

## RAFIQ QULIYEV

GÜMÜŞ SÜRMƏ SULFİDİN ETİLENQLİKOL MÜHİTİNDƏ SİNTEZ  
ŞƏRAİTİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

*Gümüş nitrat ilə sürmə xlorid qarışığı etilenqlikolda həll edilərək üzərinə sulfidləşdirici reagent kimi natrium sulfid məhlulu əlavə edilir, təcrübə qabı teflon küvetdə Speedwave four mikrodalğalı elektrik qızdırıcısında 160°C-də 35 dəqiqə müddətində saxlanılır. Alınan çöküntü süzülür, zəif xlorid turşusu məhlulu, ultra təmiz su və spirtlə yuyulduqdan sonra 60-70°C-də vakuunda qurudulur. Çıxım 80-85% təşkil etmişdir. Alınan AgSbS<sub>2</sub>-nin kimyəvi, termoqrafik, morfoloji analizləri yerinə yetirilmiş və hissəciklərinin nanokubiklərdən ibarət olduğu müəyyənləşdirilmişdir.*

**Açar sözlər:** gümüş sürmə sulfid, kimyəvi analiz, termoqrafik analiz, rentgenoqrafik analiz, nanokubik.

ABX<sub>2</sub> (AgSbS<sub>2</sub>, Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>, AgInS<sub>2</sub>, və AgGaS<sub>2</sub>) tərkibli halkogenidli birləşmələr unikal elektron və optik xassələrə malik, fotoelektrik qurğularda və günəş batareyalarında istifadə olunan yarımkeçiricilər sinfinə daxildir. AgSbS<sub>2</sub> birləşməsi orta temperaturlarda (623-823 K) işləyən çox perspektivli termoelektrik xassəli materialdır. Ag<sub>2</sub>S-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sistemi DTA, RFA və mikroquruluş analizi metodları ilə öyrənilmişdir. Alınan nəticələr sistemdə kubik kristal qəfəşə malik bir birləşmənin əmələ gəldiyini təsdiq etmişdir. Maye və bərk nümunələrin elektrik keçiricilik xassəsinin tədqiqi onların yarımkeçirici materiallar olduğunu göstərmişdir [2-3]. AgSbS<sub>2</sub>-nin impuls lazer çökdürmə yolu ilə ipyəbənzər nazik təbəqəsi alınmışdır. Alınmış nazik təbəqənin xüsusi müqavimətinin, yükdaşıyıcıların qatılığının və müqavimətin temperatur əmsalının təbəqənin qalınlığından asılılığı öyrənilmişdir [9]. Digər bir işdə siklik mikrodalğalı şüalandırma yolu ilə AgSbS<sub>2</sub>-nin nanokristalları alınmış, onun struktur quruluşu, faza keçidləri öyrənilmişdir [11-12]. Gümüş sürmə sulfidinin nazik təbəqəsi məhluldan elektroçökdürmə yolu ilə alınmış və sonradan dəmləməyə qoyulmuşdur. Elektroçökdürmənin mexanizmi siklik voltampermetrik sınaqlarla tədqiq edilmişdir. Təbəqə ilkin olaraq amorf formada əmələ gəlir və 300°C temperaturda dəmləmədən sonra amorf-kristallik formaya keçir. AgSbS<sub>2</sub> təbəqəsi yüksək udma əmsalına (10<sup>5</sup> sm<sup>-1</sup>) malik, optiki qadağan olunmuş zonasının eni 1,80 eV olmaqla, xüsusi fotoelektrik xassəli materialdır [7]. Ədəbiyyat materiallarında gümüş sürmə sulfidinin müxtəlif üsullarla nazik təbəqəsinin və sintezi haqqında məlumatlar verilmişdir. Tədqim olunan işdə məqsəd ilk dəfə olaraq AgSbS<sub>2</sub>-nin nano və mikro birləşməsinin etilenqlikol və qliserin mühitində alınması şəraitinin araşdırılması olmuşdur.

**Təcrübə hissə.** Sintez prosesi zamanı kimyəvi təmiz çeşidli reaktivlərdən istifadə edilmişdir. Tərkibində 91,8 mq Ag olan 144,5 mq gümüş nitrat və 194,2 mq sürmə(III) xlorid (103,7mq Sb) birlikdə 15 ml etilenqlikolla qarışdırılır. Məhlul təcrübə qabına keçirilir və üzərinə stexometriyaya uyğun olaraq 138 mq natrium sulfidinin 15 ml etilenqlikolda həll edilmiş məhlulu əlavə edilir. Qarışıq 15 dəqiqə sürətlə qarışdırıldıqdan sonra təcrübə qabı teflon küvetə yerləşdirilir, ağız kipi

bağlanıb, Speedwave four BERGHOF (Almaniya) mikrodalğalı elektrik qızdırıcısına qoyulur. Nümunə 160°C temperaturda 35 dəqiqə saxlanılır. Proses başa çatdıqdan sonra çöküntü şüşə süzgəcdən süzülür, əvvəlcə zəif xlorid turşusu, sonra isə ultra təmiz su və etil spirti ilə yuyulub təmizlənilib 70°C temperaturda zəif vakuunda qurudulur. Gümüş sürmə sulfidinin çıxımı 160°C-də 80-85% təşkil etmişdir. Yuxarı temperaturda (180-190°C-də) nümunə (AgSbS<sub>2</sub>) bir qədər həlledicidə həll olur. Ümumiyyətlə proses 160°C-də 15; 25 və 35 dəqiqə müddətində aparılmışdır. Birləşmənin tərkibi (Ag:Sb:S nisbəti) Almaniya istehsalı olan NETZSCH STA 449F349F3 cihazı ilə yanaşı, həmçinin kimyəvi analizlə də (həcmi və qravimetrik metodlarla) müəyyən edilmişdir [1]. AgSbS<sub>2</sub>-in nano və mikro hissəciklərinin faza analizi D2 PHASER "Bruker" rentgen difraktometrinin köməyi ilə (CuKα şüalanma 2θ diapazonu, 10-70 dərəcə bucaq altında) tədqiq edilmişdir. Nümunənin morfolojiyası elektron mikroskopu TEM (Hitachi TM-3000, Yaponiya) vasitəsi ilə öyrənilmişdir. Qadağan olunmuş zolağın eni isə AgSbS<sub>2</sub>-nin etil spirtində dispers məhlulunun U-5100 (Hitachi) spektrofotometrində çəkilmiş udma spektrinə əsasən hesablanmışdır.

**Müzakirə və nəticələr.** Məlumdur ki, halkogenidlərin üzvi və su mühitində alınma üsullarından asılı olaraq tərkibləri müxtəlif stexometriyaya uyğun birləşmələr alınır (Ag<sub>2</sub>SbS<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>, AgSbS<sub>2</sub> və s.). Gümüşün miqdarı artıq götürüldükdə isə məhlulda həm də (Ag<sub>2</sub>S-ə uyğun) gümüş sulfid də əmələ gəlir. Ona görə də solvotermal sintezlə alınmış nümunələrin (gümüş sürmə sulfidinin) NETZSCH STA 449F3 cihazında termoqravimetrik və diferensial kolorimetrik analizləri aparılmışdır. Nümunə 20-750°C temperaturlarda baş verən kütlə itkisi 21,5% təşkil etmişdir. Nümunənin qızma və soyuma əyrlərində mövcud olan pikin qiymətlərinin eyni olması onun konkrüent əridiyini göstərir (862 K). Qrafikdəki nəticələrə görə aparılmış hesablamalar göstərmişdir ki, gümüş, sürmə və kükürd kütlə nisbəti 1:1:2 (36,7:41,5:21,8%) təşkil edir. Bu da nümunənin AgSbS<sub>2</sub> formuluna uyğun gəldiyini göstərir. Nümunənin diferensial kalorimetrik analizi ərimə (862K) zamanı pikin sahəsinin 9,5781 μVs/mg olduğunu göstərmişdir. Bu isə sistemin entalpiyasını müəyyən edir.

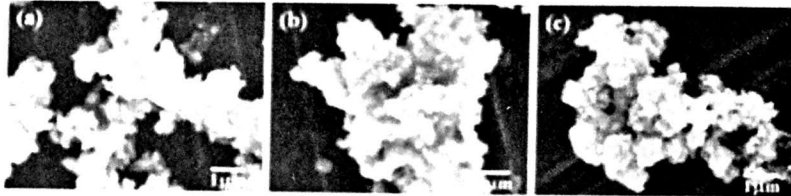
Termiki analizlə bərabər optimal şəraitdə solvotermal üsulla alınmış gümüş sürmə sulfid kimyəvi analiz edilmişdir [1]. Sabit çəkiyə gətirilmiş 250,6 mq nümunə 15 ml qatı nitrat turşusunda həll edilib məhlul quruyana kimi su hamamında qızdırılır, sonra qarışıq 50 ml distillə suyu ilə durulaşdırılır. Bu zaman sürmə ionları stibat şəkilində çökərək məhluldan ayrılır. Həllolmadan sonra alınan sürmə çöküntüsü şüşə filtdən süzülərək məhluldan ayrılır, yuyulur, qurudularaq çəkilir və orada sürmənin kütləsi müəyyən edilir. Filtratdan (gümüş və sulfat məhlulu) sulfat ionları barium xlorid ilə çökdürülür, süzülür, yuyularaq qurudulub çəkilir və sulfat ionlarının miqdarı təyin edilir. Gümüş isə xlorid şəklində çökdürülərək təyin edilir və cədvəldən görüldüyü kimi birləşmənin AgSbS<sub>2</sub> formuluna uyğun gəlidiyi kimyəvi analizlə də öz təsdiqini tapır. Nəticələr cədvəl 1-də verilir.

Solvotermal metodla nano- və mikro hissəciklərin əmələ gəlməsində, böyüməsində və formalaşmasında zamanın və temperaturun təsiri (433, 443, 453 K) öyrənilmiş, alınan hissəciklərin şəkilləri TM-300 Hitachi electron mikroskopu ilə çəkilmişdir (şəkil 1).

Cədvəl 1

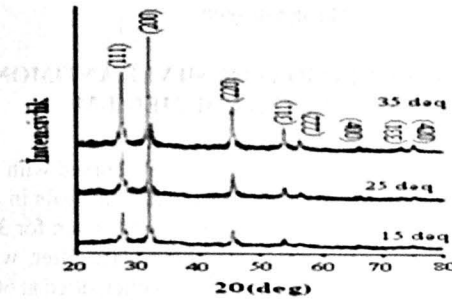
## Nümunənin kimyəvi analizi

AgSbS <sub>2</sub> -nin alınma tem-ru, °C	Nümunə, q	Komponentlər, %					
		Ag		Sb		S	
		nəz.	prak.	nəz.	prak.	nəz.	prak.
140	0,2504	36,7	36,3	41,5	41,00	21,8	21,5
160	0,2506	36,7	36,1	41,5	41,2	21,8	21,4

Şəkil 1. AgSbS<sub>2</sub>-nin 160°C-də və (a) 15 dəq. (b) 25 dəq. (c) 35 dəq. sintez edilmiş nanohissəciklər.

Şəkil 1-də 160°C-də və müxtəlif müddətdə (15; 25 və 35 dəq.) alınan nümunənin şəkilləri verilmişdir. Şəkillərdən görüldüyü kimi nanobirləşmələr müxtəlif qruplar şəklində qruplaşmışlar və ən pis, formalaşmayan 15 dəq. ərzində alınan nümunədir (şəkil 2a). Prosesin müddəti artdıqca yeni çiçəkşəkilli kleysterlər əmələ gəlir (şəkil 2b). Prosesin müddəti artdıqca atomlar arası kristal qəfəsin və çiçəkşəkilli nanokristalların formalaşması daha yaxşı gedir (şəkil 2c). Alınan çiçəkşəkilli kleysterlərdə hər bir nanostruktur fərdi şəkildə 80-100 nm. ölçüsündə olur. Hesab edirik ki, solvotermal metodla alınmış AgSbS<sub>2</sub>-nin nano- və mikro hissəciklərinin əmələ gəlməsi və yeyilməsi temperaturdan, vaxtdan, həm də maye fazadan asılıdır. Belə ki, təcrübənin əvvəlində AgNO<sub>3</sub>, Sb<sup>3+</sup> və S<sup>2-</sup>-nin etilenqlikol mühitində qarşılıqlı təsiri zamanı əvvəlcə tünd boz rəngli çöküntü əmələ gəlir (pH=11). Qızdırma davam etdirilir və 30-35 dəqiqədən sonra təcrübə qabında qara rəngli pambıqvarı çöküntü alınır. Çöküntü əvvəlcə zəif xlorid turşusu məhlulu, sonra distillə suyu, ultra təmiz su və etil spirti ilə yuyularaq 70°C temperaturda vakuumda qurudulur.

Nümunədə Ag, Sb və S-ün atom nisbətlər enerji rentgen spektrometrinin (EDX) köməyi ilə təyin edilmişdir. Piklərin yeri və atom nisbətləri etalonla uyğunluq təşkil edir. Şəkildən görüldüyü kimi, prosesin müddətinin artması ilə (15 dəqiqədən 35 dəqiqəyədək) rentgen şüalarının piklərinin difraksiyası tədricən güclənir (piklərin uzanması). Bu da kristalların formalaşması ilə əlaqədardır. Piklərin yerinin və intensivliyinin standartı uyğun gəlməsi maddənin fərdiliyini (JCPDS 11-0689) və kristal quruluşu malik olduğunu göstərir. Kubik fazada formalaşmış AgSbS<sub>2</sub>-nin bütün difraksiya etmiş pikləri (27,31 o, 31,64 o, 45,34 o, 53,75 o, 56,34 o, 66,07 o, 72,89 o və 75,13 o) şəkildə müvafiq olaraq (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) və (420) indeksləşmiş göstəricilərlə verilmişdir.

Şəkil 2. 160°C-də 15; 25; və 35 dəqiqə ərzində sintez edilmiş AgSbS<sub>2</sub>-nin rentgen spektri.

AgSbS<sub>2</sub> nanobirləşməsinin etil spirtində 3,44·10<sup>-4</sup> mol/l qatılıqlı məhlulu hazırlanmış və onun udma spektri U-5100 Hitachi spektrofotometrində çəkilmişdir. Udma spektrinə əsasən birləşmənin qadağan olunmuş zonasının enini müəyyən etmək üçün nisbi vahidlərlə  $(\alpha h\nu)^2 - f(h\nu)$  asılılığı qurulmuşdur. Çünki spektrin fundamental udma oblastında udma əmsalı fotonun enerjisi ilə aşağıdakı münasibətdədir:

$$\alpha = \frac{A_0}{h\nu} (h\nu - E_g^0)$$

Tənlilyə əsasən aparılmış hesablamalara və onun əsasında qurulmuş əyriyə əsasən nümunənin qadağan olunmuş zonasının eninin  $E_g^0 = 1,80$  eV olduğu müəyyən edilmişdir. Beləliklə, təmiz və tam kristallaşmış AgSbS<sub>2</sub>-nin nanokristalının alınması temperaturdan, vaxtdan və maye fazadan asılıdır.

## ƏDƏBİYYAT

1. Гиллебранд Б. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966, 1112 с.
2. Daniel T., Henry J., Mohanraj K., Sivakumar G, Materials Chemistry and Physics 181, 2016, pp. 415.
3. Han M., Jia J., Wang W. Materials letters. 179, 2016, pp. 137.
4. Gutwirth J., Wagner T., Nemes P., Kasap S. O., Frumar M. Journal of Non-Crystalline solids. 2008, pp. 354.
5. Kavinchan J., Thongtem S., Saksomchai E., Thongtem T. Chalcogenide Letters. 12(16), 2015, pp. 325.
6. Wagner T., Gutwirth J., Nemes P., Frumar M., Wagner T., Vlcek M., Perina V., Mackova A., Hnatovitz V., Applied Physics A: Materials Science & Processing. 79, 2004, pp. 1561.

Rafiq Guliyev

**STUDY OF SYNTHESIS CONDITIONS OF SILVER ANTIMONY SULFIDE  
IN ETHYLENE GLYCOL MEDIUM**

A mixture of silver nitrate with antimony(III) chloride is mixed with ethylene glycol and sodium sulfide is added to it as a sulfide reagent. Experimental utensils in a Teflon cuvette are placed in a microwave electric oven. The sample is stored in the oven for 35 minutes at 160°C temperature. The resulting precipitate is filtered through a glass filter, washed with a dilute solution of hydrochloric acid, ultrapure water, finally, ethyl alcohol, dried at 60-70°C in a vacuum. The yield is 80-85%. Chemical, petrographic, radiographic and morphological analyses of AgSbS<sub>2</sub> were performed and it was found that the crystals of the compound are presented in the form of nanocubes.

**Keywords:** *silver antimony sulfide, chemical analysis, thermographic analysis, x-ray analysis, nanocubes.*

РафиГ Гулиев

**ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СУЛЬФИДА СУРЬМЫ  
СЕРЕБРА В СРЕДЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

Смесь нитрата серебра с хлоридом сурьмы(III) смешивается с этиленгликолем, и к нему прибавляется как сульфидизирующий реагент сульфид натрия. Экспериментальная посуда в тefлоновой кювете помещается в микроволновую электрическую печь. Проба в течение 35 минут при 160°C температуре сохраняется в печи. Полученный осадок фильтруется через стеклянный фильтр, промывается разбавленным раствором соляной кислоты, ультрачистой водой, наконец, этиловым спиртом, высушивается при 60-70°C в вакууме. Выход составляет 80-85%. Выполнены химический, термографический, рентгенографический и морфологический анализы AgSbS<sub>2</sub>, и установлено, что кристаллы соединения представлены в виде нанокубиков.

**Ключевые слова:** *сульфид сурьмы серебра, химический анализ, термографический анализ, рентгенографический анализ, нанокубики.*

*(Kimya üzrə elmlər doktoru Bayram Rzayev tərəfindən təqdim edilmişdir)*

Daxilolma tarixi:

İlkin variant 18.10.2019

Son variant 11.12.2019