

## AGI-GESE<sub>2</sub> SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI

N.A.BAYRAMOVA<sup>1</sup>, İ.F.HÜSEYNOVA<sup>2</sup>, T.A.ƏLİYEV<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Naxçıvan Dövlət Universiteti

<sup>2</sup>Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu

<sup>3</sup>Təbii Ehtiyatlar İnstitutu

\*Yazışılan müəllif: [nurtenbayramova123@gmail.com](mailto:nurtenbayramova123@gmail.com)

### NƏŞR TARİXİ:

Qəbul edilmə tarixi:  
09.09.2025

Nəşr edilmə tarixi:  
28.10.2025

### AÇAR SÖZLƏR:

gümüş yodid,  
germanium selenid,  
faza tarazlıqları,  
polimorf çevrilmə,  
evtektika

### XÜLASƏ

AgI–GeSe<sub>2</sub> sistemində faza tarazlıqları differensial termiki analiz və rentgenfaza analizi üsulları ilə təcrübi tədqiq edilmiş, onun T-x faza diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sistem kvazibinardır və evtektik tiyə aiddir. Evtektika 10 mol% GeSe<sub>2</sub> tərkibə malik olub, 535°C temperaturda kristallaşır. Alınmış nəticələr Ag<sub>2</sub>Se-AgI-GeSe<sub>2</sub> qatılıq üçbucağının müstəqil kvaziüçlü sistem olmasını göstərir və onun tədqiqini optimal planlaşdırmağa imkan yaradır.

## GİRİŞ

Gümüşün p<sup>2</sup> - elementlərlə xalkogenidləri maraqlı yarımkəçirici, fotoelektrik, termoelektrik və s. xassələrə malik olan qiymətli funksional materiallardır [1–4].

Bu materiallar sırasında argirodit ailəsi birləşmələri xüsusi yer tutur. Onların fiziki-kimyəvi tədqiqi hələ keçən əsrin 1960-cı illərindən başlamışdır. Məlum olduğu kimi, argiroditlər ailəsi ümumi formulu  $A_{(12-n)/m}^{m+} B^{n+} X_6^{2-}$  olan birləşmələri əhatə edir. Burada A<sup>m+</sup>, adətən bir- (Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>) və ya ikivalentli (Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>) kationlar, B<sup>n+</sup> - Ga<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, P<sup>5+</sup>, As<sup>5+</sup> kationları, X<sup>2-</sup> isə S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>, Te<sup>2-</sup> anionlarıdır [5-9]. Bu birləşmələr termoelektrik, fotoelektrik, optik xassələri nümayiş etdirən və günəş çeviricilərində, eləcə də müxtəlif fotovoltaiq proseslərdə tətbiq üçün böyük potensiala malik qiymətli ekoloji təmiz funksional materiallardır [7-9].

Xalkogenid argiroditləri ilə yanaşı, onların formulunda 6 xalkogen atomundan biri halogenlə əvəz olunmuş A<sub>7</sub>B<sup>I</sup>X<sub>5</sub>Y (Y=Cl, Br, I) tipli çoxsaylı dördlü anionəvəzləməli argiroditlər də mövcuddur [5, 6, 10, 11]. Bu sinif birləşmələrin bir çoxu yüksək ion keçiriciliyinə malikdirlər və ionselektiv elektrodlar, bərk elektrolitlər və s. kimi istifadə üçün perspektivlidirlər [12-16].

Yeni çoxkomponentli materialların, o cümlədən, argirodit ailəsi birləşmələri əsasında fazaların axtarışının və alınmasının fiziki-kimyəvi əsaslarının yaradılmasının ən effektiv yollarından biri müvafiq sistemlərdə faza tarazlıqlarının tədqiqidir [17-19].

Dördlü Ag-Ge-Se-I sistemində belə fazaların axtarışı baxımından AgI-GeSe<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>Se qatılıq müstəvisi maraqlı kəsb edir. Bu qatılıq müstəvisinin tədqiqi üçün təcrübi işləri planlaşdırılarkən məlum olmuşdur ki, onun AgI-GeSe<sub>2</sub> yan tərəfi üzrə elmi ədəbiyyatda heç bir məlumat yoxdur.

Qeyd olunanları nəzərə alaraq, bu işin məqsədi AgI-GeSe<sub>2</sub> sistemində faza tarazlıqlarının tədqiqi olmuşdur.

Sistemin ilkin birləşmələri ətraflı öyrənilmişdir. AgI birləşməsi 558 °C-də konkruent əriyir və 147 °C-də polimorf çevrilməyə məruz qalır [20]. Yuxarı temperaturu modifikasiya (HT-AgI) kubik quruluşda (F.q.r. *Im3m*, *a*=5,062 Å), aşağı temperaturu modifikasiya (RT-AgI) isə heksaqonal (F.q.r. *P6<sub>3</sub>mc*, *a*=4,99 Å, *c*=7,520 Å) quruluşda kristallaşır [20, 21]. HT-AgI kationkeçirici (Ag<sup>+</sup>) bərk elektrolitlərin klassik nümayəndəsidir. Bu fazanın elektrik keçiriciliyi (~1 Om<sup>-1</sup> sm<sup>-1</sup>) hələ

1914-cü ildə K. Tubandt və E. Lorenz [20] tərəfindən müəyyən edilmişdi. Onun anomal yüksək elektrik keçiriciliyi kristal quruluşun xüsusiyyətləri ilə bağlıdır. Elementar qəfəsdə  $Ag^+$  ionları üçün 42 mövqe vardır və bir elementar qəfəsdə hər gümüş kationuna 21 boş mövqe düşür. Gümüş ionları asanlıqla bu mövqələrin birindən digərinə keçə bilər, yəni delokallaşmış olur. Bu isə onun yüksək ion keçiriciliyinə səbəb olur [20-23].

$GeSe_2$  birləşməsi 742 °C-də konkrüent əriyir. Bu birləşmə polimorf çevrilməyə malikdir. Aşağı temperaturu (25-579°C) modifikasiyası rombik (F.qr.  $Pmnm$ ,  $a=6,950 \text{ \AA}$ ,  $b=12,220 \text{ \AA}$ ,  $c=23,040 \text{ \AA}$   $z=24$ ), yuxarı temperaturu (579-740°C) modifikasiyası isə monoklinik sinqoniyada kristallaşır (F.qr.  $P2_1/c$ ,  $a=7.030 \text{ \AA}$ ,  $b=16.840 \text{ \AA}$ ,  $c=11.820 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ 74'$ ,  $z = 16$ ) [24-26].

## TƏCRÜBİ HİSSƏ

$AgI-GeSe_2$  sistemində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakterini tədqiq etmək üçün əvvəlcə ilkin binar birləşmələr (hər biri 20 qram olmaqla) sintez edilmişdir. Sintez Sigma Aldrich firmasının istehsalı olan yüksək təmizlik dərəcəsinə malik olan bəsit maddələrin ( $Ag$ - çubuq, 99.997%, CAS 7440-22-4;  $Ge$ - külçə, 99.999%, CAS 7440-56-4;  $Se$ - qranul, 99.999%, CAS 7782-49-2;  $I$ - toz, 99.999%, CAS 7553-56-2) stexiometrik nisbətlərdə götürülmüş qarışıqlarının kvars ampulalarda vakuum şəraitində ( $10^{-2} \text{ Pa}$ ) birgə əridilməsi ilə aparılmışdır.

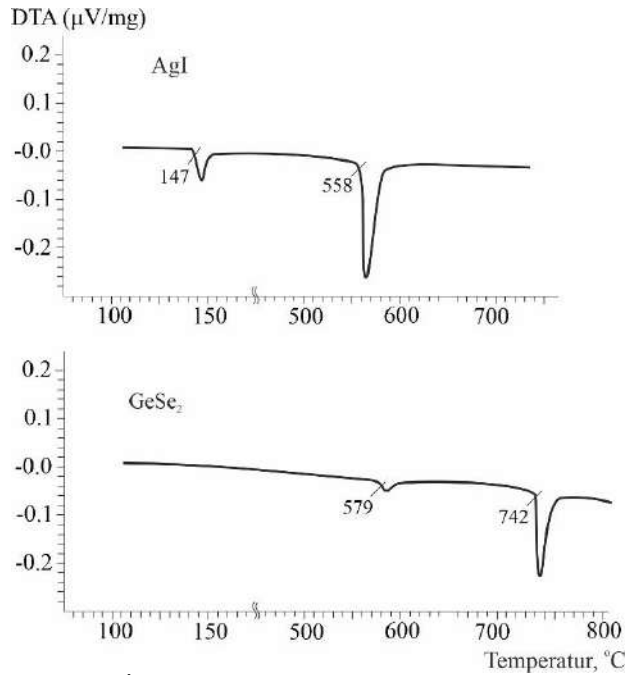
Birləşmələrin ərimə temperaturlarında yodun ( $T_{qay}=184 \text{ }^\circ\text{C}$ ) və selenin ( $T_{qay}=685 \text{ }^\circ\text{C}$  [27]) doymuş buxar təzyiqləri yüksək olduğundan hər iki birləşmənin sintezi maili sobada ikizonalı rejimdə aparılmışdır.

$AgI$  və  $GeSe_2$ -nin sintezi üçün xrom qarışığı ilə əvvəlcədən təmizlənmiş, uzunluğu ~15 sm, daxili diametrli ~1.4-1.6 sm olan şəffaf kvars ampuladan istifadə edilmişdir. Elementar yodun uçuculuğu səbəbindən əvvəlcə lazımı miqdarda gümüş çəkilmiş və ampulaya daxil edilmiş, sonra isə buzlu suda soyudulmuş ampulaya yod əlavə edilmiş və o vakuulaşdırılaraq ağı bağlanmışdır.

Hər iki birləşmənin sintezi zamanı ampulanın bir hissəsi (~ 6 sm) sobadan kənar qalmışdır. Uçucu elementin buxar təzyiqinə nəzarət etmək və ampulanın partlamasının qarşısını almaq məqsədilə ampulanın yuxarı hissəsi ("soyuq" zona) su ilə soyudulmuşdur. Soba tədricən sintez edilən birləşmənin ərimə nöqtəsindən 30–50<sup>0</sup> yüksək temperatura qədər qızdırılmışdır ("isti zona"). "Soyuq" zonada uçucu komponent kondensləşərək "isti" zonaya qaydır və reaksiyaya daxil olur. Reaksiya gedişində uçucu komponentin miqdarı getdikcə azalır və bir müddət sonra o, praktiki olaraq tam sərf olunur. Bundan sonra ampula tamamilə sobaya daxil edilmiş, 570 °C ( $AgI$ ) və ya 780 °C ( $GeSe_2$ ) 1 saat saxlanılmış, daha sonra yavaş-yavaş soyudulmuşdur.

Sintez edilmiş nümunələrin fərdiliyi DTA və RFA üsulları ilə yoxlanılmışdır. Hər iki birləşmənin DTA qızma əyriələrində iki istilik effekti aşkar edilmişdir: 147 °C və 558 °C ( $AgI$ ), 579 və 742 °C ( $GeSe_2$ ) (Şəkil 1). Daha aşağı temperatura malik kiçik piklər (147 və 579 °C) bu birləşmələrin polimorf keçid temperaturlarına, yüksək temperaturu endoeffektləri (558 və 742 °C) isə onların ərimə temperaturlarına uyğundur. Bu göstəricilər ədəbiyyat məlumatları [20-26] ilə tam uyğun gəlir. Rentgenfaza analizi də sintez edilmiş nümunələrin bircinsli olmasını təsdiq etmişdir. Toz difraktoqramları hər iki birləşmənin aşağı temperaturu modifikasiyası üçün ədəbiyyatdan məlum olan difraksiya mənzərələrinə malik olmuşdur. Onlar əsasında hesablanmış kristal qəfəs parametrləri ədəbiyyatda verilənlərlə [20-26] üst-üstə düşür.

Alınmış ilkin birləşmələrin müxtəlif nisbətlərdə qarışıqlarının vakuulaşdırılmış kvars ampulalarda 780 °C-də əridilməsi ilə  $AgI-GeSe_2$  sisteminin xəlitələri hazırlanmışdır. Tarazlıq halına maksimal yaxınlaşmaq məqsədilə nümunələr tədricən 450 °C -ə qədər soyudulmuş və bu temperaturda 500 saat müddətində termiki emal edilmişdir.



**Şəkil 1.** İlk birləşmələrin DTA qızma ayrılırları

Tədqiqatlar DTA (NETZSCH 404 F1Pegasus sistemi, qızma sürəti 10 dər. / dəq., xromel-alumel termocütlər) və RFA (Bruker D8 ADVANCE difraktometri,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  şüalanması,  $2\theta = 5-75^\circ$ ) üsulları ilə aparılmışdır.

Temperatur  $\pm 2^\circ$  xəta ilə, kristal qəfəs parametrləri isə  $\pm 0,00001 \text{ \AA}$  xəta ilə təyin olunmuşdur.

#### Nəticələr və onların müzakirəsi

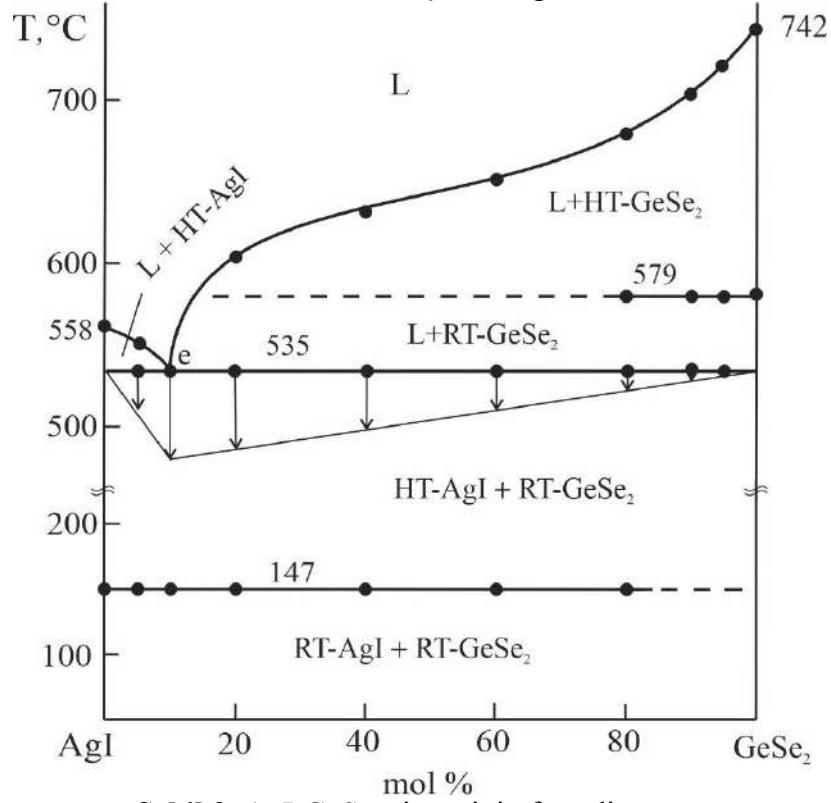
Termiki emaldan keçirilmiş nümunələrin DTA nəticələri Cədvəl 1-də, onlar əsasında qurulmuş faza diaqramı isə Şəkil 2-də verilmişdir.

**Cədvəl 1.** AgI–GeSe<sub>2</sub> sisteminin xəlitələrinin DTA nəticələri

Tərkib, mol % AgI	Termiki effektlər, °C
0 (GeSe <sub>2</sub> )	147; 558
5	147; 535; 535-550
10	146, 535
20	147; 536; 536-606
40	146; 534; 534-632
60	147; 535; 579; 579-645
80	147; 535; 579; 579-680
90	535; 580; 580-705
95	535; 579; 579-721
100	742

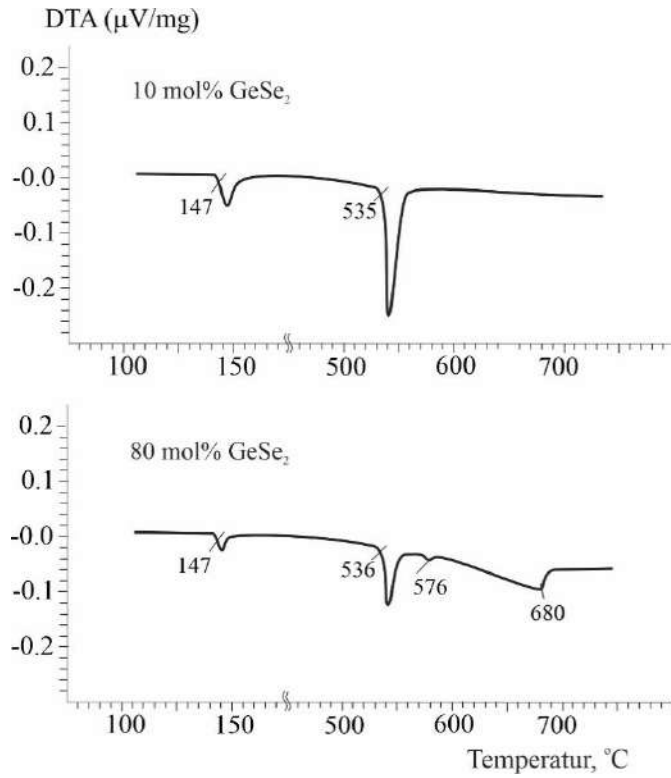
Faza diaqramından görünür ki, AgI–GeSe<sub>2</sub> sistemi kvazibinardır və evtektik tipə aiddir. Evtektikanın tərkibi Tamman üçbucağı qurmaqla dəqiqləşdirilmişdir: 535°C və 10 mol% GeSe<sub>2</sub>-dir. Tamman üçbucağı həmçinin göstərir ki, evtektika temperaturunda komponentlərin qarşılıqlı həllolması çox cüzidir. İlk birləşmələr əsasında hiss olunacaq bərk məhlulların əmələ gəlməməsi, həmçinin, onların polimorf çevrilmə temperaturlarının baxılan sistemdə dəyişməməsidir (Şəkil 2). AgI birləşməsinin polimorf çevrilməsinə aid termiki effekt daha intensiv olduğundan 0-80 mol%

GeSe<sub>2</sub> tərkibli bütün nümunələrdə, GeSe<sub>2</sub> birləşməsinin polimorf keçidinə aid çox zəif effekt isə yalnız bu birləşmə ilə çox zəngin olan nümunələrdə aşkar olunmuşdur. Nümunə üçün Şəkil 3-də 10 və 80 mol% GeSe<sub>2</sub> nümunələrin qızma əyriləri verilir. Göründüyü kimi, hər iki nümunənin qızma əyrisində 147 °C-də termiki effekt müşahidə olunur. Xəlitədə gümüş yodinin miqdarı azaldıqca onların intensivliyi tədricən azalır. 80 mol% GeSe<sub>2</sub> tərkibli nümunənin termoqramında 579 °C-də müşahidə olunan çox zəif endotermik effekt GeSe<sub>2</sub>-in polimorf çevrilməsini əks etdirir. Hər iki termoqramda 535 °C -də müşahidə olunan dəqiq və intensiv endotermik effekt evtektik tarazlığa aiddir. 80 mol% GeSe<sub>2</sub> tərkibli əyrisində 579-680 °C temperatur intervalını əhatə edən yaygın termiki effekt HT-GeSe<sub>2</sub>-nin monovariant kristallaşmasını göstərir.

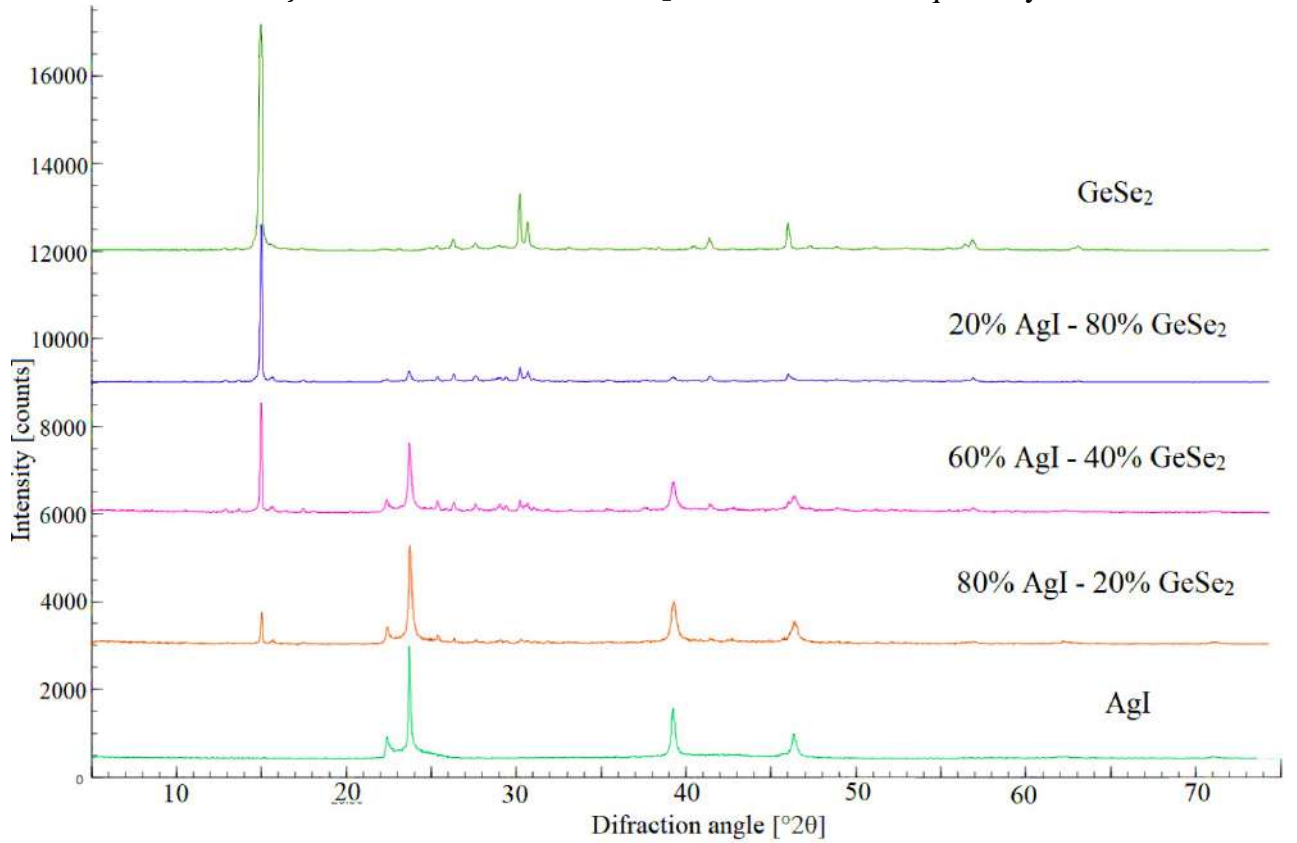


Şəkil 2. AgI-GeSe<sub>2</sub> sisteminin faza diaqramı

Faza diaqramından həmçinin görünür ki, GeSe<sub>2</sub> birləşməsinin likvidus əyrisi S şəkillidir. Bu, dolayısı ilə göstərir ki, baxılan sistem maye halda təbəqələşməyə meillidir. Bu gözləniləndir, çünki, ilkin birləşmələrdə kimyəvi rabitə təbiətə bir qədər fərqlidir: AgI tipik ion birləşməsi olduğu halda, GeSe<sub>2</sub> polyarlığı nisbətə az olan kovalent rabitəyə malikdir.



Şəkil 3. 10 və 80 mol% GeSe<sub>2</sub> nümunələrin DTA qızma əyriləri



Şəkil 4 . AgI– GeSe<sub>2</sub> sisteminin nümunələrinin toz difraktoqramları

RFA nəticələri qurulmuş faza diaqramını təsdiq edir. Şəkil 4-də verilən toz difraktoqramlarından aydın görünür ki, sistemin aralıq tərkibli ərintilərinin difraksiya mənzərələri ilkin birləşmələrə aid reflekslər toplusundan ibarətdir. Bu, həmin nümunələrin ilkin birləşmələrin ikifazlı qarışığından ibarət olmasını təsdiq edir. Aralıq xəlitələrdə ilkin birləşmələrə aid

əksolunma bucaqlarının dəyişməz qalması sistemdə hiss olunacaq bərk məhlul sahələrinin mövcud olmaması sübut edir (Şəkil 4).

## NƏTİCƏ

Beləliklə, AgI–GeSe<sub>2</sub> sistemində faza tarazlıqlarının tədqiqi nəticəsində müəyyən edildi ki, bu sistem kvazibinardır və sadə evtektik tipə aid faza diqramına malikdir. Sistemdə aralıq birləşmələr və hiss olunacaq bərk məhlul sahələri əmələ gəlmir. Təqdim olunmuş nəticələr müstəqil elmi əhəmiyyətə malik olmaqla yanaşı, Ag<sub>2</sub>Se–AgI–GeSe<sub>2</sub> qatılıq üçbucağı üzrə gələcək fiziki-kimyəvi tədqiqatların optimal planlaşdırmasına imkan açır.

## ƏDƏBİYYAT

1. Бабанлы, М.Б., Юсубов, Ю.А., Абишев, В.Т. (1993). Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ. 342 с.
2. Ahluwalia, G.K. (2016). Applications of Chalcogenides. Springer.
3. Woodrow, P. (2018). Chalcogenides: Advances in Research and Applications. Nova Science Publishers.
4. [Scheer, R., Schock, H.W. \(2011\). Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices. Wiley-VCH, 384 p.](#)
5. Kuhs, W.F., Nitsche, R., Scheunemann, K. (1979). The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Material Research Bulletin*, 14(2), 241-248
6. Nilges, T., Pfitzner, A. (2005). A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: structure – property relations of high temperature ion conductors. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 220(2-3), 281-294.
7. Li, J., Wu, N. (2015). Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation, a review. *Catalysis Science & Technology*, 5, 1360-1384
8. Lin, S., Li, W., Pei, Y. (2021). Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Materials Today*, 48, 198-213
9. Wang, B., Li, S., Luo, Y., Yang, J., Ye, H., Liu, Y., Jiang, Q. (2024). A new thermoelectric Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub> argyrodite for room temperature application: sensitivity of thermoelectric performance to cooling conditions. *Material Advances*, 5, 3735
10. Laqibi, M., Cros, B., Peytavin, S., Ribes, M. (1987). New silver superionic conductors Ag<sub>7</sub>XY<sub>5</sub>Z (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I) – Synthesis and electrical studies. *Solid State Ion*, 23(1-2), 21-26.
11. Nagel, A., Range, K.J. (1979). Die Kristallstruktur von Ag<sub>7</sub>GeS<sub>5</sub>I. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 34, 360-362.
12. Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Kovacs, Gy.Sh., Desnica-Frankovic, I.D., Molnar, A.A., Panko, V.V., Slivka, V.Yu. (2002). Electrical and optical absorption studies of Cu<sub>7</sub>GeS<sub>5</sub>I fast-ion conductor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(2), 267-271.
13. Pogodin, A.I., Filep, M., Malakhovska, T., Vakulchak, V., Komanicky, V. (2023). Recrystallization effect on mechanical parameters and increasing of Ag<sup>+</sup> ionic conductivity in Ag<sub>7</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)S<sub>5</sub>I ceramic materials. *Solid State Science*, 140, 107203
14. Studenyak, I.P., Pogodin, A.I., Studenyak, V.I., Filep, M.J., Kokhan, O.P., Kúš, P., Azhniuk, Y.M., Zahn, D.R.T. (2021). Structure, electrical conductivity, and Raman spectra of (Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>)<sub>7</sub>GeS<sub>5</sub>I and (Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>)<sub>7</sub>GeSe<sub>5</sub>I mixed crystals. *Material Research Bulletin*, 135, 111116.
15. Studenyak, I.P., Kranjec, M., Bilanchuk, V.V., Kokhan, O.P., Orliukas, A.F., Kazakevicius, E., Kezionis, A., Salkus, T. (2009). Temperature variation of electrical conductivity and absorption edge in Cu<sub>7</sub>GeSe<sub>5</sub>I advanced superionic conductor, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, 1478-1481
16. Belin, R., Zerouale, A., Pradel, A., Ribes, M. (2001). Ion dynamics in the argyrodite compound Ag<sub>7</sub>GeSe<sub>5</sub>I: non-Arrhenius behavior and complete conductivity spectra. *Solid State Ion*, 143(3-4), 445-455
17. Cantor, B. (2024). Exploring Multicomponent Phase Space to Discover New Materials. *Journal of phase equilibria and diffusion*, 45, 188–218
18. Babanly, M.B., Yusibov, Y.A., Imamaliyeva, S.Z., Babanly, D.M., Alverdiyev, I.J. (2024). Phase diagrams in the development of the argyrodite family compounds and solid solutions based on them. *Journal of phase equilibria and diffusion*, 45, 228-255
19. Babanly, M.B., Mashadiyeva, L.F., Imamaliyeva, S.Z., Babanly, D.M., Tagiev, D.B., Yusibov, Yu.A. Complex copper-based chalcogenides: a review of phase equilibria and thermodynamic properties. *Condensed Matter and Interphases*, 26(4), 579-619.
20. Иванов-Щиц, А.К., Мурин, И.В. (2000). Ионика твердого тела. т.1. С-Петербург: С- Петербург ун-т, 616 с.
21. Hull, S. (2007). "Superionics: crystal structures and conduction processes". *Reports on Progress in Physics*. 67 (7), 1233–1314.

22. Mohan, D.B., Sunandana, C. (2004). Nanophases in mechanochemically synthesized AgI–CuI system: structure, phase stability and phase transitions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(10), 1669–1677.
23. Binner, J.G.P., Dimitrakis, G., Price, D.M., Reading, M., Vaidhyanathan, B. (2006). Hysteresis in the  $\alpha$ - $\beta$  phase transition in silver iodide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84(2), 409–412.
24. Зломанов, В.П., Новоселова, А.В. (1987). Р-Т-х диаграммы состояния системы металл-галкоген. Москва: Наука, 135 р.
25. Vassilev, V. Tomova, K and Parvanova, V. (2006). Phase equilibria in the GeSe<sub>2</sub>–SnSe system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86, 199-203
26. Шелимова, Л.Е., Томашик, В.Н. и Грыцив, В.И. (1991). Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. Москва: Наука, 368 с.
27. Emsley, J. (1993). The Elements, second edition. London: Clarendon press, 256 p