

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.015.3: 546.57'23/24

ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$

© 2023 г. А. Дж. Амирасланова^а, А. Т. Мамедова^а, С. З. Имамалиева^{б, *},
И. Дж. Алвердиев^а, Ю. А. Юсиров^а, М. Б. Бабанлы^{б, с}

^аГянджинский государственный университет, пр-т Г. Алиева, 187, Гянджа, AZ-2000 Азербайджан

^бИнститут катализа и неорганической химии, пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

^сБакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ-1148 Азербайджан

*e-mail: samira9597a@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2023 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 27.03.2023 г.

Представлены результаты исследования фазовых равновесий во взаимной системе $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ (А) методами ДТА и РФА. Построены T - x -диаграмма граничной системы Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeTe_6 , ряд внутренних политермических сечений, изотермические сечения при 300 и 1000 К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса. Система Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeTe_6 является частично квазибинарной и характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов замещения между Ag_8GeTe_6 и высокотемпературной кубической модификацией Ag_8GeSe_6 (δ -фаза). При образовании твердых растворов температура полиморфного перехода Ag_8GeSe_6 понижается, что приводит к стабилизации ионопроводящей кубической фазы в области составов ≥ 40 мол. % Ag_8GeTe_6 при комнатной температуре и ниже. Показано, что система А является обратимо-взаимной, поверхность ликвидуса состоит из трех полей, отвечающих первичной кристаллизации твердых растворов между высокотемпературными модификациями Ag_2Se и Ag_2Te (α -фаза), твердых растворов на основе $\text{IT-Ag}_2\text{Te}$ (β -фаза) и δ -фазы. В субсолидусной части системы А наблюдается сложное взаимодействие, связанное с полиморфизмом исходных соединений и фаз на их основе.

Ключевые слова: селенид серебра-германия, теллурид серебра-германия, фазовые равновесия, твердые растворы, полиморфное превращение

DOI: 10.31857/S0044457X2360024X, EDN: MLDGDG

ВВЕДЕНИЕ

Сложные халькогениды на основе меди и серебра находятся в сфере пристального внимания исследователей как экологически безопасные функциональные материалы, которые обладают термоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическими и др. свойствами и могут быть использованы в устройствах альтернативной энергетики и других областях высоких технологий [1–7]. Особо следует отметить серию работ, опубликованных в последние годы, в которых убедительно показана эффективность синтетических аналогов некоторых природных халькогенидных минералов меди и серебра в качестве экологически безопасных термоэлектрических материалов среднетемпературного диапазона [8–12].

Среди наиболее интенсивно изучаемых подобных материалов можно отметить соединения семейства аргиродита с общей формулой $\text{A}_3^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и фазы на их основе [13–20]. Согласно имеющимся данным многие из этих соединений имеют смешан-

ную ионно-электронную проводимость, что делает их весьма перспективными для применения в разработке фотоэлектродных материалов, электрохимических преобразователей солнечной энергии, ионоселективных датчиков, фотоэлектрохимических визуализаторов, ионисторов и т.д. [21–26]. По мнению авторов указанных работ, наличие смешанной электронно-ионной проводимости является одним из весомых факторов, положительно влияющих на их термоэлектрические характеристики.

На начальной стадии разработки новых многокомпонентных материалов важное значение имеют изучение фазовых равновесий в соответствующих системах и построение фазовых диаграмм, которые позволяют не только выявить наличие новых соединений или фаз переменного состава, но и установить характер их образования, области первичной кристаллизации и гомогенности, наличие фазовых превращений и т.д. [27–30]. Совокупность этих данных лежит в основе разработки методов синтеза, легирования и выращивания мо-

Таблица 1. Кристаллографические данные исходных соединений системы А

Соединение	Сингония, параметры решетки, нм
RT-Ag ₂ Se [43]	Ромбическая, $P2_12_12_1$, $a = 0.4333$, $b = 0.7062$, $c = 0.7764$
HT-Ag ₂ Se [42]	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, $a = 0.4983$
RT-Ag ₂ Te [45]	Моноклинная, $P12_1/c1$, $a = 0.8058$, $b = 0.4468$, $c = 0.8977$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 123.04^\circ$
IT-Ag ₂ Te [46]	Кубическая, $Im\bar{3}m$, $a = 0.529$
HT-Ag ₂ Te [44]	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, $a = 0.66433$
RT-Ag ₈ GeSe ₆ [49]	Орторомбическая, $Pmn2_1$, $a = 0.7823$, $b = 0.7712$, $c = 1.0885$
HT-Ag ₈ GeSe ₆ [50]	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 1.099$
RT-Ag ₈ GeTe ₆ [51, 52]	Кубическая, $F\bar{4}3m$, $a = 1.1563$

нокристаллов с заданными составом, структурой и свойствами.

Для получения новых сложных фаз переменного состава на основе халькогенидов серебра с p^2 -элементами необходимы надежные данные по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соответствующих четверных систем, особенно по их стабильным концентрационным плоскостям $2Ag_2X + BX'_2 \leftrightarrow 2Ag_2X' - BX_2$ (I) и $Ag_2X - BX_2 - B'X'_2$ (II) (B, B' = Si, Ge, Sn; X, X' = S, Se, Te). Ранее в ряде работ нами представлены результаты исследования конкретных систем указанных типов [31–40].

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий во взаимной системе $6Ag_2Se + Ag_8GeTe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te + Ag_8GeSe_6$ (А), которая является фрагментом систем типа I.

Исходные соединения и граничные бинарные составляющие системы А исследованы в ряде работ.

Кристаллографические данные исходных соединений системы А приведены в табл. 1.

Селенид серебра Ag₂Se плавится конгруэнтно при 1170 К и претерпевает полиморфное превращение при 401 К [41]. Низкотемпературная модификация имеет ромбическую, а высокотемпературная – кубическую структуру [42, 43]. Соединение Ag₂Te также плавится с открытым максимумом при 1233 К и имеет полиморфные переходы при 1075 и 418 К [41]. Низкотемпературная модификация имеет моноклинную, а промежуточная и высокотемпературная – кубическую структуру [44–46]. Соединение Ag₈GeSe₆ плавится конгруэнтно при

1178 К и претерпевает полиморфный переход при 321 К [47, 48]. Низкотемпературная модификация Ag₈GeSe₆ кристаллизуется в орторомбической [47–49], а высокотемпературная – в кубической решетке [50]. Соединение Ag₈GeTe₆ плавится с разложением по перитектической реакции при 918 К [40] и кристаллизуется в кубической сингонии [51, 52].

Система Ag₂Se–Ag₂Te [53, 54] квазибинарная и характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов замещения между высокотемпературными кубическими модификациями исходных соединений. На кривых ликвидуса и солидуса имеется точка минимума с координатами 37 мол. % Ag₂Te и 1108 К. В субсолидусной части системы происходит сложное взаимодействие, связанное с полиморфизмом исходных соединений. Фазовая диаграмма системы Ag₂Se–GeSe₂ относится к дистектическому типу. Тройное соединение Ag₈GeSe₆ образует эвтектики с обоими бинарными соединениями [47]. Система Ag₂Te–Ag₈GeTe₆ стабильна ниже солидуса, но в целом неквазибинарна в силу перитектического характера плавления Ag₈GeTe₆ [51].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования фазовых равновесий в системе А были синтезированы бинарные (Ag₂Se, Ag₂Te) и тройные (Ag₈GeSe₆ и Ag₈GeTe₆) соединения. Синтез проводили сплавлением стехиометрических количеств элементарных компонентов фирмы Alfa Aesar высокой степени чистоты (не менее 99.99%) в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) и запаян-

ных кварцевых ампулах при температурах на 30–50 К выше точки плавления соответствующего соединения. Для получения однородных Ag_2Se и Ag_2Te стехиометрического состава, согласно рекомендации [55], после синтеза выполнена закалка от температуры 1100 К в холодную воду.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенфазового анализа (РФА). В результате расшифровки порошковых рентгенограмм получены параметры кристаллических решеток, практически совпадающие с литературными данными (табл. 1).

Сплавлением исходных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах синтезировали сплавы системы А, которые для гомогенизации отжигали при 800 К в течение 500 ч и охлаждали в режиме выключенной печи. Ряд образцов после отжига закаливали вбрасыванием ампул в холодную воду.

Исследования образцов проводили методами ДТА (Netzsch 404 F1 Pegasus system) и РФА (порошковый дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker, $\text{CuK}_{\alpha 1}$). Точность измерения температур тепловых эффектов составляла ± 2 К. Индексирование дифрактограмм проводили с помощью программного обеспечения Toras 4.2 методом Le Bail. Погрешности определения параметров кристаллических решеток указаны в соответствующей таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка совокупности полученных экспериментальных данных и литературных сведений о граничных квазибинарных системах [47, 48, 51, 53, 54] позволила получить полную взаимосогласованную картину фазовых равновесий во взаимной системе А.

В тексте, на рисунках и в таблицах приняты следующие обозначения фаз:

α – непрерывные твердые растворы между $\text{HT-Ag}_2\text{Se}$ и $\text{HT-Ag}_2\text{Te}$;

α' – твердые растворы на основе $\text{RT-Ag}_2\text{Se}$;

β , β' – твердые растворы на основе $\text{IT-Ag}_2\text{Te}$ и $\text{RT-Ag}_2\text{Te}$;

γ – твердые растворы на основе $\text{RT-Ag}_8\text{GeSe}_6$;

δ – непрерывные твердые растворы между $\text{HT-Ag}_8\text{GeSe}_6$ и Ag_8GeTe_6 .

Квазибинарная система Ag_8GeSe_6 – Ag_8GeTe_6

На рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы отоженных сплавов данной системы. Видно, что дифракционные картины сплавов, содержащих ≥ 40 мол. % Ag_8GeTe_6 , идентичны чистому Ag_8GeTe_6 и имеют вид, характерный для кубической сингонии.

Таблица 2. Данные ДТА для сплавов системы Ag_8GeSe_6 – Ag_8GeTe_6

Состав, мол. % Ag_8GeTe_6	Термический эффект, К
Ag_8GeSe_6	323; 1178
10	319; 1147–1163
20	1118–1140
30	1090–1170
40	1070–1095
50	1040–1070
60	1025–1051
70	995–1028
80	972–1000
90	940–962
100	918; 932

С изменением состава наблюдается некоторое смещение линий отражения, что связано с изменением периода решетки при замещении атомов Te на Se. Дифракционная картина сплава состава 5 мол. % Ag_8GeTe_6 идентична чистому Ag_8GeSe_6 , а дифрактограммы образцов состава 10, 20 и 30 мол. % Ag_8GeTe_6 состоят из совокупности линий отражения кубической фазы на основе Ag_8GeTe_6 и $\text{RT-Ag}_8\text{GeSe}_6$.

С использованием значений температур или температурных интервалов термических эффектов на кривых ДТА нагревания (табл. 2) нами построена T – x -диаграмма системы Ag_8GeSe_6 – Ag_8GeTe_6 (рис. 2).

Видно, что данная система неквазибинарная в силу перитектического характера образования Ag_8GeTe_6 , однако ниже солидуса она стабильна и образует непрерывный ряд твердых растворов (δ -фаза) между Ag_8GeTe_6 и $\text{HT-Ag}_8\text{GeSe}_6$ (рис. 2). На T – x -диаграмме вблизи Ag_8GeTe_6 отмечена узкая область первичной кристаллизации β -фазы на основе $\text{IT-Ag}_2\text{Te}$ и трехфазная область $L + \beta + \delta$. Образование твердых растворов сопровождается понижением температуры полиморфного перехода Ag_8GeSe_6 (323 К). На кривых ДТА сплавов состава ≥ 30 мол. % Ag_8GeTe_6 термические эффекты, относящиеся к этому переходу, не обнаружены. Это свидетельствует о том, что для указанных сплавов температура данного перехода находится в области ниже комнатной.

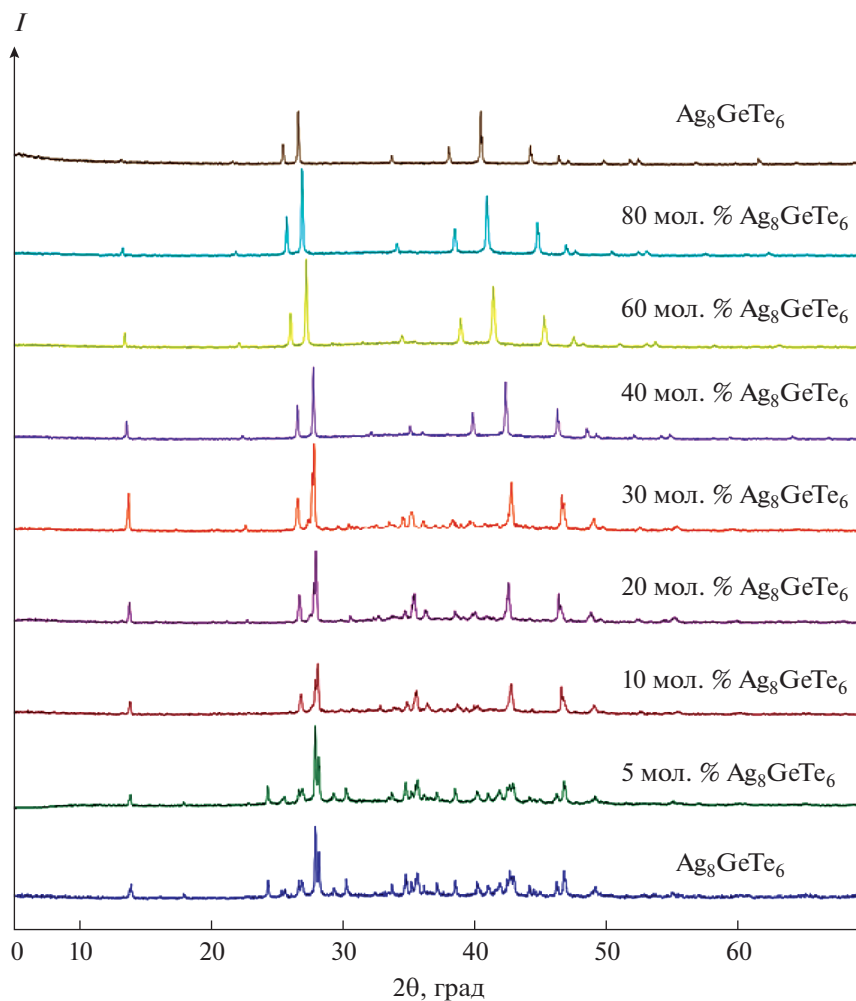


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы сплавов системы $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{--Ag}_8\text{GeTe}_6$.

Порошковые дифрактограммы исходных соединений и твердых растворов были индцированы с помощью программы Toras V3.0 (табл. 3). Сравнительный анализ кристаллографических данных показал, что в области ≥ 40 мол. % Ag_8GeTe_6 твердые растворы при комнатной температуре имеют кубическую структуру. В то же время все закаленные от 800 К образцы также кристаллизуются в кубической решетке. Концентрационная зависимость периода кубической решетки твердых растворов подчиняется правилу Вегарда.

Диаграмма твердофазных равновесий

На рис. 3 представлена фазовая диаграмма взаимной системы А при 300 К, из которой видно, что взаимодействие твердых растворов на основе Ag_8GeTe_6 (δ), а также низкотемпературных модификаций соединений Ag_2Se (α'), Ag_2Te (β') и Ag_8GeSe_6 (γ) приводит к образованию в данной системе широких двухфазных полей $\alpha' + \gamma$ и $\beta' + \delta$, раз-

граниченных трехфазными областями $\alpha' + \gamma + \delta$ и $\alpha' + \beta' + \delta$. Двухфазные области $\alpha' + \beta'$ и $\gamma + \delta$ имеют вид узких полос вдоль соответствующих граничных квазибинарных систем. Все вышеуказанные фазовые области подтверждены рентгенографически. В качестве примеров на рис. 4 представлены порошковые дифрактограммы некоторых сплавов из ряда гетерогенных областей (рис. 3, точки 1–4). Видно, что дифракционные картины всех образцов находятся в соответствии с диаграммой твердофазных равновесий.

Поверхность ликвидуса

Поверхность ликвидуса (рис. 5) состоит из трех полей первичной кристаллизации. Наиболее протяженное поле 1 относится к кристаллизации α -фазы. Область 2 отвечает первичной кристаллизации δ -фазы. В узкой области составов, прилегающих к

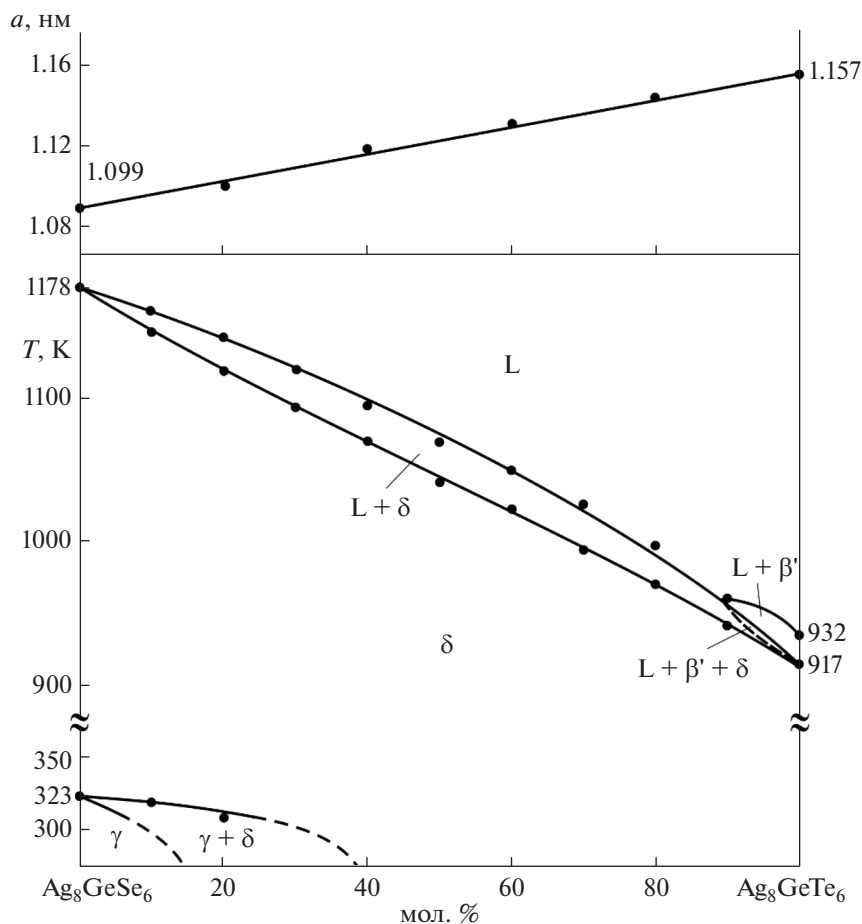


Рис. 2. T - x -фазовая диаграмма системы Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeTe_6 и концентрационная зависимость периода решетки твердых растворов.

Таблица 3. Кристаллографические данные сплавов системы Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeTe_6

Состав, мол. % Ag_8GeTe_6	Сингония, пр. гр, параметры решетки, нм	
	комнатная температура	закалка от 800 К
Ag_8GeSe_6	Орторомбическая, $Pna2_1$, $a = 0.7841(2)$; $b = 0.7732(2)$; $c = 1.0911(3)$	Кубическая, $F43m$, $a = 1.0989(3)$
20	Двухфазный, $\gamma + \delta$	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1105(4)$
40	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1205(3)$	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1211(4)$
60	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1327(4)$	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1335(4)$
80	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1452(4)$	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1456(4)$
Ag_8GeTe_6	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1567(4)$	Кубическая, $F43m$, $a = 1.1572(4)$

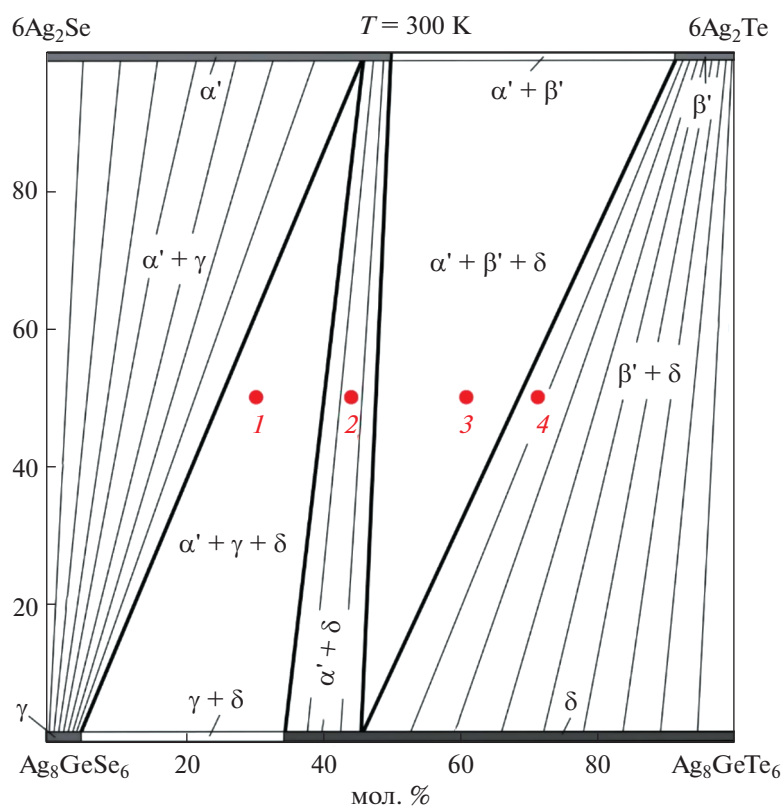


Рис. 3. Диаграмма твердофазных равновесий системы $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ при 300 К.

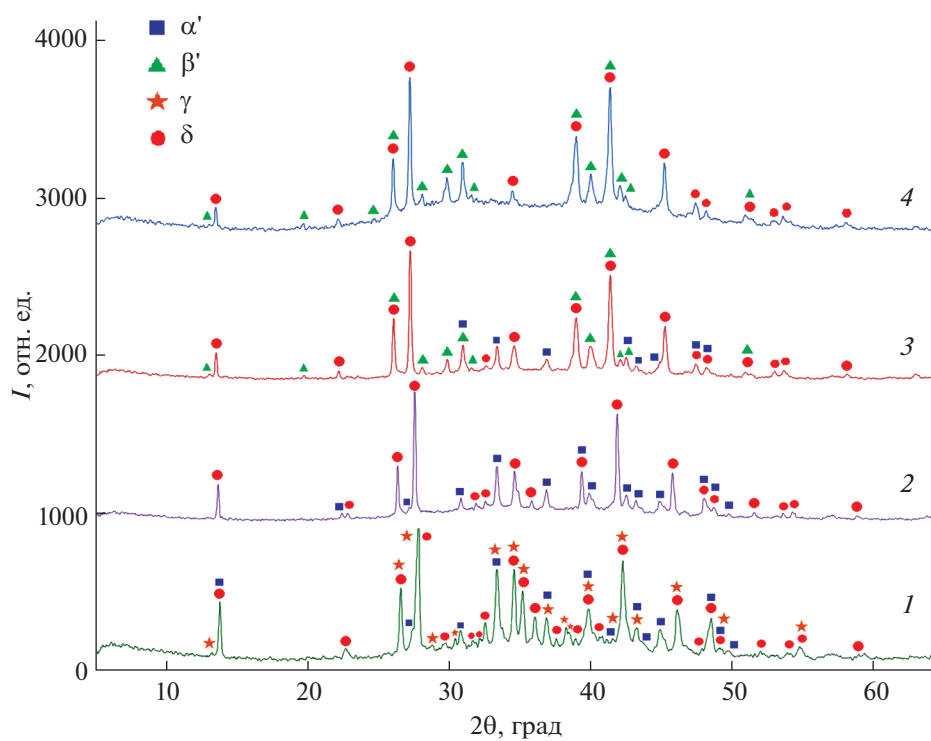


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы сплавов 1–4, указанных на рис. 3.

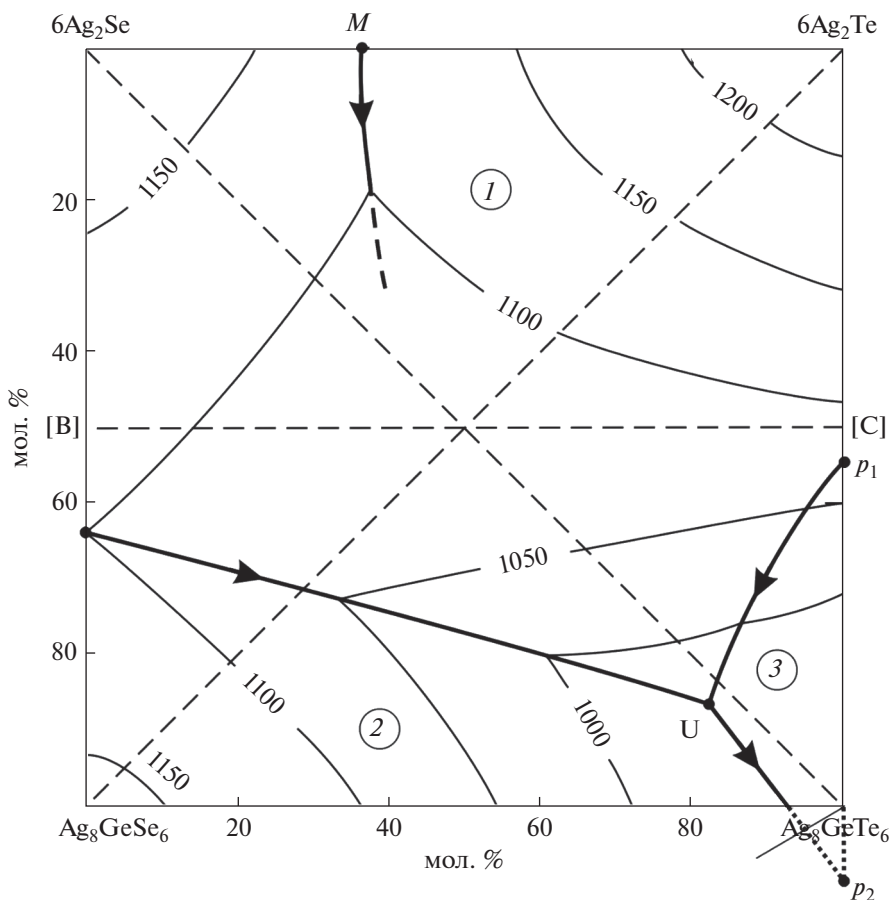
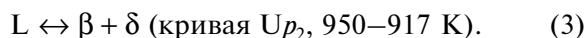
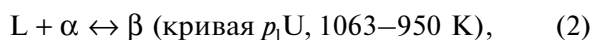


Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы А. Поля первичной кристаллизации фаз: 1 – α ; 2 – δ ; 3 – β . Пунктирные прямые – рассмотренные политермические разрезы.

углу Ag_8GeTe_6 концентрационного квадрата, из расплава первично кристаллизуется β -фаза (поле 3).

Указанные поля первичной кристаллизации разграничены кривыми следующих моновариантных равновесий:



Часть последней кривой (точечная линия) находится вне рамок концентрационного квадрата системы А, что связано с инконгруэнтным плавлением Ag_8GeTe_6 .

При 950 К в системе устанавливается невариантное переходное равновесие:



Для наглядной демонстрации процессов кристаллизации из расплава и фазовых превращений в субсолидусной области системы А построены

некоторые политермические разрезы фазовой диаграммы.

Политермические разрезы

Разрез $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{--}6\text{Ag}_2\text{Te}$ (рис. 6) проходит через поля первичной кристаллизации α - и δ - фаз. В точке пересечения кривых ликвидуса (~70 мол. % Ag_8GeSe_6 , 1050 К) из расплава кристаллизуется эвтектическая смесь $\alpha + \delta$. Ниже кривых ликвидуса этот моновариантный процесс протекает в широком интервале составов (20–98 мол. % Ag_8GeSe_6), что приводит к образованию на T - x -диаграмме трехфазной области $L + \alpha + \delta$. В интервале составов 30–98 мол. % Ag_8GeSe_6 кристаллизация завершается по этой реакции и образуется двухфазная смесь $\alpha + \delta$. В области составов 0–20 мол. % Ag_8GeSe_6 после первичной кристаллизации α -фазы протекает моновариантная реакция $L + \alpha \leftrightarrow \beta$.

Горизонталь при 950 К отвечает невариантной переходной реакции (4). При составе 20 мол. %

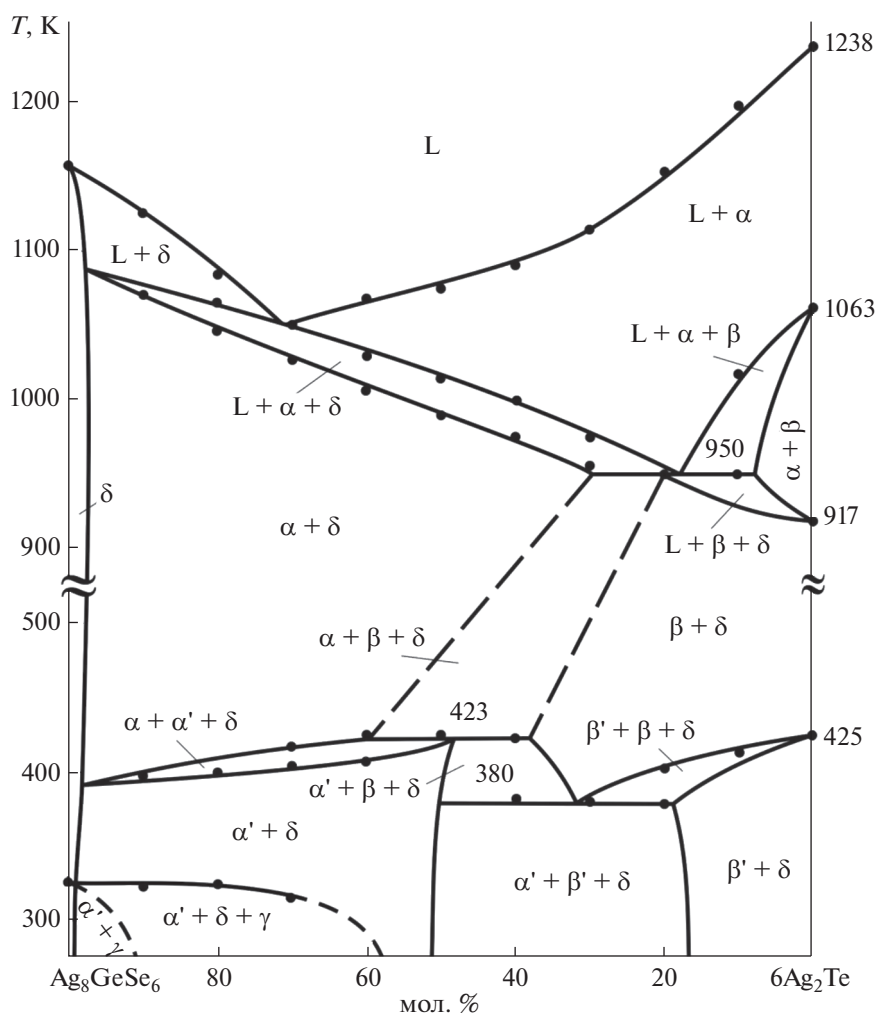


Рис. 6. Политермический разрез Ag_8GeSe_6 – $6\text{Ag}_2\text{Te}$ фазовой диаграммы системы А.

Ag_8GeSe_6 эта реакция завершается образованием двухфазной смеси $\beta + \delta$. В интервалах составов ~8–20 и 20–30 мол. % Ag_8GeSe_6 переходная реакция завершается с избытком одной из исходных фаз (L или α), что приводит к образованию трехфазных полей $L + \beta + \delta$ и $\alpha + \beta + \delta$.

При интерпретации данных ДТА в субсолидусной части этого и последующих политермических сечений приняты во внимание литературные данные [51] по фазовым равновесиям в системе Ag_2Se – Ag_2Te .

В субсолидусе T – x -диаграммы протекает ряд нон- и моновариантных процессов, связанных с полиморфизмом соединений Ag_2Se , Ag_2Te , Ag_8GeSe_6 и образованием твердых растворов на основе их различных кристаллических модификаций. Образование твердых растворов на основе двух мо-

дификаций Ag_2Se (α и α') сопровождается повышением температуры фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \alpha'$ от 397 до 423 К, при которой протекает невариантная перитектоидная реакция $\alpha + \beta \leftrightarrow \alpha' + \delta$. При образовании β - и β' - фаз на основе промежуточной и низкотемпературной модификаций Ag_2Te температура фазового перехода $\beta \leftrightarrow \beta'$ понижается от 425 до 380 К, при которой в интервале составов ~20–50 мол. % Ag_8GeSe_6 протекает эвтектоидная реакция $\beta \leftrightarrow \alpha' + \beta' + \delta$. Понижается также температура полиморфного превращения Ag_8GeSe_6 (323 К), и в сплавах состава <60 мол. % Ag_8GeSe_6 этот переход происходит ниже комнатной температуры.

Разрез $6\text{Ag}_2\text{Se}$ – Ag_8GeTe_6 (рис. 7). Ликвидус состоит из двух кривых. В области составов 0–85 мол. % Ag_8GeTe_6 из расплава первично кри-

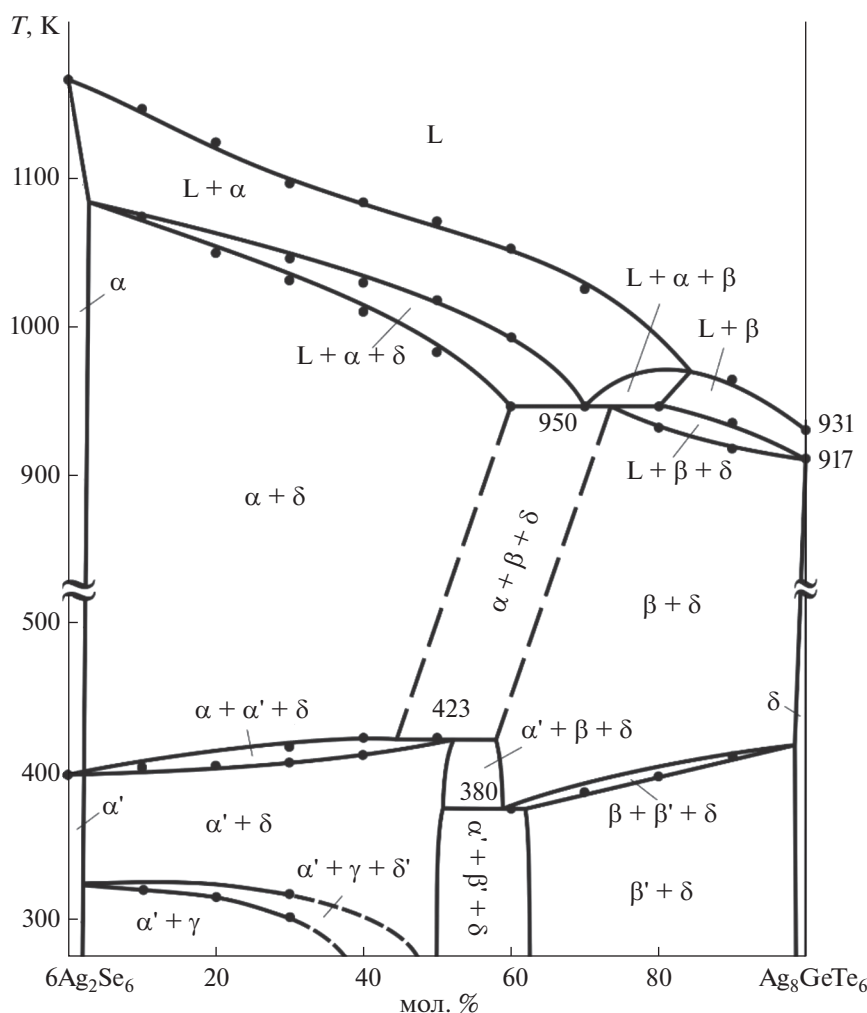


Рис. 7. Политермический разрез $6\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ фазовой диаграммы системы А.

стализуется α -фаза, а в области, более богатой Ag_8GeTe_6 , – β -фаза. Ниже ликвидуса в области составов 3–70 мол. % Ag_8GeTe_6 протекает моновариантная эвтектическая реакция (1), в области 70–85 мол. % Ag_8GeTe_6 – перитектоидная реакция (2), а в области >80 мол. % Ag_8GeTe_6 – эвтектическая реакция (3). В ходе этих реакций на T - x -диаграмме формируются трехфазные поля $L + \alpha + \delta$, $L + \alpha + \beta$ и $L + \beta + \delta$. Другие равновесия, нашедшие отражение на T - x -диаграмме данного разреза, качественно аналогичны разрезу $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-6\text{Ag}_2\text{Te}$ (рис. 6).

Разрез [В]–[С] (рис. 8). Здесь [В] и [С] – сплавы систем $6\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ и $6\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ с эквимольными соотношениями компонентов (рис. 5). Этот разрез полностью находится в области первичной кристаллизации α -фазы. Характер фазо-

вых равновесий ниже ликвидуса качественно аналогичен рис. 7 и подробно описан выше.

Изотермическое сечение фазовой диаграммы при 1000 К

Это сечение (рис. 9) объемной T - x - u -диаграммы рассматриваемой взаимной системы построено нами на основе проекции поверхности ликвидуса и вышеописанных политермических разрезов. Кривые ab , bc и cd – изотермы при 1000 К на поверхностях ликвидуса δ -, α - и β -фаз (рис. 5). Они разграничивают область расплава L с двухфазными полями $L + \delta$, $L + \alpha$ и $L + \beta$ соответственно. Эти поля, а также двухфазные области $\alpha + \delta$ и $\alpha + \beta$ разграничены элементарными треугольниками $L + \alpha + \delta$ и $L + \alpha + \beta$ (рис. 9).

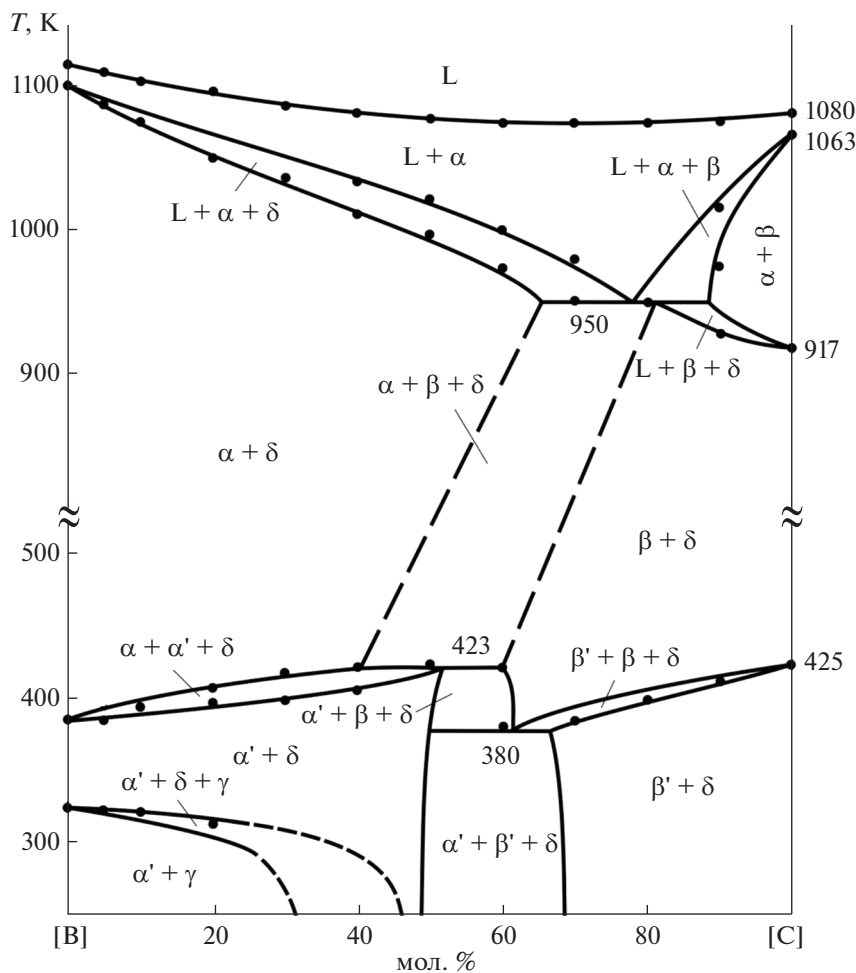


Рис. 8. Политермический разрез [B]–[C] фазовой диаграммы системы А.

Сопоставление рассмотренных выше политермических и изотермического сечений фазовой диаграммы системы А друг с другом, а также с проекцией поверхности ликвидуса (рис. 5) и диаграммой твердофазных равновесий при комнатной температуре (рис. 3) показывает их взаимосогласованность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получена полная картина фазовых равновесий во взаимной системе $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ (А), включающая T - x -диаграмму граничной системы Ag_8GeSe_6 – Ag_8GeTe_6 , некоторые поли- и изотермические сечения фазовой диаграммы, а также проекцию поверхности ликвидуса. В системе Ag_8GeSe_6 – Ag_8GeTe_6 выявлен непрерывный ряд твердых растворов между Ag_8GeTe_6 и НТ- Ag_8GeSe_6 (δ -фаза). Образование твердых рас-

творов сопровождается понижением температуры полиморфного перехода Ag_8GeSe_6 , что приводит к стабилизации ионопроводящей кубической фазы при комнатной температуре и ниже.

Установлено, что система А является обратимо-взаимной, ликвидус состоит из трех поверхностей, отвечающих первичной кристаллизации α -, β - и δ -фаз. Твердофазные равновесия в системе А имеют сложный характер, что связано с полиморфизмом исходных соединений и твердых растворов на их основе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12).

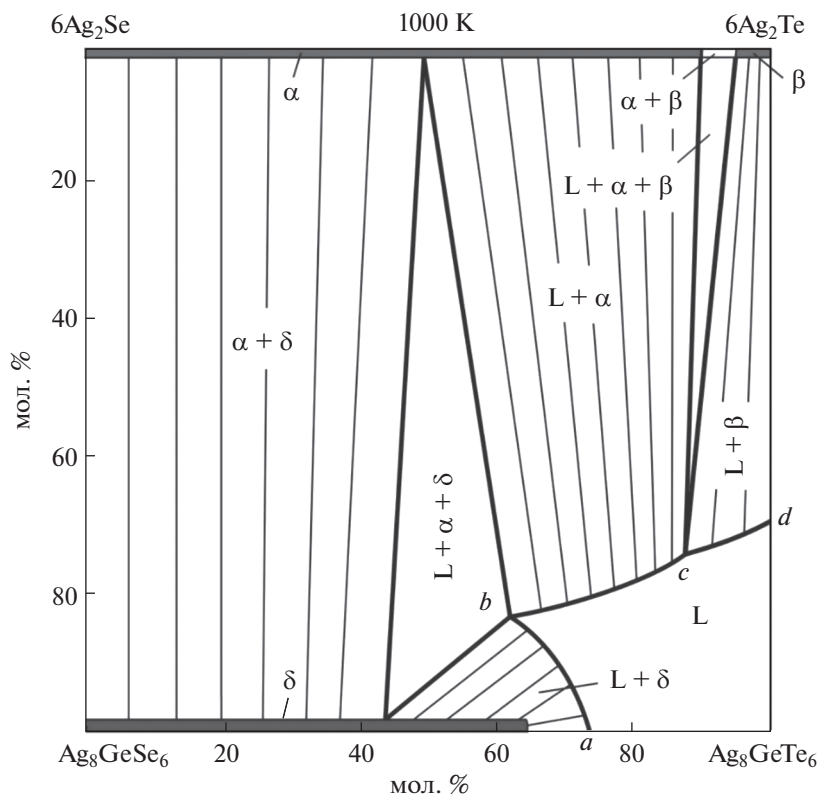


Рис. 9. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы А при 1000 К.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te / Ed. Ahluwalia G.K. Springer, 2016. 461 p.
2. Chalcogenides: Advances in Research and Applications / Ed. Woodrow P. Nova, 2018. 111 p.
3. Chalcogenide. From 3D to 2D and Beyond / Ed. Liu X. et al. Elsevier, 2019. 385 p.
4. Scheer R., Schock H.-W. Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices. Wiley-VCH, 2011. 384 p.
5. Alonso-Vante N. Chalcogenide Materials for Energy Conversion: Pathways to Oxygen and Hydrogen Reactions. Springer, 2018. 226 p.
6. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ, 1993. 342 с.
7. Nieves L.M., Mossburg K., Hsu J.C. et al. // Nanoscale. 2021. V. 13. P. 19306. <https://doi.org/10.1039/D0NR03872E>
8. Nasonova D.I., Sobolev A.V., Presniakov I.A. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 778. P. 774. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.168>
9. Amrillah T., Prasetyo A., Supandi A.R. et al. // Mater. Horiz. 2023. V. 10. P. 313. <https://doi.org/10.1039/D2MH00983H>
10. Akhil S., Balakrishna R.G. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2022. V. 10. № 39. P. 13176. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04333>
11. Tee S.Y., Ponsford D., Lay C.L. et al. // Adv. Sci. 2022. V. 9. № 36. P. 2204624. <https://doi.org/10.1002/advs.202204624>
12. Fu H. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 414. <https://doi.org/10.1039/C7TC04952H>
13. Lin S., Li W., Pei Y. // Mater. Today. 2021. V. 48. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007>
14. Fujikane M., Kurosaki K., Muta H. et al. // J. Alloys Compd. 2005. V. 396. P. 280. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.038>
15. Jiang Q., Li S., Luo Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 54653. <https://doi.org/10.1021/acami.0c15877>
16. Fan Y., Wang G., Wang R. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 822. P. 153665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153665>
17. Semkiv H., Ilchuk N., Kashuba A. // Low Temp. Phys. 2022. V. 48. P. 12. <https://doi.org/10.1063/10.0008957>
18. Yeh L.-Y., Cheng K.-W. // Catal. 2021. V. 11. P. 363. <https://doi.org/10.3390/catal11030363>
19. Yang C., Xia Y., Xu L. et al. // J. Chem. Eng. 2021. V. 426. P. 131752. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131752>

20. *Tong Y., Huang W., Tan X. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. P. 55780.
<https://doi.org/10.1021/acsmami.2c17532>
21. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во С.-Петербурга. ун-та, 2000. Т. 1. 616 с.
22. *Li L., Liu Y., Dai J. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 5806.
<https://doi.org/10.1039/C6TC00810K>
23. *Sardarly R.M., Ashirov G.M., Mashadiyeva L.F. et al.* // Mod. Phys. Lett. B. 2023.
<https://doi.org/10.1142/S0217984922501718>
24. *Studeniyak I.P., Pogodin A.I., Studeniyak V.I. et al.* // Solid State Ionics. 2020. V. 345. P. 115183.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115183>
25. *Lin Y., Fang S., Su D. et al.* // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/ncomms7824>
26. *Heep B.K., Weldert K.S., Krysiak Y. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 4833.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00767>
27. *West D.R.F.* Ternary Phase Diagrams in Materials Science. CRC Press, 2019. 236 p.
28. *Saka H.* Introduction To Phase Diagrams In Materials Science And Engineering. World Scientific Publishing Company, 2020. 188.
29. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1649.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
30. *Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1704.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
31. *Машадиева Л.Ф., Алиева З.М., Мирзоева Р.Дж. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 606.
32. *Юсубов Ю.А., Алвердиев И.Дж., Машадиева Л.Ф. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1607.
33. *Алвердиев И.Дж., Багери С.М., Алиева З.М. и др.* // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 8. С. 886.
34. *Alverdiyev I.J., Aliev Z.S., Bagheri S.M. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 691. P. 255.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>
35. *Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 611. P. 395.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.112>
36. *Abbasova V.A., Alverdiyev I.J., Mashadiyeva L.F. et al.* // Azerb. Chem. J. 2017. P. 30.
37. *Алиева З.М., Багери С.М., Алвердиев И.Дж. и др.* // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 10. С. 1063.
38. *Алвердиев И.Дж., Аббасова В.А., Юсубов Ю.А. и др.* // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 2. С. 224.
39. *Alverdiyev I.J.* // Azerb. Chem. J. 2019. P. 70.
<https://doi.org/10.32737/0005-2531-2019-4-70-75>
40. *Ashirov G.M.* // Azerb. Chem. J. 2022. P. 89.
<https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-1-89-93>
41. Binary alloy phase diagrams / Ed. Massalski T.B. Ohi, 1990. V. 3. 3589 p.
42. *Oliveria M., McMullan R.K., Wuensch B.J.* // Solid State Ion. 1988. V. 28. P. 1332.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90382-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90382-7)
43. *Wieggers G.A.* // Am. Mineral. 1971. V. 56. P. 1882.
44. *Schneider J., Schulz H.* // Z. Kristallogr. 1993. V. 203. P. 1.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1993.203.Part-1.1>
45. *Van Der Lee A., De Boer J.L.* // Acta Crystallogr. C. 1993. V. 49. P. 1444.
46. *Frueh A.J.* // Am. Mineral. 1961. V. 46. P. 654.
47. *Ollitrault-Fichet R., Rivet J., Flahaut J.J.* // J. Less-Common Met. 1985. V. 114. P. 273.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90445-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90445-X)
48. *Юсубов Ю.А., Алвердиев И.Дж., Ибрагимова Ф.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 1232.
49. *Carré D., Fichet O.R., Flahaut J.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1980. V. 36. P. 245.
<https://doi.org/10.1107/S0567740880003032>
50. *Gorochov O.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1968. P. 2263.
51. *Ferhat A., Fichet O.R., Rivet J.* // J. Alloys Compd. 1991. V. 177. P. 337.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(91\)90087-C](https://doi.org/10.1016/0925-8388(91)90087-C)
52. *Rysanek N., Laruelle P., Katty A.* // Acta. Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 1976. V. 32. P. 692.
53. *Aramov N., Odin I., Mladenova B.Z.* // Thermochem. Acta. 1977. V. 20. P. 107.
54. *Hofmann A.M.* Silver-Selenium-Tellurium // Ternary Alloys. VCH. 1998. V. 2. P. 567.
55. *Глазов В.М., Бурханов А.С., Салеева Н.М.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 5. С. 917.