlıqlarının tədqiqinin nəticələri verilir.

Ag₂S-Ag₈SiS₆-Ag₈GeS₆ sistemində faza tarazlıqları. Bu sistem üzrə faza tarazlıqlarının tam mənzərəsini müəyyən etmək üçün bir sıra daxili kəsiklər üzrə aldığımız nəticələr və kənar kvazibinar sistemlərə aid ədəbiyyat məlumatları birgə işlənmişdir. Bu tədqiqatların nəticələri [1, 4, 5, 10] işlərində çap edilmişdir.

Ag₈SiS₆-Ag₈GeS₆ kvazibinar kəsiyi. Şəkil 1-də Ag₈SiS₆-Ag₈-GeS₆ sisteminin termiki emal olunmuş ərintilərinin toz difraktoqramları göstərilmişdir.



(otaq temperaturu) [4, 5]

Göründüyü kimi, bütün aralıq ərintilər başlanğıc birləşmələrlə keyfiyyətcə eyni difraksiya mənzərəsinə malikdir. Bu, $Ag_8SiS_6 - Ag_8$. GeS₆ sistemində ilkin birləşmələrin otaq temperaturlu modifikasiyaları arasında bütün qatılıq diapazonunda fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəlməsini göstərir. Si \rightarrow Ge əvəzlənməsi ilə difraksiya xətlərinin kiçik bucaqlara doğru cüzi yerdəyişməsi müşahidə olunur. Bu, germaniumun ion radiusunun silisiumla müqayisədə daha böyük olması ilə əlaqədardır.



Şəkil 2. Ag₈SiS₆ – Ag₈GeS₆ ərintilərinin toz difraksiya mənzərələri (900 K-dən tavlandırılmış) [4]

Şəkil 2-də $Ag_8SiS_6 - Ag_8GeS_6$ sisteminin 900 K-dən tavlandırılmış bir sıra ərintilərinin toz difraksiya mənzərələri göstərilmişdir. RFA mənzərələrinin analizi göstərir ki, kubik quruluşa malik modifikasiyaları arasında da bütün qatılıq diapazonunda fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gəlir.

İlkin birləşmələrin və onlar əsasında hazırlanan xəlitələrin termiki effektləri və TOPAS 3.0 kompüter proqramı vasitəsilə hesablanmış kristal qəfəs parametrləri Cədvəl 1-də verilmişdir. Ag₈GeS₆ və Ag₈SiS₆ birləşmələrinin otaq temperaturlu modifikasiyaları ortorombik (*F. qr.*- Pna2₁), yuxarı temperaturlu modikasiyaları isə kubik (*F*-43m) kristal qəfəs tiplərinə malikdirlər.

Kristal qəfəs parametrlərinin hər iki modifikasiyalar üçün qatılıqdan asılılıq qrafikləri qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, bərk məhlulların hər iki modifikasiyasının qəfəs parametrləri Ge əvəzlənməsi ilə xətti artır. Bu asılılıq Veqard qaydasına tabedir.

Tərkib, mol%	Termiki effektlər, K	Qəfəs parametrləri 298 K; Å			Qəfəs parametrləri 900 K ; Å
Ag8GeS6		а	b	С	а
0	512;1231	15.0264(2)	7.4384(3)	10.5311(7)	10.6225(2)
(Ag ₈ SiS ₆)					
10	510;1229	15.0524(6)	7.4439(3)	10.5411(3)	10.6348(3)
20	506;1227	15.0751(7)	7.4412(2)	10.5429(3)	10.6436(5)
40	503;1225- 1228	15.0926(1)	7.4523(7)	10.5562(9)	10.6552(9)
60	499;1223	15.0962(3)	7.4601(9)	10.5626(7)	10.6785(2)
80	497;1121	15.1265(5)	7.4694(3)	10.5774(6)	10.6935(4)
90	494;1219	15.1345(6)	7.4705(6)	10.5823(2)	10.7026(5)
100	491;1218	15.1442(8)	7.4713(5)	10.5912(4)	10.7124(7)

AgsSiS6 – AgsGeS6 sistemi üçün DTA və RFA nəticələri [4]

Cadval 1

DTA və RFA nəticələri əsasında Ag₈SiS₆-Ag₈GeS₆ sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur. Şəkil 3-dən göründüyü kimi sistemin həm aşağı (γ -faza) həm də yuxarı temperaturlu modifikasiyaları (δ -faza) arasında fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gəlir. Xüsusi diqqət çəkən məqam odur ki, ilkin birləşmələrin ərimə temperaturlarının(1231 və 1218K) və polimorf çevrilmə temperaturlarının (512 və 491 K) birbirinə çox yaxın olmasına baxmayaraq, həm likvidus və solidus, həm də $\delta \leftrightarrow \gamma$ faza keçidi əyriləri üzərində ekstremum nöqtələri müşahidə edilmir. Bu, üçlü birləşmələrin qarışması ilə əmələ gələn həm maye məhlulun, həm də δ və γ -fazaların kvaziideal kimi xarakterizə etməyə əsas verir.



Ag₂S–Ag₈GeS₆–Ag₈SiS₆ gatılıq ücbucağının daxilində bir sıra tarazlıq ərintilərinin RFA nəticələrinə və sərhəd kvazi-binar sistemlərin faza diagramlarına əsaslanaraq bu sistemin 300 K-də bərk faza tarazlıqlarının diaqramı qurulmuşdur (Şək. 4). Ag₈GeS₆-Ag₈SiS₆ yan sistemində y-fazanın əmələgəlməsi və qatılıq üçbucağında başqa fazaların olmaması ikifazalı $\alpha + \gamma$ sahəsinin əmələ gəlməsinə səbəb olur (burada α' asağı temperaturlu Ag₂S əsasında əmələgələn bərk məhluldur). α' və γ -fazalar arasında konnod xəttləri əmələ gəlir. Ag₂S–Ag₈₋ GeS₆–Ag₈SiS₆ sisteminin otaq temperaturlu ərintilərinin faza tərkibi RFA ilə müəyyən edilmişdir. Şəkil 4-də tədqiq olunan şaquli kəsiklər və ərintilərin tərkibi göstərilmişdir. Misal ücün Şəkil 4-də göstərilən 1 və 2 xəlitələrinin difraksiya mənzərələri və faza tərkibləri Şəkil 5-də göstərilmişdir. Göründüyü kimi, hər iki xəlitənin difraksiya mənzərələri Ag₂S-in aşağı temperatur modifikasiyasının və γ-fazasının difraksiya xətlərinin cəmindən ibarətdir. Sistemdə α' və γ -fazaların əsasında həllolma sahələri də ~1-2 mol%-ə qədərdir.



Şəkil 4. Ag₂S–Ag₈GeS₆–Ag₈SiS₆ sisteminin 300K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı. Nöqtələrlə tədqiq olunan nümunələrin tərkibləri göstərilmişdir [10]



Şəkil 5. Ag₂S-Ag₈SiS₆ – Ag₈GeS₆ ərintilərinin toz dikraktoqramları: (a)-xəlitə #1, (b)-xəlitə #2 (300 K, bax şək.4) [10]

Likvidus səthinin proyeksiyası. Şəkil 6-da $Ag_2S-Ag_8GeS_6-Ag_8SiS_6$ sisteminin likvudus səthinin qatılıq üçbucağına proyeksiyası verilmişdir. Şəkildən görünür ki, bu kvaziüçlü sistem Ag-Si-Ge-S dördkomponentli sisteminin müstəqil altsistemidir. Bu sistemin likvidus səthinin proyeksiyası iki sahədən ibarətdir. Bunlardan biri Ag_2S birləşməsinin yüksək temperaturlu modifikasiyası əsasında α bərk məhlulların, ikinci sahəsi isə δ bərk məhlulların ilkin kristallaşmasına uyğun gəlir. Bu sahələr bir-biriləri ilə e₁e₂ monovariant evtektik əyrisi ilə sərhədlənir. Bu əyri üzərində 1085 – 1080 K temperatur intervalında (1) reaksiyası üzrə tarazlıq mövcud olur.

$$L \leftrightarrow \alpha + \delta$$
 (1)

Qatılıq üçbucağında və həmçinin müxtəlif politermik kəsiklər üzrə də qatılıqlar elə ifadə olunmuşdur ki, bütün tərkiblər üzrə atomların (molların) sayı bərabər olsun. Bu isə öz növbəsində politermik kəsiklər ilə T-x-y diaqramlarının müqayisəsini asanlaşdırır.



Şəkil 6. Ag₂S–Ag₈GeS₆–Ag₈SiS₆ sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlkin kristallaşma sahələri: 1-δ, 2-α. Qırıq xətlər tədqiq olunan daxili kəsiklərdir [10]

Faza diaqramının bəzi politermik kəsikləri. Ag₂S–Ag₈GeS₆–Ag₈SiS₆ sistemi iki daxili politermik kəsik üzrə tədqiq edilmiş və bunun sayəsində kristallaşma prosesi daha əyani təsvir olunmuş və izlənmişdir.



Şəkil 7. Ag₂S-[A] və Ag₈SiS₆-[B] politermik kəsikləri [10]

Ag2S-[A] kəsiyi. ([A] – Ag $_8Si_{0.5}Ge_{0.5}Se_6$ bərk məhlulu). Bu kə-

sik üzrə likvidus iki qoldan ibarətdir (şək.7). 0-78 mol% Ag₂S tərkib sahəsində maye fazadan ilkin olaraq δ faza, 78-100 mol% Ag₂S tərkib sahəsində isə α faza kristallaşır. Likvidusdan aşağıda kristallaşma (1) evtektik reaksiyası üzrə davam edir. Ag₂S–Ag₈SiS₆ və Ag₂S–Ag₈GeS₆ yan tərəflərdə e₁ və e₂ evtektik tarazlıqlarının temperaturları çox az fərqləndiyindən (şəkil 6) bu monovariant evtektik tarazlığın temperatur intervalı çox kiçikdir (2-3°). Ona görə şəkil 7-də L+ α + δ üçfazalı sahəsi punktirlə sərhədləndirilmişdir. 503-510K intervalında termiki effektlər $\delta \leftrightarrow \alpha$ + γ monovariant tarazlığına uyğundur.

Ag₂S-in yuxarı temperaturlu modifikasiyası əasasında 5%-dən çox olmayan həllolma mövcuddur. 510K-dəki horizontal xətt $\delta \leftrightarrow \gamma$ monovariant tarazlığına, 443K-dəki horizontal xətt isə α ' bərk məhlullarının polimorf çevrilməsinə uyğun gəlir.

Ag₈SiS₆-[B] kəsiyi. ([B]-5Ag₂S-Ag₈GeS₆ sistemində 50%mol Ag₈GeS₆ tərkibli xəlitə). Bu kəsik bütünlüklə δ -fazanın ilkin kristallaşma sahəsində yerləşir (şək. 7) və maye fazadan ilkin olaraq δ -bərk məhlulları kristallaşır. Sonra kristallaşma (1) monovariant evtektik reaksiyası üzrə davam edir və α + δ ikifazalı xəlitələrinin əmələgəlməsilə başa çatır. Daha sonra $\delta \leftrightarrow \alpha$ + γ monovariant evtektoid reaksiyası (512-491) və Ag₂S birləşməsinin polimorf çevrilməsi (443K) baş verir.

Ag2Se-Ag8SiSe6-Ag8GeSe6 sistemində faza tarazlıqları.

Bu altsistemə aid olan Ag₂Se-Ag₈SiSe₆ və Ag₂Se-Ag₈GeSe₆ sərhəd sistemlərin ikisi də kvazibinardır və evtektik tipə aiddirlər. Bu altsistemin üçüncü kənar sistemi olan Ag₈SiSe₆-Ag₈GeSe₆ kəsiyinin faza diaqramı bizim tərəfimizdən qurulmuş və kvazibinar olduğu müəyyən olunmuşdur. Ag₂Se-Ag₈SiSe₆-Ag₈GeSe₆ sisteminin tədqiqi zamanı əldə edilmiş nəticələr [2, 7, 9] işlərində çap edilmişdir.

AgsSiSe6-AgsGeSe6 kvazibinar kəsiyi. DTA və RFA nəticələrinə əsasən Ag₈SiSe₆-Ag₈GeSe₆ sisteminin faza diaqramı qurulmuşdur (şək. 8).



Səkil 8. Ag₈SiSe₆-Ag₈GeSe₆ sisteminin faza diagramı və HT (yuxarı temperaturlu) -Ag₈Si_{1-x}GexSe₆ bərk məhlullarının kristal qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılığı [7, 9]

Göründüyü kimi, bu sistemdə ilkin birləşmələrin yüksəktemperaturlu modifikasiyaları arasında fasiləsiz bərk məhlul sırası (δ -faza) mövcuddur. Ag₈SiSe₆ birləşməsinin aşağı temperaturlu (β) və orta temperaturlu (γ) modifikasiyaları əsasında, həmçinin Ag₈GeSe₆ birləşməsinin aşağı temperaturlu modifikasiyası (ϵ) əsasında məhdud bərk məhlul sahələri əmələ gəlir.

Şəkil 9-da termiki emaldan keçirilmiş nümunələrin toz diffraktoqramları verilir. Göründüyü kimi 90 və 80 mol% Ag₈GeSe₆ tərkibli nümunələrin difraksiya mənzərələri təmiz RT-Ag₈GeSe₆ (otaq temperaturlu modifikasiya) ilə keyfiyyətcə eynidir, 20-70 mol% Ag₈-GeSe₆ tərkib intervalına aid nümunələrin difraktoqramları isə ilkin birləşmələrin kubik quruluşlu HT-modifikasiyaları (yuxarı temperaturlu modifikasiya) ilə analojidir. Nəhayət, 10 mol% Ag₈GeSe₆ tərkibli nü-



munə İT-Ag₈SiSe₆ (orta temperaturlu modifikasiya) ilə eyni difraksiya mənzərəsinə malikdir. Bu nəticələr faza diaqramını təsdiq edir.

Şəkil 9. Ag₈SiSe₆-Ag₈GeSe₆ sisteminin xəlitələrinin ovuntu rentgenoqramları(otaq temperaturu) [7, 9]

900 K-dən tavlandırılmış nümunələrinin RFA nəticələrinin analizi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, ilkin birləşmələrin və bütün aralıq nümunələrin difraktoqramları keyfiyyətcə eyni olub, kubik sinqoniya üçün xarakterik difraksiya mənzərəsinə malikdir. Bu, sistemdə fasiləsiz δ -bərk məhlulların əmələ gəlməsini təsdiq edir.

Ag₂Se–Ag₈GeSe₆–Ag₈SiSe₆ sisteminin bərkfaza tarazlıqları. Şəkil 10-da Ag₈GeSe₆–Ag₈SiSe₆ sistemində əmələ gələn bərk məhlullar RT-Ag₂Se (α-faza) ilə və bir-biri ilə konnod əlaqəsindədir. Sərhəd konnod xətləri sistemi 10 heterogen sahəyə bölür. Onların 7-si iki fazalı, üçü isə üç fazalı sahələrdir.



Şəkil 10. Ag₂Se–Ag₈GeSe₆–Ag₈SiSe₆ sisteminin 300 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı. Nöqtələrlə tədqiq olunan nümunələrin tərkibləri göstərilmişdir [9]

Qeyd edilən faza sahələri RFA üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Belə ki, şəkil 10-da seçilmiş nümunələrin toz difraktoqramları şəkil 11-də verilir. Bu RFA nəticələrinin analizindən görünür ki, #1 nümunəsinin rentgen mənzərəsi α faza ilə γ fazanın, #2 və #3 nümunələrinin rengten mənzərəsi α faza ilə δ fazanın və #4 nümunəsinin rentgen mənzərəsi isə α faza ilə ε fazanın difraksiya xətlərinin cəmindən ibarətdir. Bu isə şəkil 10-da 300 K temperaturda verilmiş bərkfaza tarazlığını təsdiq edir.

Bu sistemin likvidus səthinin proyeksiyası iki sahədən ibarətdir (şək. 12). Bunlardan biri Ag₂Se birləşməsinin yüksək temperaturlu modifikasiyası əsasında α' bərk məhlulun, ikincisi isə δ bərk məhlulunun ilkin kristallaşmasına uyğun gəlir. Bu sahələr bir-biriləri ilə monovariant evtektik tarazlığı əks etdirən e₁e₂ əyrisi ilə sərhədlənir.



Şəkil 11. Ag₂Se-Ag₈SiSe₆ – Ag₈GeSe₆ qatılıq üçbucağında (a) - #1, (b) -#2, (c) -#3 və (d) -#4 nümunələrinin RFA mənzərələri (bax şək.10) [9]



Şəkil 12. Ag₂Se–Ag₈GeSe₆–Ag₈SiSe₆ sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası və öyrənilmiş politermik kəsikləri. İlkin kristallaşma sahəsi: 1-α', 2 -δ. Qırıq xətlər tədqiq olunan şaquli kəsikləri göstərir [9]

Ag2Te-Ag8SiTe6-Ag8GeTe6 sistemində faza tarazlıqları.

Bu altsistemin $Ag_2Te-Ag_8SiTe_6$ kənar sərhəd sistemi kvazibinar olub evtektik tipli hal diaqramına aiddir. $Ag_2Te-Ag_8GeTe_6$ sərhəd sistemi isə peritektik tiplidir. $Ag_8SiTe_6 - Ag_8GeTe_6$ sərhəd sistemi isə bizim tərəfimizdən öyrənilmiş və kvazibinar olduğu müəyyən olunmuşdur. Bu tədqiqatların nəticələri [3, 6] işlərində çap edilmişdir.

Ag₈SiTe₆-Ag₈GeTe₆ sistemi.

Ag₈GeTe₆ birləşməsinin ərimə xarakterinin bəzi ədəbiyyatlarda konqruent, bəzi ədəbiyyatlarda isə inkonqruent olduğu göstərilmişdir. Ag₈GeTe₆ birləşməsi bizim tərəfimizdən sintez edilmiş və aparılmış DTA analizi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmə inkonqruent əriyir.



Şəkil 13. Ag₈SiTe₆–Ag₈GeTe₆ sisteminin faza diaqramı (a) və qəfəs parametrinin (b) tərkibdən asılılıq qrafiki [3, 6]

İlkin birləşmələrin və bərk məhlulların ovuntu rentgenoqramlarından TOPAZ 3.0 kompüter proqramı əsasında kristal qəfəs parametrləri hesablanmış və müəyyən edilmişdir ki, bərk məhlullarda qəfəs parametrləri tərkibdən asılı olaraq xətti dəyişir(şəkil 13b).

Ag₈SiTe₆ – Ag₈GeTe₆ sistemində fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəlməsi DTA və RFA nəticələri ilə də təsdiq edilmişdir (şəkil 13a). Ag₈GeTe₆ birləşməsinin inkonqruent əriməsi səbəbindən >90% mol Ag₈GeTe₆ tərkib sahəsində mayedən əvvəlcə Ag₂Te əsasında αfaza kristallaşır. Kristallaşma prosesi δ-fazanın əmələ gəlməsi ilə başa çatır. Bu sahədə heç bir istilik effekti müşahidə olunmadığı üçün diaqramın müvafiq hissəsi nəzəri olaraq qurulmuş və bu səbəbdən qırıq xəttlərlə işarələnmişdir.

Alınmış ilkin birlşmələrin müxtəlif nisbətdə qarışıqlarının vakuumlaşdırılmış kvars ampulalarda əridilməsi ilə Ag₂Te–Ag₈GeTe₆–Ag₈SiTe₆ sisteminin xəlitələri hazırlanmışdır. Nümunələri tarazlıq halına gətirmək üçün onlar 900 K-də uzun müddət (500 saat) termiki emal edilmişlər.

Ag2Te-Ag8GeTe6-Ag8SiTe6 sisteminin bərk faza tarazlıqları. Ag8GeTe6-Ag8SiTe6 yan sistemində δ -fazanın əmələgəlməsi və qatılıq üçbucağında başqa fazaların olmaması ikifazalı RT(Ag2Te)+ δ sahəsinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Ag2Te-Ag8GeTe6-Ag8SiTe6 sisteminin otaq temperaturlu ərintilərinin faza tərkibi RFA ilə müəyyən edilmişdir.

Likvidus səthinin proyeksiyası. Bu sistemin likvidus səthinin proyeksiyası üç sahədən ibarətdir. Bunlardan biri Ag₂Te birləşməsinin yüksək temperaturlu modifikasiyası əsasında α bərk məhlulun, ikincisi α' bərk məhlulun və üçüncü sahəsi isə δ bərk məhlulunun ilkin kristallaşmasına uyğun gəlir (şək. 14b). Bu sahələr bir-biriləri ilə eK₂ monovariant evtektik əyrisi və K₂P monovariant peritektik əyrisi ilə sərhədlənir. K₁P* əyrisi qırıq xətlərlə göstərilmişdir. K₂ nöqtəsi monovariant evtektik tarazlığın monovariant peritektik tarazlığa keçidini göstərir. Şəkil 14b-də tədqiq olunan politermik kəsiklər qırıq xətlərlə göstərilmişdir. 5Ag₂Te–[A] və Ag₈SiTe₆–[B] kəsikləri (burada [A]– Ag₈Si_{0.5}Ge_{0.5}Te₆ bərk məhlulu; [B]–Ag₂Te 0.2Ag₈GeTe₆ bölməsində 50 mol% Ag₂Te ilə ikifazalı ərinti) fazaların kristallaşma ardıcıllığını və sistemin monovariant xəttinin eK₂ və likvidus səthinin dəqiq mövqeyini müəyyən etmək üçün tədqiq edilmişdir.



Şəkil 14. Ag₂Te–Ag₈GeTe₆–Ag₈SiTe₆ sisteminin 300 K temperaturda bərkfaza tarazlıqları diaqramı (a) və likvidus səthinin proyeksiyası (b). İlkin kristallaşma sahələri: 1-RT-Ag₂Te, 2-ð. Qırıq xətlər tədqiq olunan daxili kəsikləri göstərir [6]

Dördüncü fəsil EHQ üsulu ilə Ag₈SiSe₆, Ag₈SiTe₆ birləşmələrində gümüşün parsial molyar və həmin birləşmələrin standart inteqral termodinamik funksiyalarının tədqiqinə və Ag₈GeSe₆ birləşməsinin ion keçiriciliyinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. Bu tədqiqatların nəticələri [8, 11] işində çap edilmişdir.

Ag₈BX₆ formuluna malik arqirodit sinifi birləşmələrindən bəzilərinin termodinamik xassələrinin hesablanması.

Gümüş-silisium selenidin (telluridin) termodinamik tədqiqi üçün aşağıda verilən tip qatılıq dövrəsi tərtib edilmişdir.

(-) Ag (bərk) | bəkt elektrolit, Ag⁺ | (Ag xəlitədə) (bərk) (+)

EHQ ölçmələri üçün qatılıq dövrəsində sol elektrod olaraq gümüş metalını, sağ elektrod isə Ag-Si-Se(Te) sisteminin Ag₈SiSe₆-SiSe₂-Se (Ag₈SiTe₆-Si₂Te₃-Te) tərkib sahəsindən ərintilər seçilmişdir (şəkil 15). Şəkil 15-də 1, 2, 3 və 4 rəqəmləri ilə işarələnmiş xəlitələrin identifikasiyası üçün RFA analizləri aparılmışdır. 1 və 2 rəqəmi ilə işarələnmiş xəlitənin difraksiya mənzərəsində Ag₈SiSe₆, SiSe₂ və sərbəst selenin difraksiya xətləri müşahidə olunur. 3 və 4 nömrəli xəlitənin difraksiya mənzərəsi isə Ag₈SiTe₆, Si₂Te₃ və sərbəst tellurun dikraksiya xətlərinin cəmindən ibarətdir.

Ölçmələr zamanı müəyyən edilmişdir ki, EHQ qiymətləri temperaturdan aslı olaraq xətti dəyişir. Nəticələr həmçinin göstərir ki, EHQ qiymətləri heterogen sahələrin daxilində sabit olub, bu sahələrin sərhədlərində sıçrayışla dəyişir.

EHQ-temperatur aslılığının xətti olması nəticələrin kompüter proqramında ən kiçik kvadratlar üsulu ilə işlənməsinə imkan yaradır. Nəticədə aşağıdakı tipli xətti tənliklər alınmışdır:

$$E = a + bT \pm 2 \cdot \left[(S_E^2/n) + S_b^2 (T_i - \overline{T})^2 \right]^{1/2}$$
(2)

burada n – E və T qiymətləri cütlərinin sayı; S_E – ayrı-ayrı EHQ ölçmələrinin, S_b – isə b sabitinin dispersiyası; \overline{T} – orta temperaturdur.

Ag-Si-Se(Te) sistemləri üçün alınmış (2) tipli xətti tənliklər (cədv. 2) əsasında və aşağıda verilmiş termodinamik ifadələrdən istifadə etməklə gümüşün 300 K-də nisbi parsial molyar funksiyaları hesablanmışdır (cədv. 3):

$$\Delta \overline{G}_{Ag} = -zFE \tag{3}$$

$$\Delta \overline{H}_{Ag} = -z \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P} \right] = -z Fa$$
(4)

$$\Delta \bar{S}_{Ag} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P} = zFb$$
(5)

burada z - mütəhərrik komponentin kationunun yükü; F – Faradey sabiti; a və b isə (2) tənliyinin sabitləridir.



Şəkil 15. Ag-Si-Se sisteminin Ag₈SiSe₆-SiSe₂-Se tərkib sahəsi üzrə 300K-də bərk faza tarazlıqları diaqramı (*a*). Ag-Si-Te sisteminin Ag₈SiTe₆+Si₂Te₃+Te tərkib sahəsi üzrə 300K-də bərk faza tarazlıqları diaqramı (*b*) [8]

gatılıq dövrələrinin EHO-nin temperaturdan (1)tipli asılılıqları qrafiki qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Ag₈SiTe₆ + Si₂Te₃ + Te faza sahəsinə aid elektrod xəlitələr ücün bu asılılıq ölcmələrin bütün temperatur intervalında xəttidir. Ag₈SiSe₆ + GeSe₂ + Se faza sahəsinin nümunələri üçünsə xətti asılılıq 360-450K temperatur intervalında müşahidə olunmuşdur. 300-355 K temperatur intervalında EHO qiymətlərinin təkrarlanması cox asağı olmuşdur. Bu onunla izah oluna bilər ki, Ag8SiSe6 birləşməsi həmin temperatur intervalında 2 polimorf faza keçidinə məruz qalır bunlar müvafiq olaraq 315 və 354 K-dədir. Mümkündür ki, bu kecidlərdə kinetik tormozlanma ola bilər və ölçmələr zamanı nümunələr tarazlıq halına gələ bilmir. 360 K və daha yüksək temperaturlarda isə Ag₈SiSe₆ birləşməsi yüksəktemperaturlu kubik modifikasiya halındadır və ölçmələr tarazlığı düzgün əks etdirir.

Ag-Si-Se(Te) sistemlərinin bərkfaza tarazlıqları diaqramlarının fraqmentlərindən (şək.15) göründüyü kimi, qatılıq üçbucaqlarının Ag küncündən çıxan və Ag₈SiSe₆ və Ag₈SiTe₆ birləşmələrinin stexiometrik tərkiblərindən keçən şüa xətləri, müvafiq olaraq, $Ag_8SiSe_6 + SiSe_2 + Se$ və $Ag_8SiTe_6 + Si_2Te_3 + Te$ üçfazalı sahələrinə daxil olur. Yəni, faza diaqramları göstərir ki, tarazlıq şəraitində (xəyalən) Ag_8SiSe_6 birləşməsindən Ag "çıxarılması" SiSe₂ və elementar Se alınmasına gətirib çıxarardı. Eynilə də Ag_8SiTe_6 -dan Ag "çıxarıldıqda" Si₂Te₃ + Te qarışığı alınardı. Ona görə də bu birləşmələr üçün (1) tipli dövrələrdə "baş verən" potensialəmələgətirici reaksiyalar aşağıdakı şəkildə yazıla bilər.

 $8Ag + SiSe_2 + 4Se = Ag_8SiSe_6 (6)$

 $8Ag + 0.5Si_2Te_3 + 4.5Te = Ag_8SiTe_6$ (7)

Müvafiq xəlitələrdə gümüşün parsial molyar kəmiyyətləri bu reaksiyaların termodinamik funksiyalarıdır. Ona görə də üçlü birləşmələrin molyar əmələgəlmə termodinamik funksiyaları ($\Delta Z \equiv \Delta G, \Delta$ H) aşağıdakı tənliklər üzrə hesablanır:

 $\Delta_{\rm f} Z^{\rm o}({\rm Ag}_8 {\rm SiSe}_6) = 8\Delta \bar{z}_{\rm Ag} + \Delta_{\rm f} Z^{\rm o}({\rm SiSe}_2) \tag{8}$

$$\Delta_{\rm f} Z^{\rm o}({\rm Ag}_8 {\rm SiTe}_6) = 8\Delta \bar{z}_{\rm Ag} + 0.5\Delta_{\rm f} Z^{\rm o}({\rm Si}_2 {\rm Te}_3) \tag{9}$$

Mütləq entropiyaları isə

$$S^{o}(Ag_{8}SiSe_{6}) = 8[\overline{\Delta s}_{Ag} + S^{o}(Ag)] + S^{o}(SiSe_{2}) + 4S^{o}(Se)$$
(10)

 $S^{\circ}(Ag_8SiTe_6) = 8[\overline{\Delta s}_{Ag} + S^{\circ}(Ag)] + 0.5S^{\circ}(Si_2Te_3) + 4.5S^{\circ}(Te)$ (11) ifadələri əsasında hesablana bilər.

Cədvəl 2

Ag-Si-Se(Te) sistemlərinin bəzi faza sahələrində (1) tipli qatılıq dövrələrinin EHQ-nin temperaturdan asılılıq tənlikləri [8]

Faza sahəsi	E, $mV = a+bt\pm tS_E(T)$
$\beta - Ag_8 SiSe_6 + SiSe_2 + Se$	$249,14+0,0917T\pm 2\left[\frac{2,2}{30}+1,1\cdot10^{-4}(T-404,9)^{2}\right]^{\frac{1}{2}}$
$Ag_8SiTe_6 + Si_2Te_3 + Te$	$\left[247,58+0,0380\mathrm{T}\pm2\left[\frac{1,9}{30}+3,1\cdot10^{-5}(T-374,0)^{2}\right]^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$

Cadval 3

Ag-Si-Se(Te) sistemlərinin xəlitələrində gümüşün parsial termodinamik funksiyaları (T=298,15K) [8]

Faza sahasi	- $\Delta \bar{G}_{ m Ag}$	$-\Delta \overline{H}_{Ag}$	$\Delta \bar{S}$ I molti K^{-1}	
I aza sanəsi	kJ⋅mo	$-\Delta \mathbf{J}_{Ag}, \mathbf{J} \cdot \mathbf{IIIOI} \cdot \mathbf{K}$		
β -Ag ₈ SiSe ₆ + SiSe ₂ + Se	26,68±0,11	24,04±0,40	8,85±0,98	
$Ag_8SiTe_6 + Si_2Te_3 + Te$	24,98±0,05	23,89±0,20	3,67±0,53	

(8) - (11) tənlikləri üzrə hesablamaların nəticələri cədvəl 4-də verilmişdir. Xətalar səhvlərin tapılması üsulu ilə tapılmışdır.

Cədvəl 4 SiSe2, Si2Te3, β-Ag8SiSe6 və Ag8SiTe6 birləşmələrinin inteqral termodinamik funksiyaları [8]

Birləşmə	$-\Delta_{\rm f}G^{ m o}$	$-\Delta_{\mathrm{f}}\mathrm{H}^{\mathrm{o}}$	$\Delta_{\mathrm{f}} \mathbf{S}^{\mathrm{o}}$	S°			
	kJ	$\cdot \text{mol}^{-1}$	kJ⋅mol ⁻¹ ⋅K ⁻¹				
SiSe ₂	175,3±3,5 ⁵	$177,6\pm3,2^{5}$	-	$95,2\pm 2.0^{6}$			
Si ₂ Te ₃	$70,9\pm10^{6}$	$76,6\pm10^{7}$	-	$167,0\pm 3,0^{6}$			
β-Ag ₈ SiSe ₆	388,7±4,4	369,9±6,4	63,1±9,8	675±12			
Ag ₈ SiTe ₆	235,3±5,4	229,4±6,6	19,8±9,2	676±11			

Ag8GeSe6 birləşməsinin ion keçiriciliyinin tədqiqi.

 $A_8B^{IV}X_6$ (A–Ag, Cu; B^{IV} –Si, Ge, Sn; X–S, Se, Te) ümumi formuluna malik arqirodit ailəsi birləşmələrinin bir sıra önəmli funksional xassələri ilə bağlı dissertasiya işində ətraflı məlumat verilmişdir. Bu funksional xassələr içərisində ən çox maraq doğuranlardan biri də ion keçiriciliyidir. Mis və gümüşün xalkogenidlər ilə yaratdığı binar birləşmələrin ion keçiriciliyi ilə bağlı bir çox məqalələrdə ətraflı məlumat verilmişdir. Mis və gümüş kationlarının mobilliyi sayəsində yaranan bu keçiricilik növünun arqirodit ailəsi birləşmələrində də mövcud olması gözlənilir.

Ag₈GeSe₆ birləşməsinin fiziki parametrlərinin dəqiq ölçülməsi üçün bu birləşmənin təmizlik dərəcəsinin yüksək olması şərtdir. Bu səbəbdən ilk öncə Ag₈GeSe₆ birləşməsi sintez olunmuş, DTA və RFA üsulları ilə identifikasiya edilmiş daha sonra isə fiziki ölçmələr üçün qranullar şəklində hazırlanmışdır. Bu tədqiqat işləri üzrə əldə olunmuş nəticələr [11] işində çap edilmişdir.

Ag₈GeSe₆ birləşməsinin keçiriciliyinin temperaturdan asılılı-

⁵ Olin, A. Chemical thermodynamics of selenium / B. Noläng, L. Öhman, E. Rosén [et al.]. – France: -2005. -851p.

⁶ Kubaschewski, O. Materials Thermochemistry / C.B. Alcock, P.J. Spenser - Oxford: Pergamon press, -1993. -363s.

⁷ Exsteen, G. Thermodynamic study of silicon sesquitelluride using a mass spectrometer, J. Phys. Chem / J. Drowart, A. Vander Auwera-Maheu, R. Callaerts // Journal Physics and Chemistry, -1967. V.71, №.12, -p. 4130-4131.

ğı. Səkil 16-da Ag₈GeSe₆ birləsməsinin keciricilivinin temperaturdan asılılıqları göstərilmişdir. Səkil 16-dan göründüyü kimi, temperaturun 250 K-dən 320 K-ə qədər artması ilə keciriciliyin ($\sigma(T)$) qiymətləri cüzi dəvisir. $\sigma(T)$ dəvərlərində kəskin artım 320 K-dən vuxarı temperaturda müsahidə edilir və 325 K temperaturda maksimuma catır. Bu halda 250–320 K temperatur intervalında aktivləsmə enerjisinin asağı olması (0,09 eV) yük daşıyıcılarının aktivləsdirilməsinin istilik xarakterini göstərir. T > 320 K temperatur intervalında keçiriciliyin artması ilə əlaqədar olaraq aktivləsmə eneriisi daha yüksək qiymətlər alır (0.14 eV). Keciriciliyin maksimum dəvəri T = 325 K-də müsahidə olunur və ölçmə sahəsinin tezliyi 10⁶ Hz-ə bərabərdir. Temperaturun artması zamanı aktivləsmə enerjisinin artmasının səbəbi, nümunənin ümumi keçiriciliyinə ion keçiriciliyinin verdiyi töhfənin kəskin artması ilə əlaqədardır. Temperaturun daha da artması ilə keciriciliyin azalması müsahidə olunur ki, bu da kristalın səthində baş verən həcmyük gütbləsməsi ilə əlaqədardır.



Şəkil 16. Ag₈GeSe₆ kristalının keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı [11]

AgsGeSe6 kristallarının elektrik keçiriciliyinin zamandan asılılığı. İon keçirici kristallarda yük ötürülməsinin bir xüsusiyyəti, elektron ötürülməsi ilə müqayisədə ionların keçiriciliyə böyük töhfə verməsidir. Normal şəraitdə yüksək müqavimətli kristalların və yarımkeciricilərin ion keciriciliyi nümunənin ümumi keciriciliyinə elektron ötürülməsinin verdivi töhfədən 6-7 dəfə asağıdır. Müxtəlif temperaturlarda Ag₈GeSe₆ nümunələrinin ümumi keciriciliyinə elektron və ion keciriciliklərinin nisbi töhfələrini müəvvən etmək ücün Vaqner polarizasiya metodundan istifadə edilmişdir. Yük ötürülməsinin garısıg elektron-ion xarakterli olduğu birləsmələrdə birbasa cərəvanda elektrik keciriciliyini ölcərkən keciriciliyin zamandan asılılığı müsahidə olunur. Proses nümunənin xarici təbəqəsində ikiqat elektrik təbəqəsinin əmələ gəlməsi ilə bağlıdır. Gümüs ionlarının keciricilikdə istirak etməsinin qarsısını almaq üçün gümüş bloklayıcı elektrodlardan istifadə olunmuşdur. Nəticədə isə mobil ionlar nümunə-elektrod səthində saxlanır və elektrik sahəsinin təsiri altında nümunənin həcmində konsentrasiya qradiyenti yaranır. Bu isə öz növbəsində sürüsmə axınına əks istigamətə vönəldilmis ionların diffuziya axını yaratmasına səbəb olur. Beləliklə, ionların sürüsmə və diffuziya axınları kompensasiya edildiyi üçün nümunədən bir cərəyan axır ki, bu da yükün yalnız elektronlarla ötürülməsi ilə bağlıdır.



Şəkil 17. AgsGeSe₆ birləşməsi üçün azalmış elektrik keçiriciliyinin J(t)/J₀ zamandan asılılığı. Ölçmələr gümüş elektrodlardan istifadə edərək 300 K (1 əyrisi) və 325 K (2 əyrisi) temperaturda aparılmışdır [11]

Şəkil 17-də Ag₈GeSe₆ şüşəsi əsasında elektrokimyəvi elementin keçiriciliyinin zamandan asılılığı göstərilir. İonların keçiricilikdə iştirak etməsinin qarşısını almaq üçün elektrod olaraq gümüş kontakt-

lar istifadə olunur. Həmin elektrodlar gümüş ionlarının keçməsinə maneə yaradır. Plitələrdə tədqiqatlar sabit elektik cərəyanı altında aparılmışdır. Şəkil 17-dən göründüyü kimi, sabit bir sahədə elektrik keçiriciliyinin zamandan asılılığı qeyri-xəttidir. Nəticədə, zamanın ilkin anında ölçmələr zamanı ionların və elektronların ümumi cərəyanı axır; stasionar vəziyyətdə yük ötürülməsi yalnız elektronlar tərəfindən həyata keçirilir (şək. 17, əyri 1). Bloklayıcı xarakter daşıyan gümüş kontaktdan istifadə edildiyi zaman isə Ag₈GeSe₆ həcmində yük qütblənməsi yarandığı üçün qarşılıqlı kompensasiya nəticəsində sabit sahədə zamanla elektrik cərəyanının azalması baş verir (şək. 17, əyri 2). Nəticədə isə elektron keçiriciliyi azalır və 325 K temperaturda stasionar vəziyyətdə nümunədən ~95% ion cərəyanı keçir.



Şəkil 18. Ag₈GeSe₆ birləşməsinin keçiriciliyinin tezlikdən asılılığı. Ölçmələr (1) - 250K, (2) - 300 K; (3) - 350 K temperaturda aparılmışdır [11]

Şəkil 18-də Ag₈GeSe₆ kristalının keçiriciliyinin tezlikdən asılılığı göstərilir. 10^2-10^6 Hz tezlik diapazonunda Ag₈GeSe₆ kristallarının 300 K-də keçiriciliyi $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ qanununa uyğun olaraq dəyişir. Əldə edilən nəticələr $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ qanununa uyğun olaraq keçiriciliyin baş verdiyi tezlik intervalını, yəni Fermi səviyyəsinin yaxınlığında lokallaşdırılmış vəziyyətlər vasitəsilə yüklərin

ötürülməsinin sıçrayışlı mexanizmini göstərir (Şəkil 18-də olan əlavə). Ədəbiyyat məlumatlarına əsasən, s-də azalma sıçrayışların çoxluğu ilə bağlıdır; s = 0.8-də, sıçrayışlar lokallaşdırılmış vəziyyət cütləri arasında baş verir. Məlum olduğu kimi, delokalizasiya olunmuş hal üzərində ötürücülük 10^{10} Hz-ə qədər tezlikdən asılı deyil.

NƏTİCƏLƏR

- Arqirodit ailəsi birləşmələrindən tərtib olunmuş Ag₈SiX₆-Ag₈GeX₆ (X-S, Se, Te) sistemlərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, sulfid və selenid sistemləri kvazibinar, tellurid sistemi isə qismən kvazibinardır. Hər üç sistemdə ilkin birləşmələrin yüksək yüksəktemperaturlu kubik modifikasiyaları arasında fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gəlir. Sulfid sistemində həm də ilkin birləşmələrin RT-modifikasiyarı bir-birində tam qarşılıqlı həll olur, selenid sistemində isə bərk məhlulların əmələ gəlməsi üçlü birləşmələrin polimorf çevrilmə temperaturlarının kəskin azalması və yüksəktemperaturlu kubik fazanın homogenlik sahəsinin otaq temperaturuna və daha aşağı temperaturlara qədər genişlənməsinə gətirib çıxarır.
- 2. Ag₂X-Ag₈SiX₆-Ag₈GeX₆ sistemlərində faza tarazlıqlarının tam mənzərələri əldə olunmuşdur. Hər üç sistemin likvidus səthlərinin qatılıq üçbucağı üzərinə proyeksiyaları, həmçinin qatılıq T-x-y faza diaqramlarının bəzi şaquli və üfiqi kəsikləri qurulmuş, fazaların ilkin kristallaşma və homogenlik sahələri, sistemlərdə yaranan nonvə monovariant tarazlıqların növləri və temperaturları təyin olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, sulfid və selenid sistemləri müvafiq qatılıq tetraedrlərinin kvaziüçlü kəsikləridir, tellurid sistemi isə Ag₈Ge-Te₆ birləşməsinin peritektik reaksiya üzrə parçalanmaqla əriməsi səbəbindən kvaziüçlü deyil, lakin subsolidusda stabildir.
- 3. Müəyyən edilmişdir ki, Ag₂X-Ag₈SiX₆-Ag₈GeX₆ sistemlərinin bərkfaza tarazlıqları diaqramlarında arqirodit birləşmələri əsasında bərk məhlullar qatılıq üçbucaqlarının Ag₈SiX₆-Ag₈GeX₆ tərəfləri boyunca nazik (1-2 mol % enində) homogen zolaqlar şəklində olub,

Ag₂X birləşmələrinin müxtəlif kristallik modifikasiyaları ilə stabil konnodlar əmələ gətirirlər.

- 4. Hər üç sistemdə arqirodit birləşmələri əsasında aşkar edilmiş yeni bərk məhlulların müxtəlif tərkibli nümunələri fərdi şəkildə sintez və identifikasiya olunmuşdur. Onların kristal qəfəs tipləri müəyyən edilmiş, qəfəs parametrləri hesablanmış və sonuncuların tərkibin xətti funksiyası olması göstərilmişdir.
- 5. Gümüş elektroduna nəzərən, Ag₄RbJ₅ bərk elektrolitli qatılıq dövrələrinin EHQ-nin geniş temperatur intervalında (300-430 K) ölçülməsilə müvafiq üçlü sistemlərin Ag₈SiSe₆-SiSe₂-Se və Ag₈SiTe₆-Si₂Te₃-Te üçfazalı xəlitələrində gümüşün parsial molyar funksiyaları hesablanmışdır. Müvafiq sistemlərin bərkfaza tarazlıqları diaqramlarına əsaslanmaqla həmin funksiyalara uyğun virtual reaksiyaların tənlikləri tərtib olunmuş, Ag₈SiSe₆ və Ag₈SiTe₆ birləşmələrinin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyalarına və standart entropiyalarına aid qarşılıqlı tənzimlənmiş kəmiyyətlər kompleksləri alınmışdır.
- 6. İmpedans spektroskopiya metodu ilə göstərilmişdir ki, 325 K temperaturdan yuxarıda Ag₈GeSe₆ birləşməsi superion hala keçir və Ag⁺ ionları yük daşıyıcılar rolunu oynayır. Həmin temeraturda birləşmədə 95% ion, 5% elektron keçiriciliyi mövcud olur. Eyni zamanda müəyyən edilmişdir ki, 300 K temperaturdan aşağıda lokallaşmış hallar üzrə keçiricilik sıçrayışlı mexanizm üzrə baş verir.

DİSSERTASİYA İŞİNİN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ AŞAĞIDAKI ƏSƏRLƏRDƏ ƏKS OLUNMUŞDUR:

- Ashirov, G.M. Crystallization and phase transitions of solid solutions in the Ag₈SiS₆-Ag₈Ge(Sn)S₆ systems / S.R.Aslanlı, L.F.Mashadiyeva, I.C.Alverdıyev [et al.] // 9th Rostocker International Conference: "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics", - Rostock, Germany, -2020, -p. 68.
- Ashirov, G.M. Phase equilibria and solid solutions in the Ag₂Se-Ag₈SiSe₆-Ag₈GeSe₆ system / G.M.Shukurova, Y.İ.Jafarov, L.F.Mashadiyeva // XI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации, Кристаллизация и

материалы нового поколения" кластер конференций, - Иваново, -Россия, -2021, -р.207.

- Ashirov, G.M. Phase equilibria and solid solutions in the Ag₂Te-Ag₈SiTe₆-Ag₈GeTe₆ system / K.N.Babanly, L.F.Mashadiyeva, Y.A.Yusibov, M.B. Babanly//10th Rostocker International Conference: "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics", - Rostock, -Germany, -2021, -p.83.
- Ashirov, G.M. Ag₈SiS₆-Ag₈GeS₆ sistemində bərk məhlulların alınması və rentgenoqrafik tədqiqi / L.F.Mashadiyeva, Y.A.Yusibov, M.B.Babanly // "Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri" beynəlxalq elmi konfrans, - Gəncə, -2021, -p.5-8.
- 5. Əşirov, G.M. Ag₈SiS₆-Ag₈GeS₆ sistemində faza tarazlıqları // "Gənc Tədqiqatçı" Jurnalı, -Bakı, -2022, №1, -s. 50-56.
- 6. Ashirov, G.M. Phase equilibria in the Ag₈SiTe₆-Ag₈GeTe₆ system // Azerbaijan Chemical Journal, -2022, №1, -p. 89-93.
- Ashirov, G.M. Ag₈SiSe₆-Ag₈GeSe₆ sistemində bərk məhlulların alınması və rentgenoqrafik tədqiqi / L.F.Mashadiyeva, Y.A.Yusibov, M.B.Babanly [et al.] // "Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri" beynəlxalq elmi konfrans, -Gəncə, -2022, -s.18-20.
- Ashirov, G.M. Thermodynamic study of silver-silicon selenides (tellurides) by the emf method with Ag₄RbI₅ solid electrolyte / K.N.Babanly, L.F.Mashadiyeva // "Gənc Tədqiqatçı" Jurnalı, - Bakı, - 2023, №3, - s.45-56.
- Ashirov, G.M. Phase equilibra in the Ag₂Se–Ag₈GeSe₆–Ag₈SiSe₆ system and characterization of the Ag₈Si_{1-x}Ge_xSe₆ solid solution / K.N.Babanly, L.F.Mashadiyeva, Y.A.Yusibov, M.B.Babanly // Chemical Problems, -Baku, -2023, №3, -p. 229-241.
- Ashirov, G.M. Phase equilibra in the Ag₂S-Ag₈GeS₆-Ag₈SiS₆ system and some properties of solid solutions / K.N.Babanly, L.F.Mashadiyeva, Y.A.Yusibov, M.B.Babanly // Condensed Matter and Interphases, -2023, №2, -p. 292-301.
- Ashirov, G.M. Ionic conductivity of the Ag₈GeSe₆ compound / R.M.Sardarly, L.F.Mashadiyeva, N.A.Aliyeva [et al.] // Modern Physics Letters B, -2023, v.36, №32n33, -p. 2250,171.

Dissertasiyanın müdafiəsi <u>30</u> <u>Ma y</u> 2024-cü il tarixində saat <u>10⁻⁻ da</u> Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda fəaliyyət göstərən ED1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113. E-mail: kqki@kqki.science.az

Dissertasiya ilə AR ETN-nin akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Dissertasiya və Avtoreferatın elektron versiyaları AR ETN-nin akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat "<u>29</u>" <u>ap ≥el</u> 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 25.04.2024 Kağızın formatı: 60x84^{1/16} Həcm: 37 724 Tiraj: 100 nüsxə