

УДК [541.123.6+536]:546.221

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Ag_8GeS_6 - Ag_8SnS_6 И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

¹Алиева З.М., ¹Алвердиев И.Д., ¹Юсиров Ю.А., ²Бабанлы М.Б.

¹Гянджинский государственный университет, Гянджа, e-mail: babanly_mb@rambler.ru;

²Бакинский государственный университет, Баку

Система Ag_8GeS_6 - Ag_8SnS_6 изучена методами ДТА и РФА, а также измерением ЭДС с твердым электролитом Ag_3RbI_4 . Построены Т-х фазовая диаграмма и соответствующие диаграммы «состав-свойство». Показано, что в системе образуются непрерывные ряды твердых растворов между обеими кристаллическими модификациями (низкотемпературная орторомбическая и высокотемпературная кубическая) исходных соединений. Зависимости параметров кристаллической решетки от состава практически линейны.

Ключевые слова: система Ag_8GeS_6 - Ag_8SnS_6 , фазовые равновесия, твердые растворы, термодинамические функции, полиморфное превращение, метод ЭДС

PHASE EQUILIBRIA IN THE Ag_8GeS_6 - Ag_8SnS_6 SYSTEM AND SOME PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS

¹Aliyeva Z.M., ¹Alverdiyev I.J., ¹Yusibov Y.A., ²Babanly M.B.

¹Ganja State University, Ganja, e-mail: babanly_mb@rambler.ru;

²Baku State University, Baku

The Ag_8GeS_6 - Ag_8SnS_6 system has been studied by using DTA and XRD methods and EMF measurements with the Ag_3RbI_4 solid electrolyte. The T-x phase diagram and corresponding diagrams 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 dependence of the lattice parameters is linear.

Keywords: Ag_8GeS_6 - Ag_8SnS_6 system, phase equilibria, thermodynamic functions, polymorphic transformation, EMF method

Халькогерманаты и халькостаннаты серебра относятся к числу перспективных функциональных материалов, обладающих полупроводниковыми, фотоэлектрическими и термоэлектрическими свойствами [1, 4, 7]. Для поиска новых многокомпонентных халькогенидов серебра с германием и оловом целесообразно исследование фазовых равновесий в соответствующих системах. Особый интерес представляют системы, включающие соединения-аналоги, так как в них можно ожидать образование широких областей твердых растворов

В данной работе представлены результаты исследования системы Ag_8GeS_6 - Ag_8SnS_6 .

Исходные соединения изученной системы изучены подробно.

Ag_8GeS_6 плавится с открытым максимумом при 1218К и претерпевает полиморфное превращение 496К [1, 5]. Низкотемпературная модификация Ag_8GeS_6 кристаллизуется в ромбической решетке (Пр.гр. $Rn2_1$) с параметрами $a=15.149$, $b=7.476$, $c=10.589$ Å [6], а высокотемпературная имеет кубическую структуру (Пр.гр. $F-43m$) с периодом решетки $a=10.70$ Å [8].

Соединение Ag_8SnS_6 также плавится конгруэнтно при 1125К [9]. Температура полиморфного превращения равна 444К [9]. Обе модификации Ag_8SnS_6 изоструктурны с соответствующими кристаллическими модификациями Ag_8GeS_6 и имеют

следующие параметры решетки: $a=15.298$, $b=7.548$, $c=10.699$ Å [10], $a=10.85$ Å [8].

Материалы и методы исследования

Исходные соединения синтезировали сплавлением элементарных компонентов с чистотой не менее 99,999% в стехиометрических соотношениях в откачанных до $\sim 10^{-2}$ Па и запаянных кварцевых ампулах. Синтезы проводили в двухзонной наклонной печи. Нижнюю горячую зону нагревали до температуры на ~ 30 - 50° выше точки плавления синтезируемого соединения, а холодную до 650К, что несколько ниже температуры кипения серы [2].

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Синтезированные нами соединения имели следующие температуры полиморфных переходов и плавления: Ag_8GeS_6 (490; 1220К), Ag_8SnS_6 (445; 1120К), которые близки к вышеуказанным литературным данным.

Полученные порошковые рентгенограммы низкотемпературных модификаций соединений Ag_8GeS_6 и Ag_8SnS_6 были аналогичны с данными [6, 10]. В результате их расшифровки получены следующие параметры орторомбической решетки (Пр.гр. $Rn2_1$):

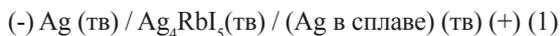
Ag_8GeS_6 $a=15,1292$; $b=7,4565$; $c=10,5535$ Å

Ag_8SnS_6 $a=15,3338$; $b=7,5620$; $c=10,7244$ Å

Сплавлением исходных соединений в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах синтезировали сплавы системы Ag_8GeS_6 - Ag_8SnS_6 , которые для гомогенизации отжигались при 900К в течение 500 ч и охлаждались в режиме выключенной печи. Серия сплавов по разрезу Ag_8GeS_6 -

Ag_8SnS_6 после отжига закалялись вбрасыванием ампул в холодную воду.

Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-70, прибор Термоскан-2) и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker, $\text{CuK}\alpha_1$), а также измерением ЭДС концентрационных цепей типа



В цепях типа (1) электролитом служил твердый суперионный проводник Ag_4RbI_5 , обладающий высокой ионной проводимостью уже при комнатной температуре [3]. Левым электродом служило металличе-

ское серебро, а правыми электродами – равновесные сплавы системы $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ с различными составами. ЭДС измеряли компенсационным методом с помощью цифрового вольтметра марки В7-34А в интервале температур 300÷390 К. Методики составления цепей типа (1) и измерений ЭДС описаны в [3].

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты ДТА и измерений ЭДС равновесных сплавов системы $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты ДТА и измерений ЭДС сплавов системы $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$

Состав, мол% Ag_8SnS_6	Термические эффекты, К	E, мВ (300К)
0 (Ag_8GeS_6)	495; 1220	225,7
10	490; 1214	-
20	480; 1190-1205	235,1
40	470-480; 1170-1190	245,3
60	455-470; 1150-1170	256,5
80	450; 1135	269,8
90	447; 1125	-
100	445; 1120	285,9

Квазибинарная система $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ (табл. 1, рис. 1) характеризуется образованием непрерывных рядов твердых растворов между обеими модификациями исходных соединений. Кривые ликвидуса и солидуса не имеют точек экстремума. На кривых полиморфного превращения $d' \leftrightarrow d$ также отсутствует точка экстремума.

Результаты РФА отожженных и медленно охлажденных сплавов показали, что

их дифракционные картины качественно аналогичны дифрактограммам низкотемпературных модификаций исходных соединений (рис. 2). С изменением состава происходит непрерывное смещение линий отражения между исходными соединениями. РФА сплавов, закаленных после отжига при 900К, показал, что они также однофазны и имеют кубическую структуру.

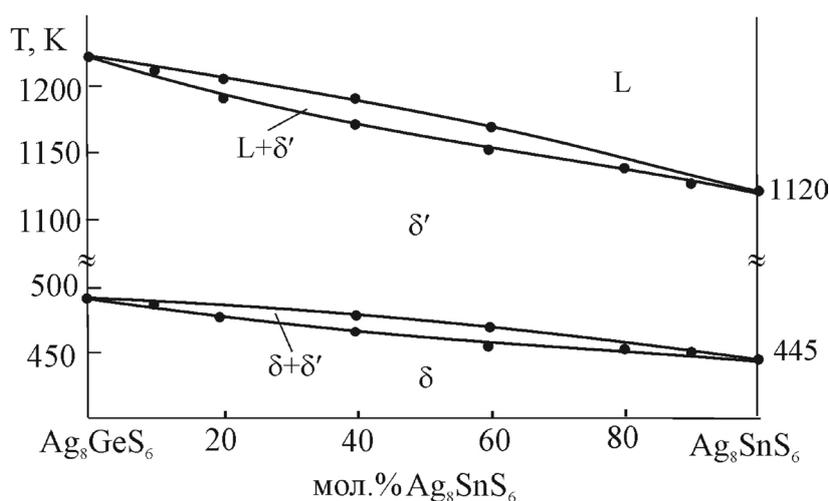


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$

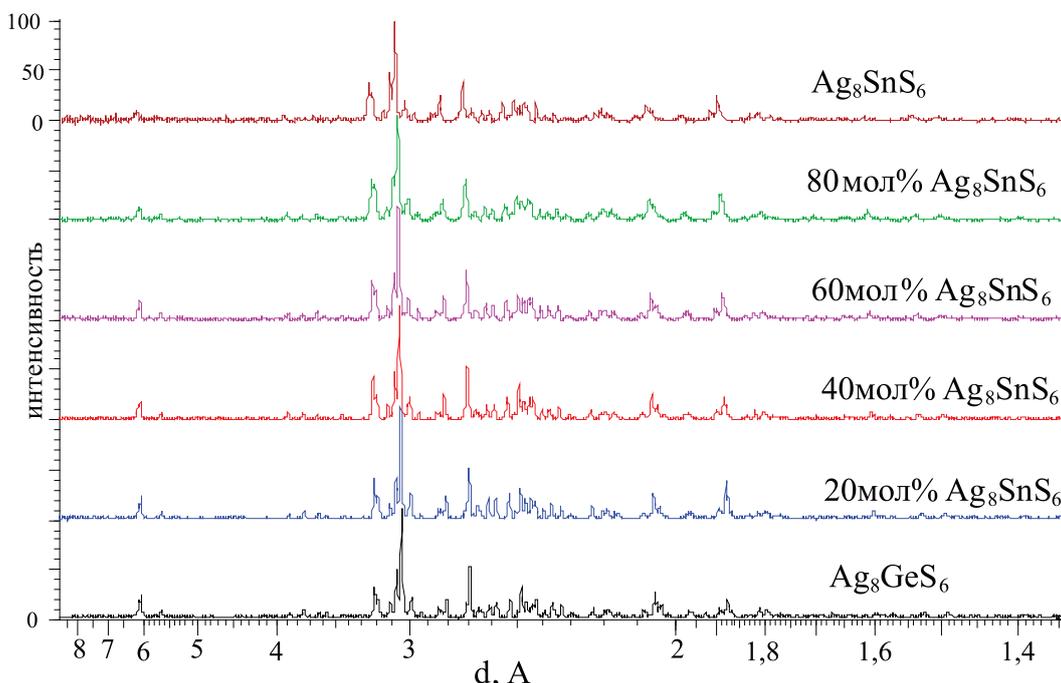


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы некоторых сплавов системы $Ag_8GeS_6-Ag_8SnS_6$

В табл. 2 приведены параметры кристаллических решеток твердых растворов на основе обеих модификаций соединений, а на рис. 1,б – изменение периода кубической решетки высокотемпературных твердых растворов с составом, которое подчиняется правилу Вегарда.

Образование непрерывного ряда твердых растворов в системе $Ag_8GeS_6-Ag_8SnS_6$ между низкотемпературными модификациями подтверждено методом ЭДС (рис. 3,б). Значения ЭДС цепей типа (1) непрерывно меняются с изменением состава, что также свидетельствует об образовании непрерывного ряда твердых растворов между низкотемпературными модификациями исходных соединений.

Таблица 2
Типы и параметры кристаллических решеток сплавов системы $Ag_8GeS_6-Ag_8SnS_6$

Состав, мол% Ag_8SnS_6	Сингония, пространственная группа, параметры решетки, Å			
	Комнатная температура			Закалка от 900К
	орторомбическая, $Pna2_1$			
	a	b	c	кубическая, F-34m
0 (Ag_8GeS_6)	15,1292	7,4565	10,5535	10,705
20	15,1777	7,4860	10,6071	10,736
40	15,2159	7,5052	10,6346	10,764
60	15,2299	7,5133	10,6440	10,797
80	15,2718	7,5296	10,6790	10,826
100	15,3338	7,5620	10,7244	10,858

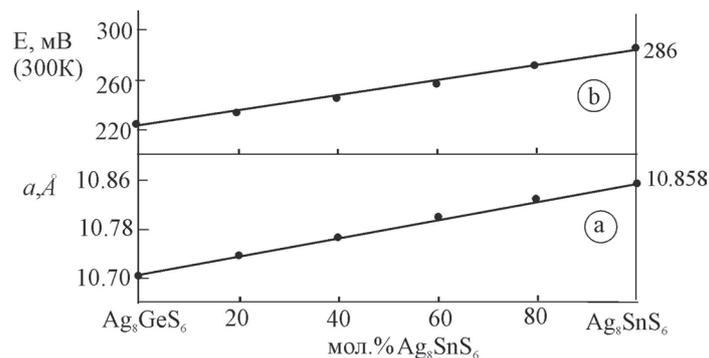


Рис. 3. Зависимость периода кристаллической решетки образцов, закаленных от 900К (а) и ЭДС концентрационных цепей типа (1) (б) от состава системы $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$

Для проведения термодинамических расчетов результаты измерений ЭДС были обработаны в приближении их линейной температурной зависимости методом наименьших квадратов и представлены (табл. 3) в виде уравнений типа [3]:

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

где n – число пар значений E и T ; S_E^2 и S_b^2 – дисперсии отдельных измерений ЭДС и постоянной b ; \bar{T} – средняя температура; t -критерий Стюдента. При доверительном интервале 95% и $n \geq 20$ критерий Стюдента $t \leq 2$ [3].

Таблица 3

Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для сплавов системы $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ ($T=300\text{-}390\text{K}$)

Фаза	$E, \text{mV} = a + bT \pm 2S_E(T)$
Ag_8GeS_6	$190,3 + 0,118T \pm 2 \left[\frac{6,4}{30} + 8,2 \cdot 10^{-5} (T - 345,2)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{S}_6$	$201,5 + 0,112T \pm 2 \left[\frac{0,9}{22} + 3,1 \cdot 10^{-5} (T - 344,3)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{S}_6$	$208,1 + 0,124T \pm 2 \left[\frac{1,3}{22} + 4,5 \cdot 10^{-5} (T - 343,7)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{S}_6$	$213,9 + 0,142T \pm 2 \left[\frac{1,6}{22} + 5,1 \cdot 10^{-5} (T - 343,5)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Ag}_8\text{Ge}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{S}_6$	$229,3 + 0,135T \pm 2 \left[\frac{2,4}{22} + 7,5 \cdot 10^{-5} (T - 344,1)^2 \right]^{1/2}$
Ag_8SnS_6	$248,1 + 0,126T \pm 2 \left[\frac{0,9}{22} + 2,8 \cdot 10^{-5} (T - 343,2)^2 \right]^{1/2}$

Из данных табл. 3 по соотношениям

$$\Delta \bar{G}_{\text{Ag}} = -zFE; \quad (3)$$

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

$$\Delta \bar{H}_{\text{Ag}} = -z \left[E + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] = -zFa; \quad (4)$$

рассчитали парциальные молярные термодинамические функции серебра ($\Delta \bar{G}, \Delta \bar{H}, \Delta \bar{S}$) в сплавах при 298 К (табл. 4).

Таблица 4

Ag₈GeS₆-Ag₈SnS₆ система в 298К-дә парциал моляр функциялары

Фаза	$-\overline{\Delta G}_{Ag}$	$-\overline{H}_{Ag}$	$\overline{\Delta S}_{Ag},$ $C \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
	$kC \cdot mol^{-1}$		
Ag ₈ GeS ₆	21,75 ± 0,12	18,36 ± 0,61	11,39 ± 1,75
Ag ₈ Ge _{0,8} Sn _{0,2} S ₆	22,66 ± 0,06	19,44 ± 0,36	10,80 ± 1,06
Ag ₈ Ge _{0,6} Sn _{0,4} S ₆	23,64 ± 0,08	20,08 ± 0,45	11,96 ± 1,29
Ag ₈ Ge _{0,4} Sn _{0,6} S ₆	24,72 ± 0,09	20,64 ± 0,47	13,70 ± 1,38
Ag ₈ Ge _{0,2} Sn _{0,8} S ₆	26,01 ± 0,10	22,12 ± 0,58	13,03 ± 1,67
Ag ₈ SnS ₆	27,56 ± 0,06	23,94 ± 0,35	12,16 ± 1,02

Кривые концентрационных зависимостей этих функций представлены на рис.4. Как видно, парциальная свободная энергия Гиббса и энтальпия серебра в сплавах являются монотонной функцией состава, что характерно для систем с непрерывными твердыми растворами замещения. Парциальная энтропия имеет несколько большую погрешность (вертикальные стрелки на рис. 4), поэ-

тому трудно точно определить характер концентрационной зависимости этой функции. Однако ее непрерывное изменение с составом не вызывает сомнения. Таким образом, характер концентрационных зависимостей парциальных молярных функций серебра подтверждает отсутствие структурных превращений в твердых растворах Ag₈GeS₆-Ag₈SnS₆ при комнатной температуре.

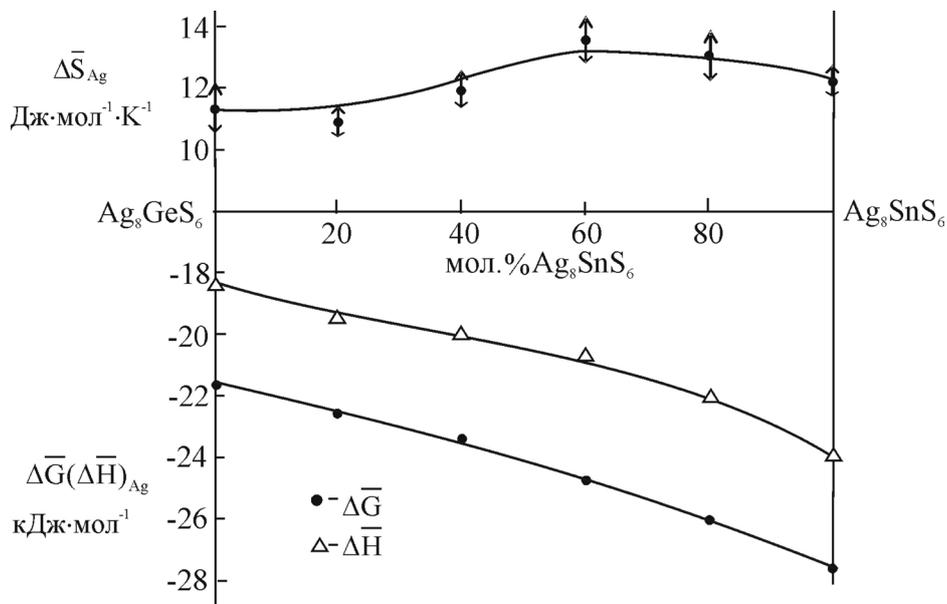


Рис. 4. Зависимости парциальных молярных функций серебра в системе Ag₈GeS₆-Ag₈SnS₆ (T=298K)

Заклучение

Квазитройная система $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ характеризуется образованием непрерывных рядов твердых растворов как между высокотемпературными кубическими, так и между низкотемпературными орторомбическими модификациями соединений Ag_8GeS_6 и Ag_8SnS_6 . Парциальные термодинамические функции серебра в сплавах $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$, вычисленные из данных измерений ЭДС подтверждают образование непрерывных твердых растворов при комнатной температуре.

Список литературы

1. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. – Баку: БГУ, 1993. – 342 с.
2. Эмсли Дж. Элементы / Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – С. 256.
3. 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).
4. Belandria E., Fernandez B.J. Temperature Dependence of the Optical Absorption of the Ternary Compound Ag_2SnS_3 // Jpn.App.Phys, 2000, v.39, p.293-295.
5. Chbani N., Cai X., Loireau Lozach A.M., Guiltard M. Ternaire argent-germanium-sulfure, quasibinaire disulfure de germanium-sulfure d'argent. conductivite electrique du verre le plus riche en argent // Mater. Res. Bull., 1992, v.27, pp. 1355–1361.
6. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag_8GeS_6 . Synthetischer Argyrodit // Monatsh. Chem., 1977, v.108, pp.901–913.
7. Fujikane M., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of Ag_8GeTe_6 // J.All.Comp., 2005, 396, p.280-282
8. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M= Si, Ge, Sn et X= S, Se, Te) // Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, pp.2263–2275.
9. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2$ pseudobinary join // Neues Jahrb. Mineral., Abh., 1989, v.160, pp.33–36.
10. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). // Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1978, pp.269–272.