

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. Юсипов^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 политемических 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 $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$ ($\text{A}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 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, фотоэлектронических 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, $P2_12_12_1$, $a = 0.4333$, $b = 0.7062$, $c = 0.7764$
НТ-Ag ₂ Se [42]	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, $a = 0.4983$
RT-Ag ₂ Te [45]	Моноклинная, $P12_1/c1$, $a = 0.8058$, $b = 0.4468$, $c = 0.8977$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 123.04^\circ$
ИТ-Ag ₂ Te [46]	Кубическая, $Im\bar{3}m$, $a = 0.529$
НТ-Ag ₂ Te [44]	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, $a = 0.66433$
RT-Ag ₈ GeSe ₆ [49]	Орторомбическая, $Pmn2_1$, $a = 0.7823$, $b = 0.7712$, $c = 1.0885$
НТ-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 закалывали 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 отожденных 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

бической сингонии. 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.

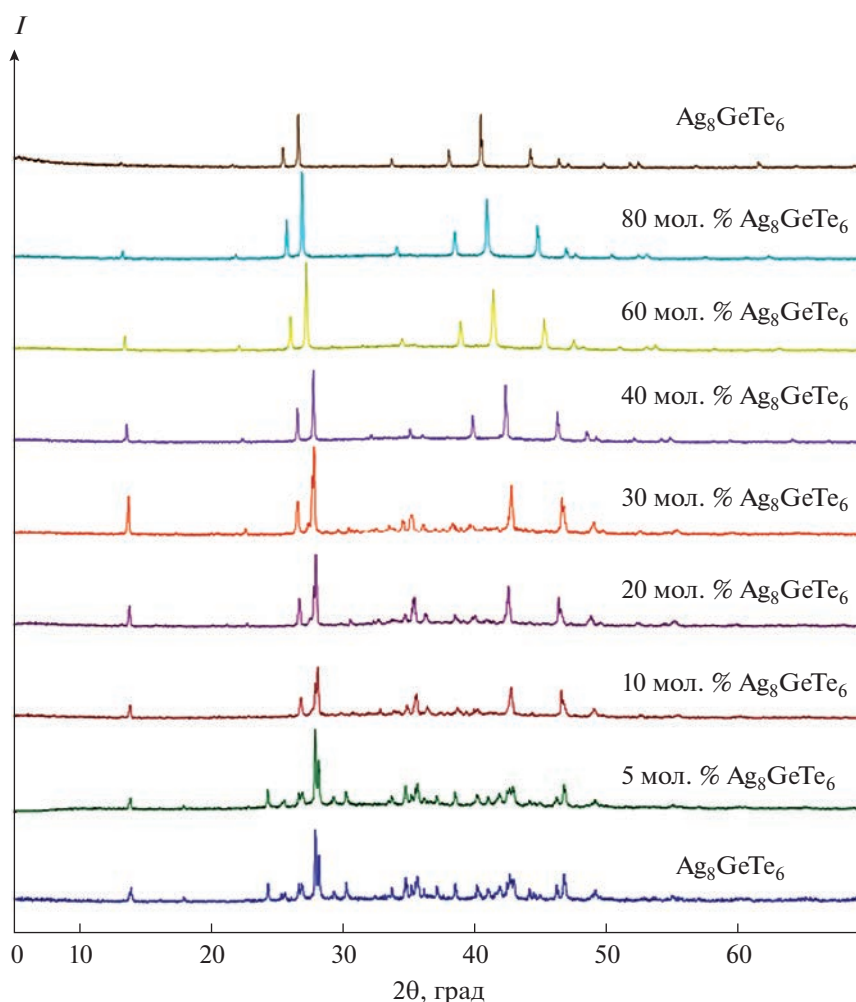


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы сплавов системы $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{--Ag}_8\text{GeTe}_6$.

Порошковые дифрактограммы исходных соединений и твердых растворов были индиферированы 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

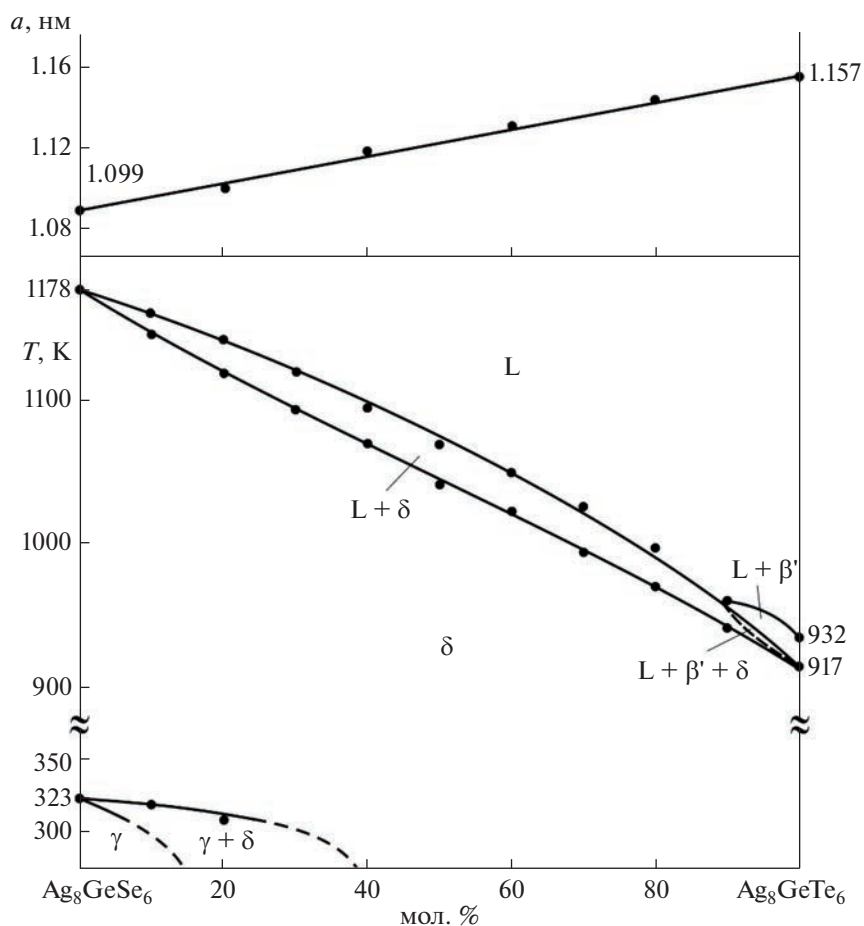


Рис. 2. T - x -фазовая диаграмма системы Ag_8GeSe_6 – Ag_8GeTe_6 и концентрационная зависимость периода решетки твердых растворов.

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, $F43m$, $a = 1.1572(4)$

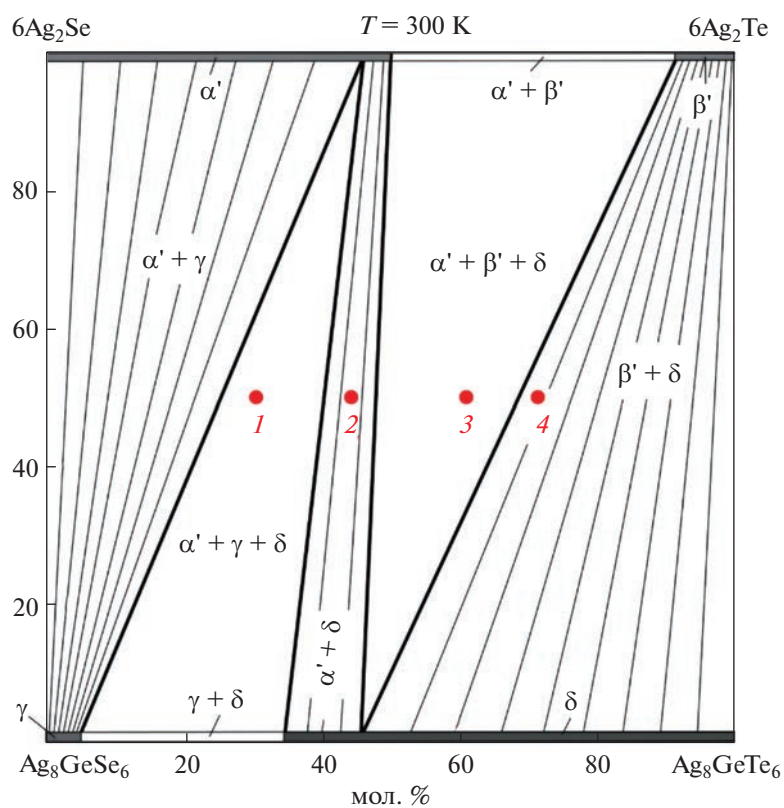


Рис. 3. Диаграмма твердофазных равновесий системы $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ при 300 К.

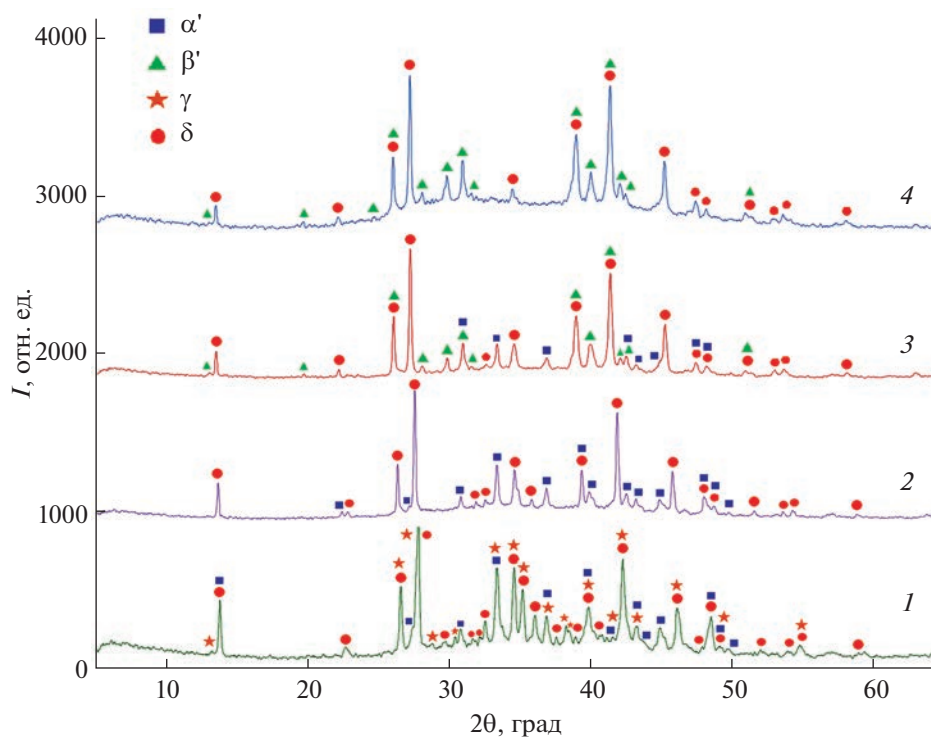


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы сплавов 1–4, указанных на рис. 3.

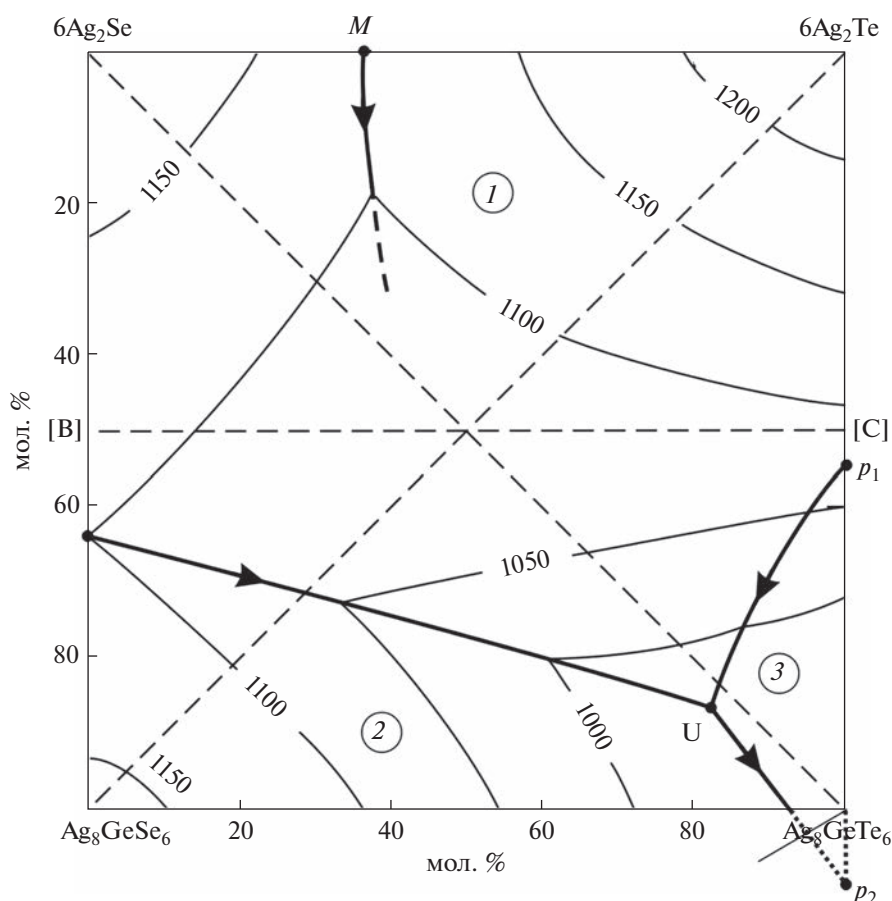
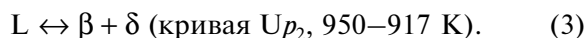
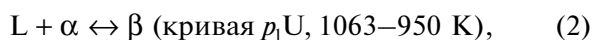


Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы А. Поля первичной кристаллизации фаз: 1 – α ; 2 – δ ; 3 – β . Пунктирные прямые – рассмотренные политермические разрезы.

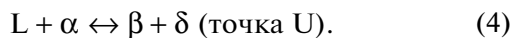
углу Ag_8GeTe_6 концентрационного квадрата, из расплава первично кристаллизуется β -фаза (поле 3).

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. %

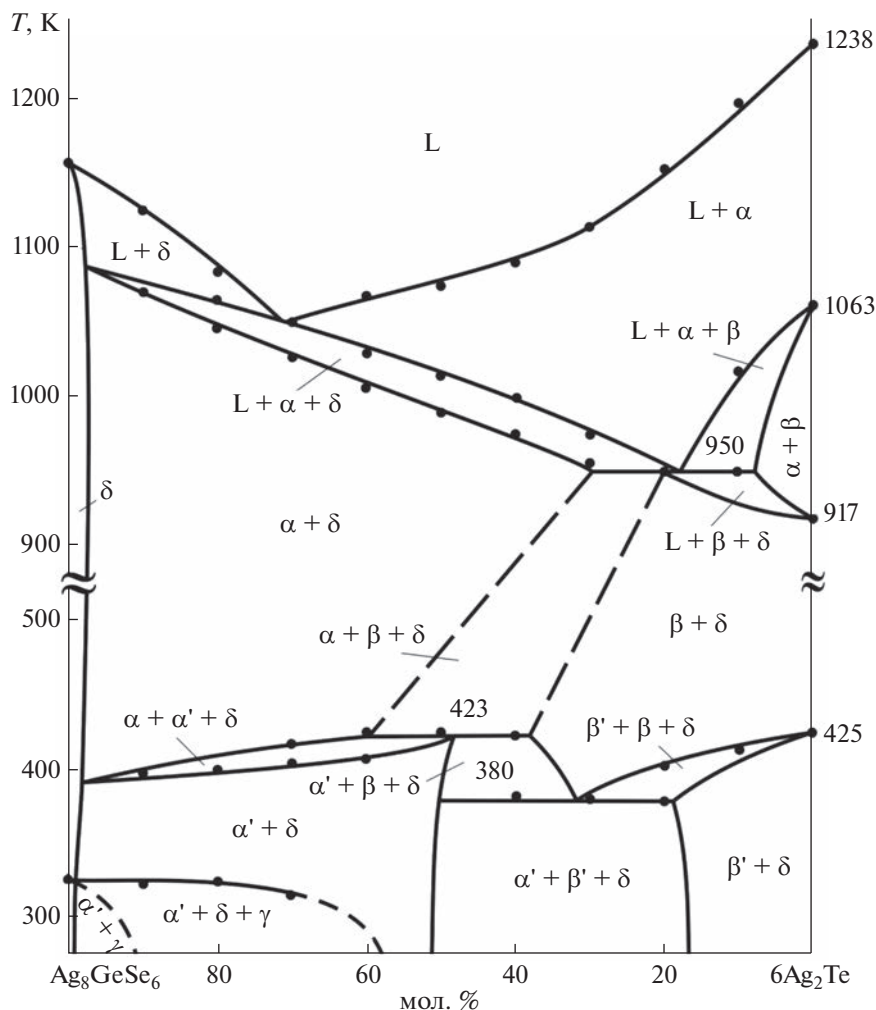


Рис. 6. Политермический разрез Ag_8GeSe_6 – $6\text{Ag}_2\text{Te}$ фазовой диаграммы системы А.

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-

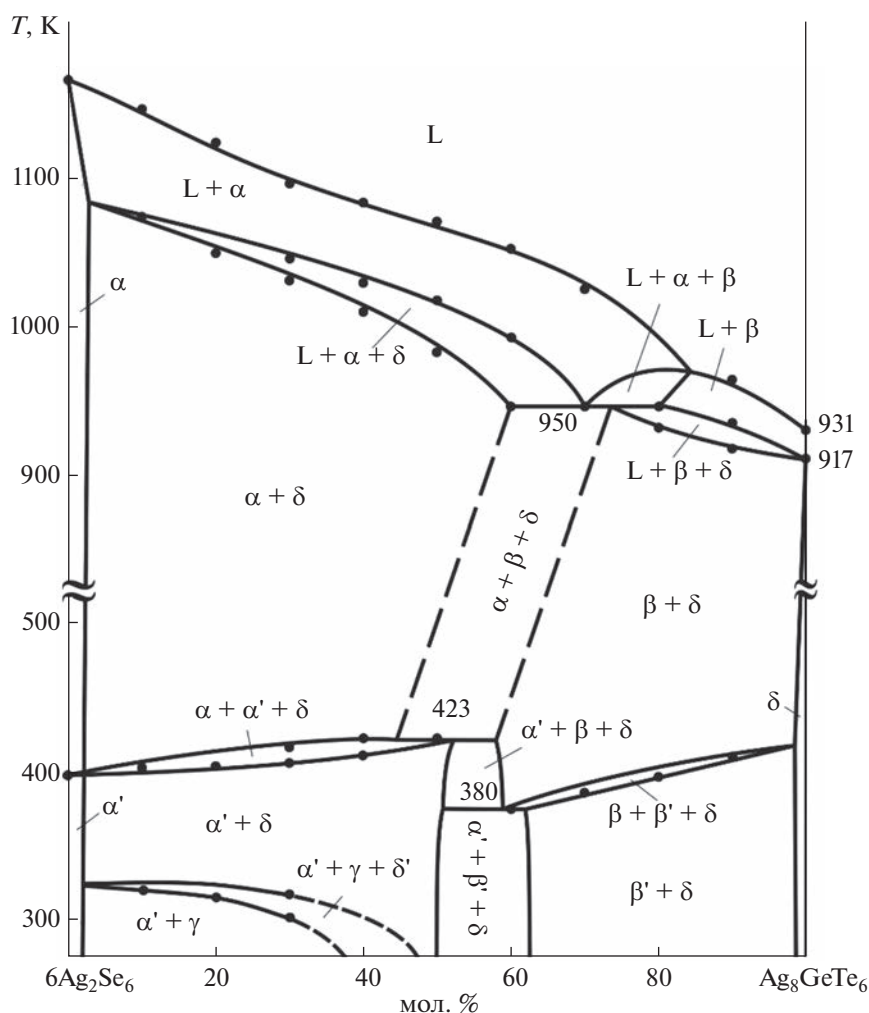


Рис. 7. Политермический разрез $6\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ фазовой диаграммы системы А.

сталлизуется 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 - y -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).

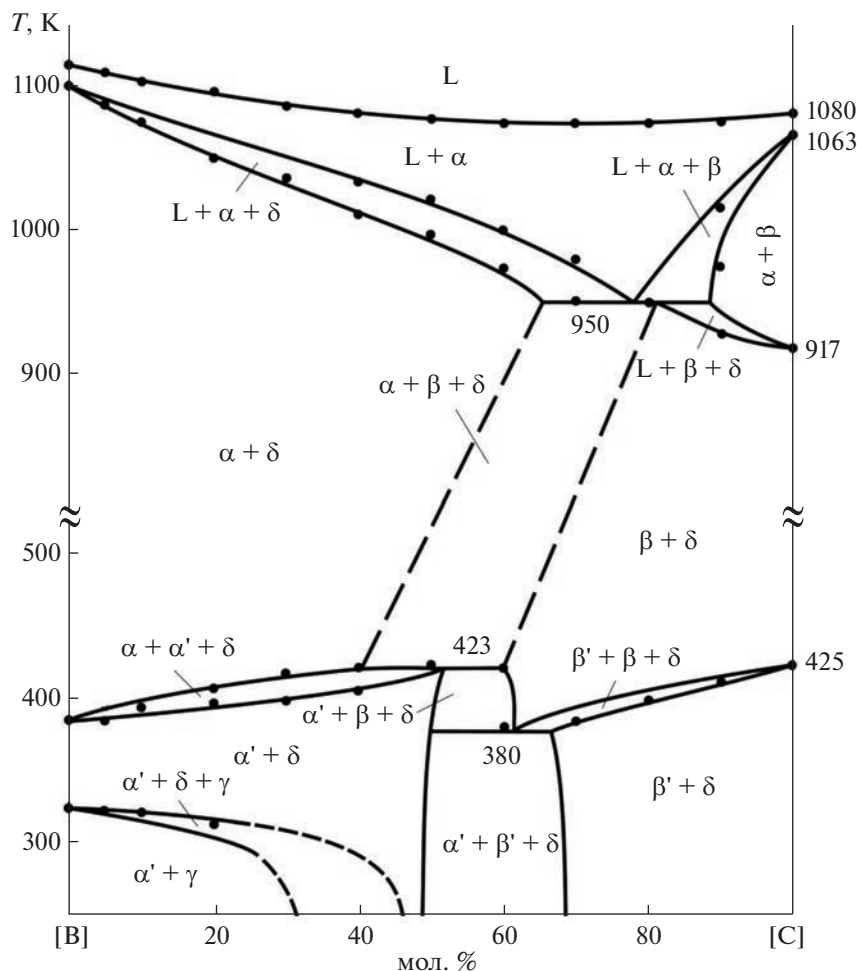


Рис. 8. Политермический разрез [B]–[C] фазовой диаграммы системы А.

Сопоставление рассмотренных выше политермических и изотермических 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).

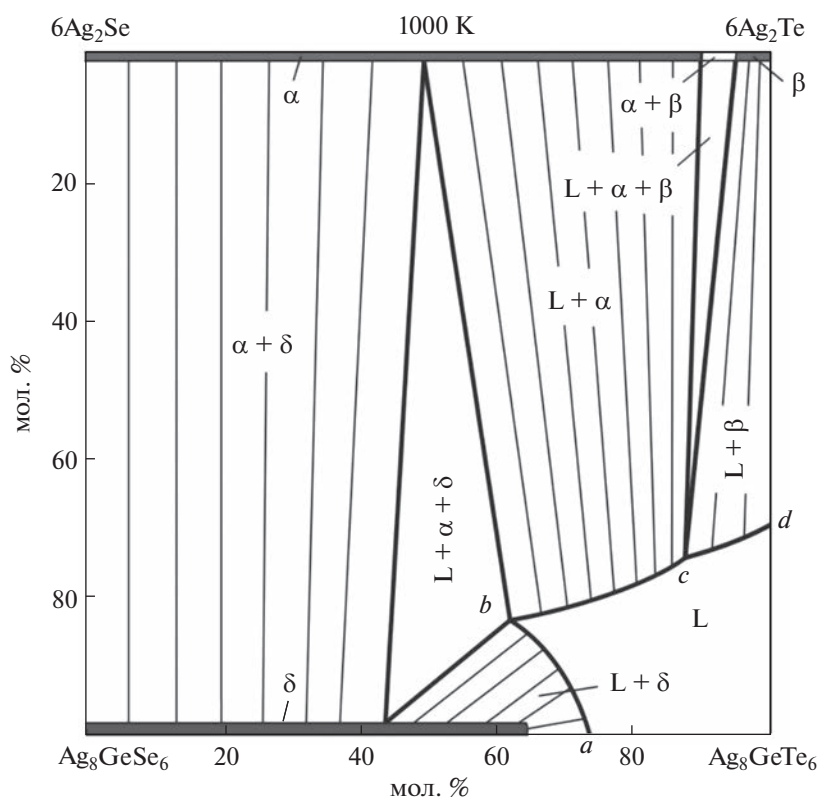


Рис. 9. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы А при 1000 К.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te / Ed. Ahluwalia G.K. Springer, 2016. 461 p.
- Chalcogenides: Advances in Research and Applications / Ed. Woodrow P. Nova, 2018. 111 p.
- Chalcogenide. From 3D to 2D and Beyond / Ed. Liu X. et al. Elsevier, 2019. 385 p.
- Scheer R., Schock H.-W. Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices. Wiley-VCH, 2011. 384 p.
- Alonso-Vante N. Chalcogenide Materials for Energy Conversion: Pathways to Oxygen and Hydrogen Reactions. Springer, 2018. 226 p.
- Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ, 1993. 342 с.
- Nieves L.M., Mossburg K., Hsu J.C. et al. // Nanoscale. 2021 V. 13. P. 19306. <https://doi.org/10.1039/D0NR03872E>
- 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>
- Amrillah T., Prasetyo A., Supandi A.R. et al. // Mater. Horiz. 2023. V. 10. P. 313. <https://doi.org/10.1039/D2MH00983H>
- Akhil S., Balakrishna R.G. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2022. V. 10. № 39. P. 13176. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04333>
- Tee S.Y., Ponsford D., Lay C.L. et al. // Adv. Sci. 2022. V. 9. № 36. P. 2204624. <https://doi.org/10.1002/adv.202204624>
- Fu H. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 414. <https://doi.org/10.1039/C7TC04952H>
- Lin S., Li W., Pei Y. // Mater. Today. 2021. V. 48. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007>
- 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>
- Jiang Q., Li S., Luo Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 54653. <https://doi.org/10.1021/acsaami.0c15877>
- 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>
- Semkiv H., Ilchuk N., Kashuba A. // Low Temp. Phys. 2022. V. 48. P. 12. <https://doi.org/10.1063/10.0008957>
- Yeh L.-Y., Cheng K.-W. // Catal. 2021. V. 11. P. 363. <https://doi.org/10.3390/catal11030363>
- 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/acsami.2c17532>
21. Иванов-Щиц А.К., Мулин И.В. Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во С.-Петерб. 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. Studenyak I.P., Pogodin A.I., Studenyak 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. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 606.
32. Юсубов Ю.А., Алвердиев И.Дж., Машадиева Л.Ф. и др. // Журн. неорганической 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. // Неорганические 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. неорганической 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. Неорганические материалы. 1977. Т. 13. № 5. С. 917.