



## **Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-PbS və Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> sistemlərində faza tarazlığının tədqiqi**

### **Kimya və kimya texnologiyası**

**Qurbanov H.R., Məmmədov Ş.H., Cahangirova S.K.,  
Ağayeva R.M., Rəhimova V.M.**

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti  
Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti  
AMEA-nın M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu  
E-mail: msharafat@list.ru*

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının (DTA, RFA, MGA) kompleks nəticələri əsasında ilk dəfə olaraq Ag<sub>2</sub>S-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS kvaziüçlü sisteminin Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-PbS və Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> kəsilərində faza tarazlığı tədqiq olunmuş və onların hal diaqramları qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-PbS kəsiyi kvazibinar olub, evtetik tiplidir. Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub> əsasında 5 mol% xalkopirit tipli, PbS əsasında isə 8 mol% kubik quruluşlu bərk məhlul əmələ gəlir. AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> birləşməsi inkonqruent əridiyindən Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> sistemi qismən kvazibinar olub, komponentlər əsasında məhdud bərk məhlul sahəsi əmələ gəlir.

*Açar sözlər:* sistem, faza tarazlığı, diaqram, evtektika, rentgenfaz analizi.

### **Giriş**

Gümüş, gürğuşun və qalliumun sulfid birləşmələri iştirak edən sistemlərin tədqiqinə olan maraq əsasən bu birləşmələrin alternativ enerji mənbələrinin alınmasında (günəş batareyalarında), fotodiodların, lüminotorların və s. istehsalında tətbiqi ilə bağlıdır [1, 4-8]. AgGaS<sub>2</sub> birləşməsi Ag<sub>2</sub>S-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sistemində əmələ gəlir [6] və 1270K temperaturda parçalanmadan əriyir. AgGaS<sub>2</sub> xalkopirit quruluş tipində kristallaşır [5], elementar qəfəsin parametrləri  $a = 5,74$ ,  $c = 10,26 \text{ \AA}$  f.q. I42d, sıxlığı  $4.60 \text{ q/sm}^3$ , qadağan olunmuş zolağının eni isə  $\Delta E = 2,75 \text{ eV}$ -dur. Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub> birləşməsi 1063K-də konqruent əriyir [9] və ortorombik sinqoniyada kristallaşır ( $a = 10,777$ ,  $b = 7,706$ ,  $c = 7,605 \text{ \AA}$ ).

Qurğuşun-sulfid (PbS) 1400K-də parçalanmadan əriyir, kubik quruluşda kristallaşır ( $a = 5,935 \text{ \AA}$ ) [10], qadağan olunmuş zolağının eni  $\Delta E < 0,42 \text{ eV}$  olan yarımkəçiricidir [2, 10, 11].

### **Məsələnin qoyuluşu**

Təqdim olunan işin məqsədi Ag<sub>2</sub>S-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS kvaziüçlü sisteminin Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-PbS və Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> kəsikləri üzrə öyrənilməsi, alınan dəyişən tərkibli fazaların fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqindən ibarətdir.

### **Həll üsulları**

Göstərilən sistemlərdə qarşılıqlı təsirin öyrənilməsi məqsədilə dördlü ərintilər xüsusi təmiz elementlərdən istifadə etməklə öncədən alınmış liqaturdan (Ag<sub>2</sub>S, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PbS) istifadə etməklə havası qovulmuş kvarts ampulada sintez olunmuşdur. Sintezin maksimal temperaturu

1150-1400 K olmuşdur. Sintez başa çatdıqdan sonra ampula bu rejimdə 1 saat saxlanıldıqdan sonra 15-20<sup>0</sup>/saat sürətilə 800 K-nə kimi soyudulmuş və bu rejimdə uzun müddət homogenləşdirilmişdir. Sintez nəticəsində xarici görünüşünə görə bircinsli, fiziki-kimyəvi tədqiqat üçün yararlı kompakt qara rəngli nümunələr alınmışdır. Göstərilən rejimlə 12 müxtəlif tərkibli ərinti sintez olunmuşdur (cədvələ bax). Alınmış ərintilər differensial-termiki (NTR-73 aparatı, xromel-alyumel termocütü, qızma sürəti 10-15<sup>0</sup>/dəq., etalon maddə – közərdilmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), rentgenfaz analizi (RFA, D2 PİLSENER difraktometri, CuK<sub>α</sub> – şüalanması, Ni – filtri) və metalloqrafik (MİM-mikroskopu) analiz metodları ilə tədqiq olunmuşdur.

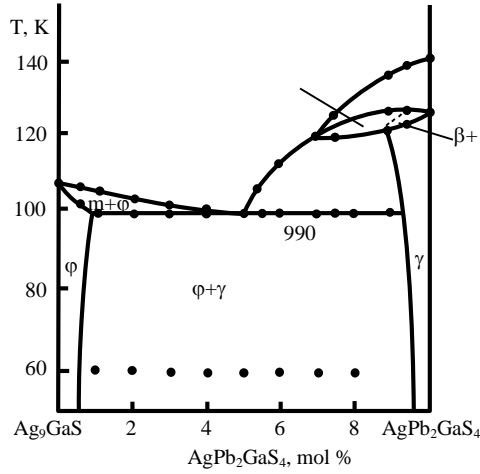
**Alınmış nəticələr və onların müzakirəsi.** Fiziki-kimyəvi analizin nəticələrinə əsasən qurulmuş Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> sistemin T-x faza diaqramı 1-ci şəkildə verilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> tərkibli dördlü birləşmə AgGaS<sub>2</sub>-PbS kvazibinar kəsiyinin tədqiqi zamanı bizim tərəfimizdən ilk dəfə alınmışdır [3]. AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> birləşməsinin elementar qəfəsinin parametrləri  $a = 8,20$ ,  $b = 6,94$ ,  $c = 6,62 \text{ \AA}$ , fəza qrupu Pmm2<sub>1</sub> olan ortorombik sinqoniyada kristallaşır. AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> birləşməsi 1250K temperaturda peritektik reaksiya ( $m + PbS \rightleftharpoons AgPb_2GaS_4$ ) üzrə əmələ gəldiyindən Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>- AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> sistemi qismən kvazibinar olub, komponentlərin 70-100 mol % AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> intervalında və 1180K temperaturdan yuxarıda özünü qeyri-kvazibinar kəşik kimi aparır. Sistemin göstərilən intervalında subsolidusda üsfazalı ərintilər ( $m + \beta + \gamma$ ) birlikdə kristallaşır. 0-70 mol % AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> qatılıq intervalında ərintilər evtektik tarazlıqda olması ilə xarakterizə olunur. Evtektik nöqtənin koordinatları: tərkib – 50 mol % AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub>, ərimə temperaturu 990K.

Cədvəl. Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub> - AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> sisteminin ərintilərinin termiki, mikroquruluş, rentgenoqrafik və mikrobərkliyin təyini nəticələri

Tərkib, mol% AgPb <sub>2</sub> GaS <sub>4</sub>	Qızma istilik effektleri, K	Sıxlıq q/sm <sup>3</sup>	Mikrobərklik, MPa	Faza tərkibi
0,0	1063	4,58	3650 -	Bir faza(φ)
5,0	1020,1060	4,64	3660 -	φ
10	990, 1050	-	3660	φ+γ
20	990,1030	4,68	3670	φ+γ
30	990,1010	4,70	3660	φ+γ
40	990,1000	4,76	-	φ+γ
50	990	4,80	evtektika	φ+γ
55	990,1045	4,92	-	φ+γ
60	990,1115	4,92	-	φ+γ
70	990,1180,1200	5,06	- 2360	φ+γ
75	990,1180,1210,1250	-	- 2360	φ+γ
80	995,1190,1235,1290	5,10	- 2360	φ+γ
90	990,1200,1340	-	- 2400	φ+γ
95	1215,1200,1370	5,20	- 2360	γ
100	1400	5,25	- 2350	Bir faza(φ)

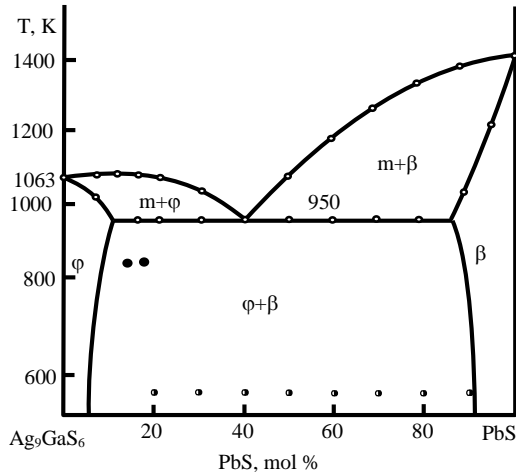
Cədvəldən görüldüyü kimi sistemdə tərkibdən asılı olaraq iki sıra mikrobərklik alınır: 3650÷3670 MPa və 2350÷2400 MPa. Onlardan birincilər AgGaS<sub>2</sub> əsasında φ bərk məhlullarının, ikincilər isə AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> əsasında γ bərk məhlulların mikrobərkliyinə uyğun gəlir. İkinci komponentin miqdarı artdıqca mikrobərkliyin qiymətinin artması onların əsasında bərk məhlulun əmələ gəlməsini təsdiqləyir. Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub> və AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> əsasında həllolma sahəsi müvafiq olaraq 6 və 4 mol % təşkil edir.

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-PbS kəsiyi Ag<sub>2</sub>S-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS kvaziüçlü sisteminin kvazibinar kəsiyi olub, sadə evtektik tiplidir. Evtektik nöqtənin koordinatları: 45 mol % PbS və  $T = 950 \text{ K}$ . Sistemin likvidusu iki kristallaşma əyrisindən ibarət olub, 45 mol% PbS tərkibində kəşişir. Komponentlər əsasında evtektik temperaturda həllolma müvafiq olaraq



Şəkil 1. Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> sisteminin faza diaqramı:  
○ – birfazlı; ● – ikifazlı

10 və 12, otaq temperaturunda isə Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub> əsasında 5 mol%, PbS əsasında isə 8.5 mol % bərk məhlul əmələ gəlir. Rentgenoqrafik analizin nəticələrinə əsasən Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub> əsasında alınan bərk məhlullar ortorombik ( $a = 10.777 \div 10.868 \text{ \AA}$ ), PbS əsasında əmələ gələn bərk məhlullar isə NaCl tipli kubik quruluşda kristallaşır. 5-91.5 mol% PbS qatılıq intervalındakı ərintilərin rentgenoqramı  $\varphi$  və  $\beta$  bərk məhlulların difraksiya xətlərindən ibarətdir.



Şəkil 2. Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-PbS sisteminin faza diaqramı:  
○ – birfazlı; ● – ikifazlı

### Nəticə

Beləliklə, ilk dəfə olaraq Ag<sub>2</sub>S-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS kvaziüçlü sistemi Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub>, Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-PbS kəsikləri üzrə öyrənilmiş və onların T-x faza diaqramları qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, birinci kəsik qismən kvazibinar, ikinci kəsik isə kvazibinar kəsik olub, eutektik tiplidir. Komponentlər əsasında məhdud həllolma sahəsi əmələ gəlir.

### **Ədəbiyyat**

1. Zhou Beijun, Zhu Shifu and eth. Growth of AgGaS<sub>2</sub> single crystal by descending crucible with rotation method and observation of properties. // Chinese Soc. Bull. – 2001. – Vol.146, №3. – Pp.2009-2013.
2. Заргарова М.И., Мамедов А.Н., Аждарова Д.С. и др. Неорганические вещества, синтезированные и исследованные в Азербайджане. // Справочник. – Баку: ЭЛМ, 2004. – 462 с.
3. Cahangirova S.K., Məmmədov Ş.H. AgGaS<sub>2</sub>-PbS sistemində faza tarazlığı. / Kimyanın aktual problemləri. XII Beynəlxalq Elmi Konfransın materialları. – Bakı, 2018. – Səh.121-122.
4. Chemla D.S., Koracek P.J., Rubertson D.S., Smith R.C. Silver tiogallate, a new material with potential for infrared devices. // Optics Commun. – 1991. – Vol.3, №1. – Pp.29-31.
5. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. – М.: Сов.радио, 1968. – 302 с.
6. Olekseyuk J.D., Parasyuk O.V., Halka V.O et al. Phase equilibria in the quasiternary system Ag<sub>2</sub>S-CdS-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. // J.Alloy and Compounds. – 2001. – Vol.325, № 1. – Pp.167-179.
7. Singh N.B., Hopkins. Effect of annealing on optical quality of AgGaS<sub>2</sub> single crystals. // J.Mater. Science. – 1986. – Vol.21. – Pp.837-840.
8. Власенко О.И., Левицкий С.М., Кривоков Ц.А. Термоэлектрические свойства соединений PbS и PbSe. // Физ.тв.тела. – 2006. – Т.7, № 4. – С.660-662.
9. Brand G., Kramer V. The Ag<sub>2</sub>S-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system. // Mater.Res.Bull. – 1976, №11. – Pp.1381-1388.
10. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. – М.: Высшая школа, 1975. – 302 с.
11. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. – М.: Металлургия, 1972. – 404 с.

### **Резюме**

**Гурбанов Г.Р., Мамедов Ш.Х., Джахангирова С.К., Агаева Р.М., Рагимова В.М.**  
**Исследование фазового равновесия в системах Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-PbS и Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub>**

Впервые на основе комплексных методов физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА) исследовано фазовое равновесие в сечении Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-PbS и Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> в квазитройной системе Ag<sub>2</sub>S-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS, построены их диаграммы состояния. Установлено, что сечение Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-PbS является квазибинарным и относится к эвтектическому типу. На основе AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> образуется твердый раствор 5 мол.% халькопиритного типа, а на основе PbS 8 моль.% кубического типа. Система Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> является частично квазибинарным сечением из-за инконгруэнтного расплавления AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub>. На основе исходных компонентов в системе образуется область твердого раствора ограниченного типа.

*Ключевые слова:* система, фазовое равновесие, диаграмма, эвтектика, рентгеновский анализ.

### **Summary**

**Gurbanov H.R., Mammadov Sh.H., Jahangirova S.K.,**  
**Aghayeva R.M., Rahimova V.M.**

**The study of phase equilibrium in Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-PbS and Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> systems**

For the first time the Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-PbS and Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-APb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> of quasi-ternary system Ag<sub>2</sub>S-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-PbS has been investigated on the basis of the physical-chemical analysis methods (DTA, RFA, MGA) and constructed its phase diagram. It has been established that, the Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-PbS cross section is quaternary and is of eutectic type. Based on AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub>, 5 mol% of chalcopyrite, 8 mol% type of solid solution based on PbS has been formed. The Ag<sub>9</sub>GaS<sub>6</sub>-AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub> system is partly quasibinary cut because of the incongruent melt of the AgPb<sub>2</sub>GaS<sub>4</sub>. On the base of initial components the sphere of a limited solid solution is formed in the system.

*Key words:* system, phase equilibrium, diagram, eutectic, x-ray analysis.