

УДК 544.344.015.3: 546.56/57'22

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$ **¹Аббасова В.А., ¹Алвердиев И.Д., ¹Юсипов Ю.А., ²Бабанлы М.Б.**¹*Гянджинский Государственный Университет, Гянджа*²*Институт Катализа и Неорганической Химии им.М.Нагиева НАНА, Баку**e-mail: babanly_mb@rambler.ru*

Методом порошковой рентгенографии изучены твердофазные равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$. Установлено, что она характеризуется образованием ~30 мол% и 20 мол% твердых растворов на основе Cu_2GeS_3 и Ag_2GeS_3 , соответственно. Определены типы и параметры кристаллических решеток твердых растворов. Ключевые слова: сульфиды меди-германия, сульфиды серебра-германия, твердые растворы, порошковая рентгенография, кристаллическая решетка

SYNTHESIS AND ROENTGENOGRAPHYC INVESTIGATION OF SOLID SOLUTIONS IN THE $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$ SYSTEM**¹Abbasova V.A., ¹Alverdiyev I.J., ¹Yusibov Y.A., ²Babanly M.B.**¹*Ganja State University, Ganja*²*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS, Baku**e-mail: babanly_mb@rambler.ru*

The solid-phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$ system were studied by using the powder X-ray diffraction method. It is established that the system is characterized by the formation of ~30 mol% and 20 mol% solid solutions based on Cu_2GeS_3 and Ag_2GeS_3 . The lattice types and the crystal parameters of solid solutions are defined.

Keywords: copper-germanium sulfides, germanium-silver sulfides, solid solutions, powder X-ray diffraction, crystal lattice

Халькогениды меди и серебра с элементами подгруппы германия, в том числе соединения типа $\text{A}^{\text{I}}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{3}}$ ($\text{A}^{\text{I}}\text{-Cu, Ag; B}^{\text{IV}}\text{-Ge, Sn; X-S, Se, Te}$) являются ценными функциональными материалами, обладающими термоэлектрическими, фотоэлектрическими, оптическими и др. свойствами [2,8,9]. Некоторые из указанных соединений обладают ионной проводимостью по катиону $\text{Cu}^+(\text{Ag}^+)$ и могут быть использованы в качестве электрохимических сенсоров, электродов или электролитных материалов в устройствах электрохимического превращения энергии [3,6].

Для поиска и разработки физико-химических основ получения новых многокомпонентных халькогенидных фаз целесообразно исследование фазовых равновесий в системах, составленных из соединений – формульных или структурных аналогов, поскольку в них можно ожидать образование широких областей твердых растворов.

Ранее нами были изучены некоторые подобные системы- $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ [7], $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ [5], $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{SnS}_6$ [4], $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ [1], в которых выявлены новые фазы переменного состава, представляющие практический интерес как функциональные материалы.

В данной работе представлены результаты рентгенографического исследования твердофазных равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$.

Согласно [10], соединение Cu_2GeS_3 кристаллизуется в орторомбической структуре (Пр.гр. $\text{Imm}2$: $a=11.321$; $b=3.776$; $c=5.210\text{Å}$). В работе [12] исследованием монокристаллических образцов установлено, что Cu_2GeS_3 имеет моноклинную структуру (Пр.гр. $\text{C}c$) с параметрами: $a = 6.4396$, $b = 11.3041$, $c = 6.4193\text{Å}$, $\beta = 108,347^\circ$, $z=4$.

Ag_2GeS_3 кристаллизуется в ромбической структуре (Пр.гр. $\text{Cmc}2_1$) с параметрами решетки: $a=11.791$; $b=7.079$; $c=6.344\text{Å}$ [11].

ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

Соединения Cu_2GeS_3 и Ag_2GeS_3 для проведения исследований 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 двухзонных наклонных печах. Нижнюю горячую зону нагревали до температур на $\sim 30\text{-}50^\circ$ выше точки плавления синтезируемого соединения, а холодную до 650K , что несколько ниже температуры кипения серы. С учетом литературных

данных [2] о твердофазном разложении соединения Ag_2GeS_3 при 595К, для его полной гомогенизации неотожженный сплав был перетерт в порошок в агатовой ступке, тщательно перемешен, запрессован в таблетку и отожжен при температуре 570К в течение 1000 ч.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методом РФА. Порошковые рентгенограммы отожженных образцов снимали на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Параметры кристаллических решеток исходных соединений и промежуточных сплавов были определены по данным порошковых рентгенограмм с помощью программного обеспечения Topas V3.0. Для синтезированных соединений получены кристаллографические параметры, практически совпадающие с литературными данными [10, 11].

Сплавы системы Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3 готовили сплавлением исходных соединений в кварцевых ампулах в условиях вакуума с последующим ступенчатым гомогенизирующим отжигом при 800 К(500ч.) и 570 К(500ч.).

На рис. 1. представлены рентгенограммы некоторых сплавов системы Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3 после отжига в указанных режимах. Как видно, дифракционная картина сплава состава 20 мол% Ag_2GeS_3 аналогична таковой для Cu_2GeS_3 , а 80 мол% Ag_2GeS_3 – с соединением Ag_2GeS_3 . Дифрактограммы сплавов промежуточных составов (40 и 60 мол% Ag_2GeS_3) состоят из совокупности линий отражения обоих исходных соединений с некоторым смещением.

Для определения растворимости на основе исходных соединений нами построены графики концентрационных зависимостей межплоскостных расстояний, отвечающих наиболее сильным рефлексам на порошковых Cu_2GeS_3 ($d = 3.0517 \text{ \AA}$) и Ag_2GeS_3 ($d = 3.4211 \text{ \AA}$) (рис.2). Согласно рис.2, графики указанных концентрационных зависимостей имеют точки изломов при составах ~ 32 и ~ 79 мол% Ag_2GeS_3 , которые соответствуют предельным составам α - и β -твердых растворов, соответственно.

По данным порошковых рентгенограмм вычислены кристаллографические параметры фаз в системе Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3 , которые представлены в таблице.

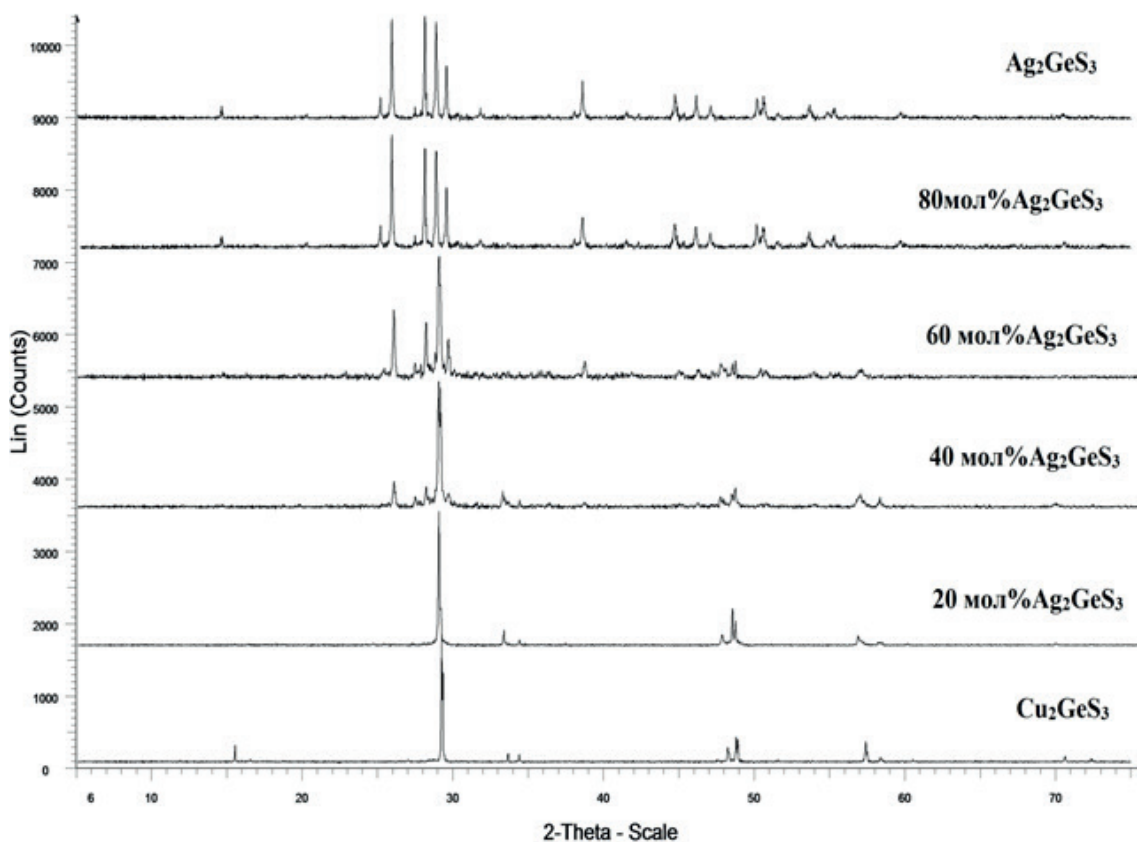


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы отожженных сплавов системы Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3

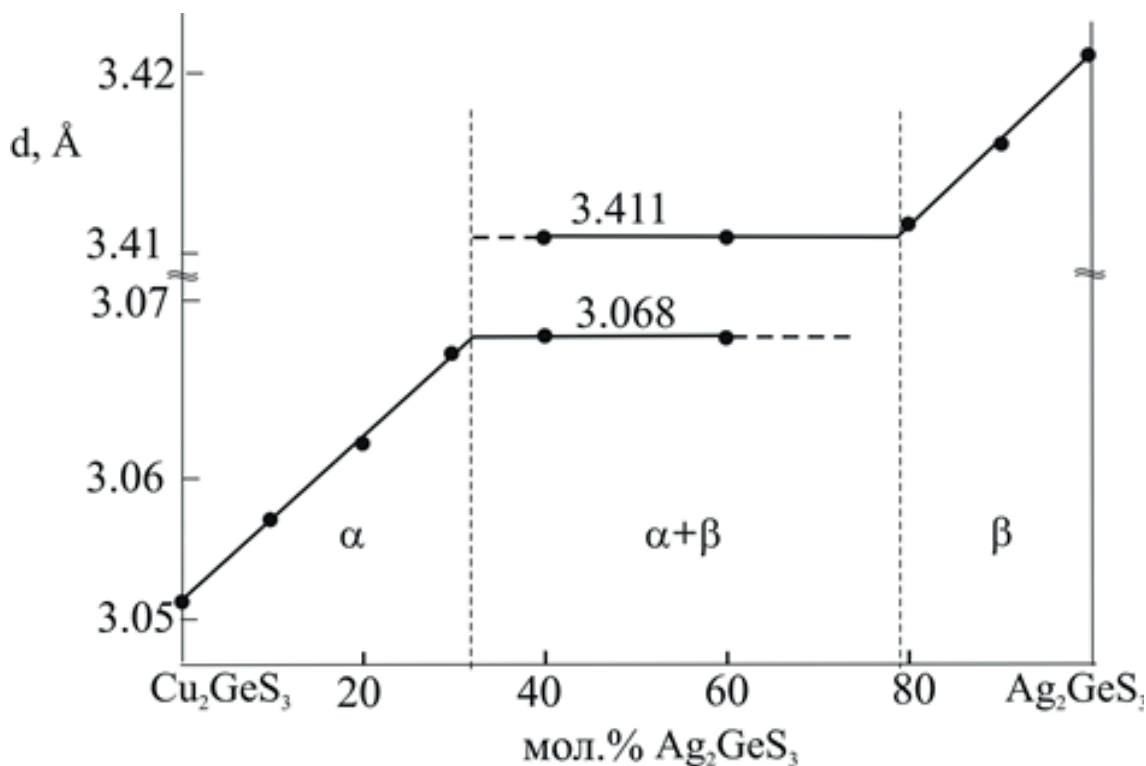


Рис.2. Зависимости межплоскостных расстояний, отвечающих наиболее интенсивным линиям отражения от состава

Таблица
Фазовые составы и кристаллографические параметры фаз в сплавах Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3

Состав, мол.% Ag_2GeS_3	Фазовый состав	Пространственная группа и параметры решетки, Å
0 (Cu_2GeS_3)	α	Пр.гр.Imm2: $a=11.3181(15)$; $b=3.7802(5)$; $c=5.2166(7)$
20	α	Пр.гр.Imm2: $a=11.3575(20)$; $b=3.7953(7)$; $c=5.2362(10)$
40	$\alpha+\beta$	Пр.гр.Imm2: $a=11.3837(18)$; $b=3.8025(8)$; $c=5.2456(10)$ Пр.гр.Cmc2 ₁ : $a=11.7326(20)$; $b=7.0159(10)$; $c=6.3087(8)$
60	$\alpha+\beta$	Пр.гр.Imm2: $a=11.3834(20)$; $b=3.8038(8)$; $c=5.2462(10)$ Пр.гр.Cmc2 ₁ : $a=11.7321(21)$; $b=7.0162(11)$; $c=6.3083(10)$
80	β	Пр.гр.Cmc2 ₁ : $a=11.7362(22)$; $b=7.0173(12)$; $c=6.3094(10)$
100	β	Пр.гр.Cmc2 ₁ : $a=11.7783(18)$; $b=7.0682(12)$; $c=6.3361(8)$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам РФА установлено, что в системе Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3 образуются широкие области твердых растворов на основе

исходных соединений Cu_2GeS_3 (30мол%) и Ag_2GeS_3 (20мол%). Определены типы и параметры кристаллических решеток исходных соединений и твердых растворов.

Список литературы

1. Алиева З.М., Багхери С.М., Алвердиев И.Дж., Юсубов Ю.А., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ // Неорган. Матер., 2014, т.50, №10, с.1063-1068
2. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: изд.БГУ, 1993, 342 с
3. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. т.1, изд.С.- Петерб. ун-та: 2000, 616 с
4. Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S., Alverdiyev I.J., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. The phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ system // J. Alloys Compd., 2014, v.611, pp.395–400
5. Alverdiyev I.J., Aliev Z.S., Bagheri S.M., Mashadiyeva L.F., Yusibov Y.A., Babanly M.B. Study of the $2\text{Cu}_2\text{S}+\text{GeSe}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se}+\text{GeS}_2$ reciprocal system and thermodynamic properties of the $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-x\text{Sex}$ solid solutions // J. Alloys Compd., 2017, v.691, pp.255-262
6. Babanly M.B., Yusibov Yu.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.
7. Bagheri S.M., Alverdiyev I.J., Aliev Z.S., Yusibov Y.A., Babanly M.B. Phase relationships in the $1.5\text{GeS}_2+\text{Cu}_2\text{GeS}_3 \leftrightarrow 1.5\text{GeSe}_2+\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ reciprocal system // J. Alloys Compd., 2015, v.625, pp.131–137
8. Berger L.I. Semiconductor materials. CRC Press, 1996, 493p
9. Jin X., Zhang L., Jiang G., Liu W., Zhu C. High open-circuit voltage of ternary Cu_2GeS_3 thin film solar cells from combustion synthesized Cu-Ge alloy // Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, v.160, pp.319–327
10. Khanafer M., Rivet J. and Flahaut J. Etude du systeme $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2$. // Bull.Soc.Chim.Fr, 1973, v.3, pp.859-862
11. Nagel A., Range K.J. Verbindungsbildung im System $\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{AgI}$ // Z. Naturforsch. B 33 (1978) 1461–1464.
12. Parasyuk O.V., Piskach L.V., Romanyuk Y.E., Olekseyuk I.D. et al. Phase relations in the quasi-binary $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{ZnS}$ and quasi-ternary $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Zn}(\text{Cd})\text{S}-\text{GeS}_2$ systems and crystal structure of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ // J. Alloys Compd., 2005, v.397, pp.85–94