

UOT 541, 14

RAFİQ QULİYEV, HÜSEYN İMANOV

GÜMÜŞ SÜRMƏ SELENİDİN ÜZVİ MÜHİTDƏ SİNTEZ
ŞƏRAİTİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

Kaliumantimoniltartrat ilə gümüş xloridin qarışığı etilenqlikolda həll edilərək üzərinə selenidləşdirici reagent kimi natrium selenosulfat məhlulu əlavə edilir. Təcrübə qabı teflon kiivətdə Speedwave four mikrodalğalı elektrik qızdırıcısında 160°C-də 10 saat müddətində saxlanılır. Alınan çöküntü süzülür, zəif xlorid turşusu məhlulu, ultra təmiz su və spirtlə yuyulduqdan sonra 60-70°C-də vakuumda qurudulur. Çıxım 90-92% təşkil etmişdir. Alınan AgSbSe_2 -nin kimyəvi, termoqrafik, morfoloji analizləri yerinə yetirilmiş və hissəciklərinin nano və mikroborulardan ibarət olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

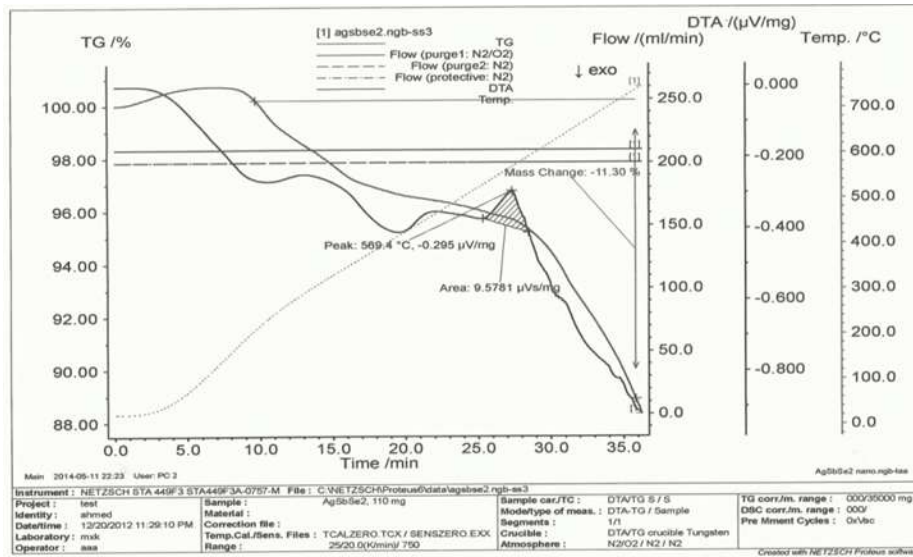
Açar sözlər: gümüş sürmə selenid, hidrotermal üsul, kimyəvi analiz, termoqrafik analiz, nanoçubuq, mikroborulardan.

ABX2 (X = S, Se, Te) tərkibli xalkogenidli birləşmələr günəş batareyalarında istifadə olunan yarımkeçiricilər sinfinə daxildilər. AgSbSe_2 birləşməsi orta temperaturlarda (623-823 K) işləyən çox perspektivli termoelektrik xassəli materialdır [6]. $\text{Ag}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ sistemi DTA, RFA və mikroquruluş analizi metodları ilə öyrənilmişdir. Alınan nəticələr sistemdə kubik kristal qəfəsə malik bir birləşmənin əmələ gəldiyini təsdiq etmişdir. AgSbSe_2 -nin ərimə temperaturu 908 K-dir. Maye və bərk nümunələrin elektrik keçiricilik xassəsinin tədqiqi onların yarımkeçirici materiallar olduğunu göstərmişdir [7, s. 121]. AgSbSe_2 elementlərin stexiometrik nisbətlərinin qarşılıqlı təsirindən ampula metodu ilə sintez edilmişdir. Alınan üçlü birləşmənin kristal quruluşunun NaCl tipli olduğu müəyyən edilmişdir. AgSbSe_2 -nin nazik təbəqəsi isə sintezlə alınmış nümunədən vakuumda (10-4 mm c.s.) termiki buxarlandırma yolu ilə şüşə altlıq üzərində alınmışdır. Nazik təbəqənin xüsusi müqavimətinin, yükdaşıyıcıların qatılığının və müqavimətin temperatur əmsalının təbəqənin qalınlığından asılılığı öyrənilmişdir [1]. Digər bir işdə AgSbSe_2 -in elementlərin stexiometrik kütlə nisbətlərində sintezindən (əritməklə) alınması verilmişdir. Əldə edilən üçkomponentli AgSbSe_2 nazik təbəqəsi NaCl strukturuna malik olduğu müəyyən edilmişdir. Nazik təbəqə təmiz şüşə altlıq üzərində vakuum (10-5 Torr) altında termik buxarlandırmaqla hazırlanmışdır. AgSbSe_2 -in hissəciklərinin ölçüləri 500-900 nanometr həddində dəyişir. AgSbSe_2 nazik təbəqəsinin qadağan zonasının eni 1,79-1,82 ev olmuşdur [2]. İşdə gümüş sürmə selenidin (AgSbSe_2) nazik təbəqəsi əvvəlcədən hazırlanmış Sb_2S_3 təbəqəsi ilə gümüş selenidin şüşə altlıq üzərində qarşılıqlı təsirindən alınması şəraiti verilmişdir. Sürmə(III) sulfidin nazik təbəqəsi kimyəvi vannada SbCl_3 ilə $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -dən, gümüş selenid isə AgNO_3 və Na_2SeSO_3 məhlullarının otaq temperaturunda turşulaşdırılmasından hazırlanmışdır. Nazik təbəqə bir saat müddətində, 623 K temperaturda və 10-3 mm c.s. vakuumda termiki buxarlandırma üsulu ilə əldə edilmişdir [4]. AgSbSe_2 -in nazik təbəqəsi birbaşa termiki buxarlandırma ilə hazırlanmışdır. Təbəqələr müxtəlif altlıqlar (NaCl, KCl, KBr, KI, NaNO_3) üzərində və müxtəlif temperaturlarda alınmışdır. Elektron mikroskopu vasitəsi ilə nazik təbəqələrin morfoloji xüsusiyyətləri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, aşağı temperaturda təbəqələr amorfudur. Lakin mülayim temperaturda saxlamaqdan və istifadə edilən altlığın təbiətindən asılı olaraq polikristallar əmələ gəlir [5]. Gümüş sürmə selenidin nazik təbəqəsi məhluldan elektroçökdürmə ilə alınmış və sonradan dəmləməyə qoyulmuşdur. Elektroçökdürmənin mexanizmi tsiklik voltampermetrik sınaqlarla

tədqiq edilmişdir. Təbəqə ilkin olaraq amorf formada əmələ gəlir və 300°C temperaturda dəmləmədən sonra amorf-kristallik formaya keçir. AgSbSe_2 təbəqəsi yüksək udma əmsalına (105 sm^{-1}) malik, optiki qadağan zonası 1,18 ev olmaqla, xüsusi fotoelektrik xassəli materialdır [3]. Ədəbiyyat materiallarında gümüş sürmə selenidin nazik təbəqəsi haqqında məlumat verilmişdir. Təqdim olunan işdə əsas məqsəd ilk dəfə olaraq AgSbSe_2 -nin nano və mikro birləşməsinin solvotermal metodla alınması şəraitinin araşdırılması olmuşdur.

Təcrübi hissə. Tərkibində 0,1586 q Sb olan 0,4676 q kaliumantimoniltartrat, 0,2009 q gümüş(I) xloridlə (0,1512 q Ag) birlikdə 20 ml etilenqlikolla qarışdırılır. Belə işlərdə, yəni nazik təbəqə alınmasında AgNO_3 -dən istifadə edilir. Burada isə AgNO_3 götürüldükdə gümüş selenlə daha tez reaksiyaya daxil olduğundan ilk olaraq müəyyən miqdar gümüş selenid alınır. Ona görə təcrübələr AgCl -lə aparılmışdır. Bu zaman gümüş tədricən reaksiyaya daxil olur). Məhlul təcrübə qabına keçirilir və üzərinə (AgSbSe_2 birləşməsinə əsasən) stexometriyaya uyğun olaraq 0,2212 q selenin natrium sulfidə həlləilmiş məhlulu (natriumselenosulfat) əlavə edilir. Təcrübə qabı teflon küvetə yerləşdirilir, ağzı kip bağlanır və Speedwave four BERGHOF (Almaniya) mikrodalğalı elektrik qızdırıcısına qoyulur. Nümunə 160°C temperaturda 10-12 saat saxlanılır. Proses başa çatdıqdan sonra çöküntü şüşə süzgəcdən süzülür, əvvəlcə zəif xlorid turşusu, sonra isə ultra təmiz su ilə yuyulur. Sonda nümunə etil spirti ilə yuyulduqdan sonra 333-343 K temperaturda vakuumda qurudulur. Gümüş stibium selenidin çıxımı 433K-də 90-92% təşkil etmişdir. Yuxarı temperaturda (453-473K) nümunə (AgSbSe_2) bir qədər həll olur. Təcrübələr kimyəvi təmiz çeşidli reaktivlərlə aparılmışdır. Birləşmənin tərkibi (Ag:Sb:Se nisbəti) Almaniya istehsalı olan NETZSCH STA 449F349F3 cihazı ilə yanaşı, həmçinin kimyəvi analizlə də (həcmi və qravimetrik metodlarla) müəyyən edilmişdir. AgSbSe_2 nano- və mikrohissəciklərinin faza analizi D2 PHASER “Bruker” rentgen difraktometrinin köməyi ilə ($\text{CuK}\alpha$ şüalanma 2 θ diapazonu, 10-70 dərəcə bucaq altında) tədqiq edilmişdir. Nümunənin morfologiyası elektron mikroskopu TEM (Hitachi TM-3000, Yaponiya) vasitəsi ilə öyrənilmişdir. Şəkillər yüksək həssaslıqlı DESKOPT ilə çəkilmişdir. Qadağan olunmuş zolağın eni isə AgSbSe_2 -nin etil spirtində dispers məhlulunun U-5100 (Hitachi) spektrofotometrində çəkilmiş udma spektrinə əsasən hesablanmışdır.

Müzakirə və nəticələr. Məlumdur ki, xalkogenidlərin üzvi və su mühitində alınma üsullarından asılı olaraq tərkibləri müxtəlif steximetriyaya uyğun birləşmələr alınır (Ag_2SbSe_3 , Ag_3SbSe_3 , AgSbSe_2 və s.). Gümüşün miqdarı artıq götürüldükdə (Ag_2Se -ə uyğun) gümüş selenid əmələ gəlir. Ona görə də solvotermal sintezlə alınmış nümunələrin (gümüş sürmə selenidin) NETZSCH STA 449F3 cihazında termoqravimetrik və diferensial kolorimetrik analizləri aparılmışdır. Təcrübələrin nəticələri şəkil 1-də verilir. Şəkildən göründüyü kimi nümunə 20-750°C temperatura kimi qızdırıldıqda baş verən kütlə itkisi 10-11% təşkil etmişdir. Kütlə itkisi nümunədə sərbəst şəkildə olan selenin ayrılması hesabına baş verir (çöküntü yuyulan zaman pH dəyişdiyindən selen məhlulunun artığı müəyyən qədər hidroliz edir). Digər əyridə (ərimə temperaturu) selenin ərimə temperaturuna uyğun gələn pikin olması bunu bir daha təsdiq edir. Nümunənin qızma və soyuma əyrilərində mövcud olan pikin qiymətlərinin eyni olması onun konqruent əridiyini göstərir (862 K). Qrafikdəki nəticələrə görə aparılmış hesablamalar göstərmişdir ki, gümüş və sürmənin birlikdə selenə kütlə nisbəti 53,42:45,57 təşkil edir. Bu da nümunənin AgSbSe_2 formuluna uyğun gəlir. Nümunənin diferensial kalorimetrik analizi ərimə (862K) zamanı pikin sahəsinin 9,5781 $\mu\text{Vs/mg}$ olduğunu göstərmişdir. Bu isə sistemin entalpiyasını müəyyən edir.



Şəkil 1. 160°C-də və 10 saat müddətində alınmış AgSbSe_2 nanobirləşməsinin termogravimetrik və diferensial kalorimetrik analizi.

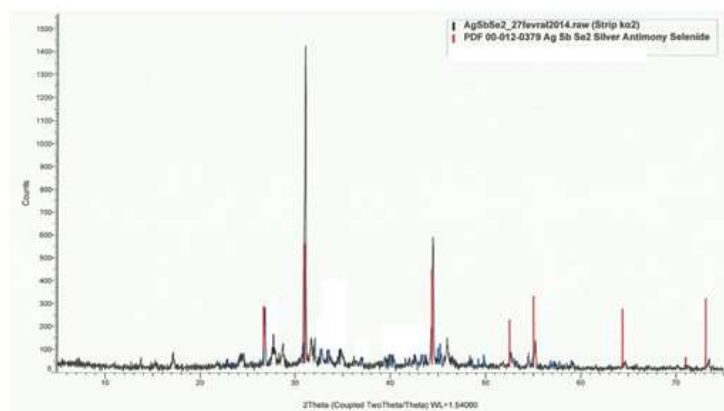
Termiki analizlə bərabər, birləşmənin seçilmiş üsullarla kimyəvi analizi aparılmış və nəticələr aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl

Nümunənin kimyəvi analizi

AgSbSe ₂ -in alınma tem-ru, K	Nümunə, q	Komponentlər, %					
		Ag		Sb		Se	
		nəz.	prak.	nəz.	prak.	nəz.	prak.
413	0,3505	18,62	17,53	35,38	34,26	45,98	43,91
453	0,3508	18,62	18,12	35,38	34,39	45,98	44,11

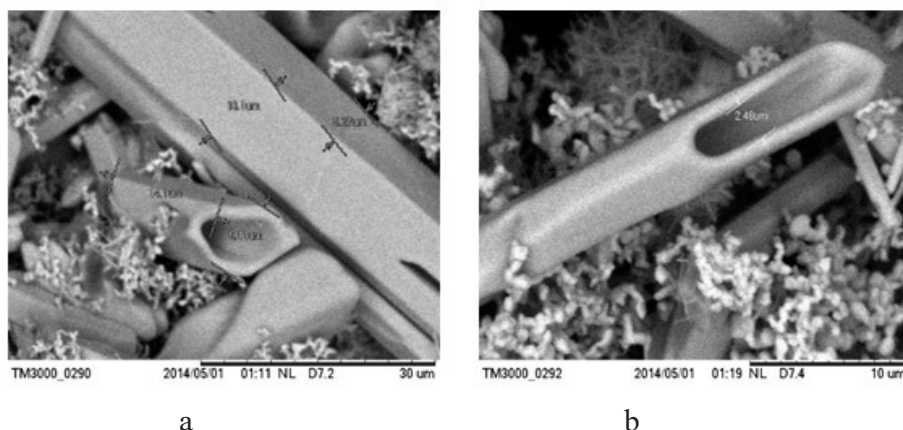
Cədvəldən göründüyü kimi, nümunənin kimyəvi analizi də birləşmənin AgSbSe_2 formuluna uyğun gəldiyini göstərir.



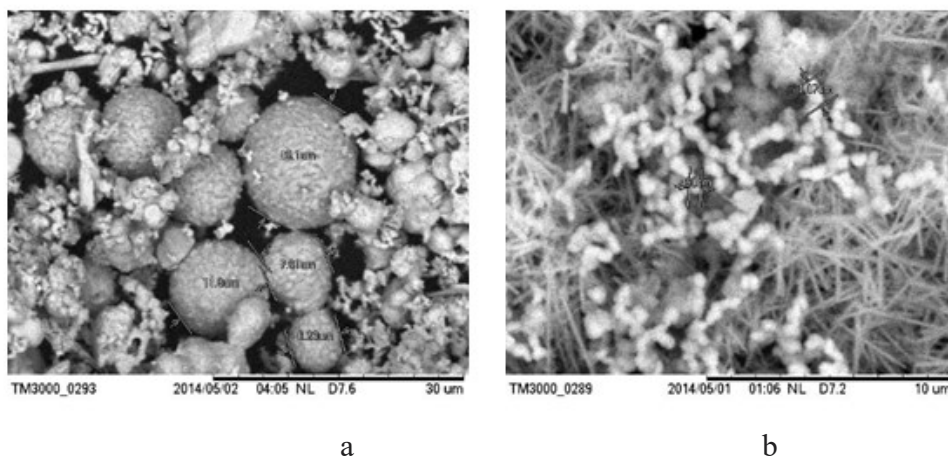
Şəkil 2. AgSbSe_2 -in rentgenoqramı.

Gümüş sürmə selenidin rentgenoqramında meydana çıxan piklərin intensivliyi və vəziyyəti (PDF 00-012-8379) standartla yaxşı uyğunluq təşkil edir.

AgSbSe₂ solvothermal metodla nano- və mikrohissəciklərinin əmələgəlməsinə, böyüməsinə və formalaşmasına temperaturun təsiri (433, 443, 453 K) öyrənilmiş və alınan hissəciklərin şəkilləri çəkilmişdir (şəkil 3, 4, 5 TM-300 Hitachi electron mikroskopu).

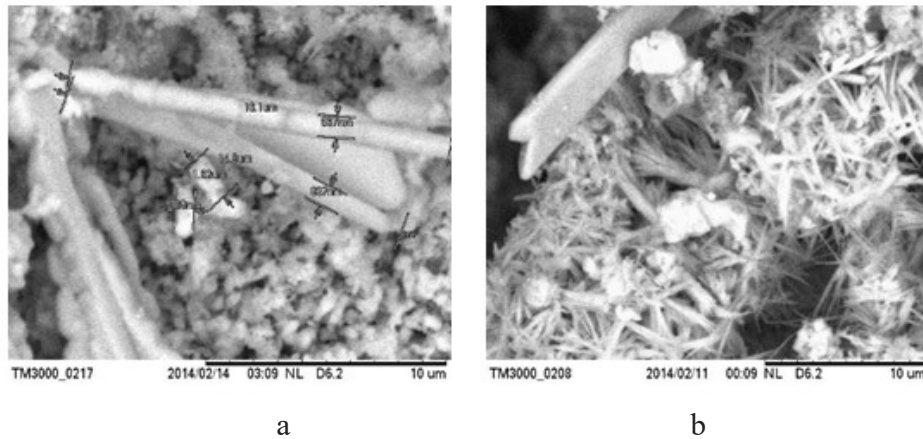


Şəkil 3. 433K temperaturda və 10 saat ərzində alınmış AgSbSe₂-in nanoboruları: a – böyümə 30 µm, b – böyümə 10 µm.



Şəkil 4. 443K temperaturda və 10 saat ərzində alınmış AgSbSe₂-in nano- və mikrohissəcikləri: a – böyümə 30 µm, b – böyümə 10 µm.

Şəkillərdən görünür ki, 433 K temperaturda alınan nanoborular altı bucaqlı olub, diametrləri 2-7 µm, uzunluqları 10-50 µm arası dəyişir. Mikroboruların iç ölçüləri (deşiyin ölçüləri) 2,48-4,56 µm həddindədir. Temperatur artdıqca hissəciklərin forması və ölçüləri də dəyişir (şəkil 3-4). 453 K temperaturda mikro hissəciklərlə yanaşı nanohissəciklərdə əmələ gəlir. Hesab edirik ki, işlənmiş solvothermal metodla AgSbSe₂-nin nano- və mikrohissəciklərinin əmələ gəlməsi və yetişməsi temperaturdan, vaxtdan həm də maye fazadan asılıdır. Belə ki, təcrübənin əvvəlində AgCl, Sb⁺³ və Se⁻²-nin etilenqlikol mühitində qarşılıqlı təsiri zamanı əvvəlcə tünd qəhvəyi rəngli çöküntü əmələ gəlir (pH-11).

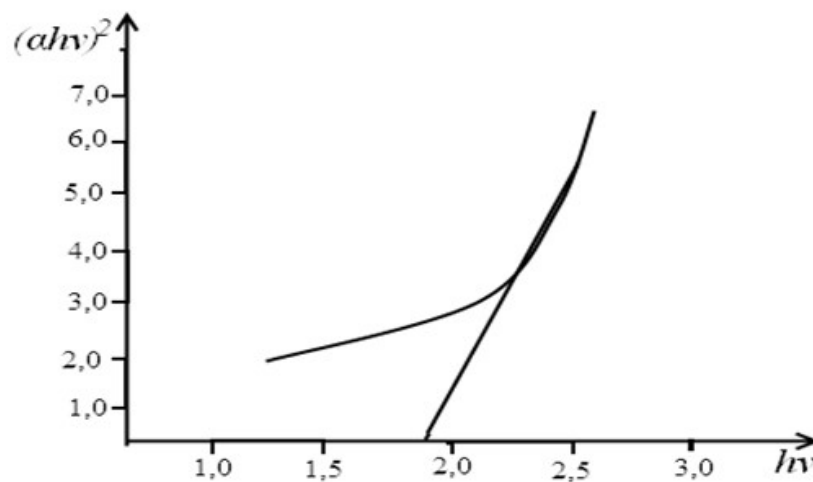


Şəkil 5. 453K temperaturda və 10 saat ərzində alınmış AgSbSe₂-nin nanoçubuqları:
a – böyümə 10 μm, b – böyümə 10 μm.

Qızdırma davam etdirilir və 10 saatdan 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 333-343 K temperaturda vakuumda qurudulur. AgSbSe₂ nanobirləşməsinin etil spirtində $3,44 \cdot 10^{-4}$ 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:

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

Tənləyə əsasən aparılmış hesablamalara və onun əsasında qurulmuş əyriyə əsasən nümunənin qadağan olunmuş zonasının eninin $E_g^0 = 1,85$ ev olduğu müəyyən edilmişdir.



Şəkil 6. $(\alpha h\nu)^2$ -f $(h\nu)$ asılılığı.

Bu isə AgSbSe₂ nanobirləşməsinin yarımkəçirici xassəli olduğunu göstərir.

ƏDƏBİYYAT

1. El-Zahed H. Electrical and structural studies of AgSbSe₂ thin films // University College for Art, Science and Education, Ain Shams University, Physics Department, Heliopolis, Cairo Egypt., July 1993.
2. El-Korashya A. // Effect of gamma irradiation on optical parameters of AgSbSe₂ films // Radiation Effects and Defects in Solids, 2006, v. 138, is. 3-4, 1996, pp. 299-305.
3. Fangyang L., Jiyu L., Jia Y., Zili H., Liangxing J., Yanqing L., et al. Preparation and Characterization of AgSbSe₂ Thin Films by Electrodeposition // The Electrochemical Society, 2013, № 160 (11), pp. 578-583.
4. Garzaa J.G., Shajia S., Rodriguez A.C., Das Roy T.K., Krishnana B. AgSbSe₂ and AgSb(S,Se)₂ thin films for photovoltaic applications // Applied Surface Science, 2011, v. 257, is. 24, pp. 10834-10838.
5. Patel A.R., Lakshminarayana D. Preparation and characterization effect of substrate temperature on the crystallinity of AgSbSe₂ films // Thin Solid Films, 1982, v. 98, is. 1, 3, pp. 59-63.
6. Киселева Н.Н., Подбельский В.В., Рязанов В.В., Столяренко А.В. Компьютерное конструирование новых неорганических соединений состава ABX₂ (X = S, Se, Te) / Материаловедение, 2008, № 12, с. 34-41.
7. Лазарев В.Б., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах AI–BV–CVI. Москва: Наука, 1982, 147 с.

AMEA Naxçıvan Bölməsi

E-mail: qraf1945@mail.ru

E-mail: huseyn.imanov1991@gmail.com

Rafiq Guliyeu, Huseyn İmanov

**STUDY OF SYNTHESIS CONDITIONS OF SILVER ANTIMONY
SELENIDE IN ORGANIC MEDIUM**

Mixture of potassium antimonitrate with silver chloride is dissolved in ethylene glycol and sodium selenosulfate is added into solution as selenizing reagent. Experimental ware at the teflon cuvette is placed into the microwave electric oven. The sample is kept for 10 hours at a temperature of 433 K in the furnace. The obtained deposit is filtered through a glass filter, washed with dilute hydrochloric acid, ultrapure water, finally with ethanol, dried at 333-343 K under vacuum. Yield is 90-92%. Chemical, thermographic and morphological analyses of AgSbSe₂ are carried out and it is ascertained that crystals of the compound are presented in the form of nano- and microtubule.

Keywords: *antimony silver selenide, solvothermal method, chemical analysis, thermographic analysis, nano-and microtubule.*

Рафик Гулиев, Гусейн Иманов

**ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СЕЛЕНИДА СУРЬМЫ
СЕРЕБРА В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ**

Смесь калийантимонилтартрата с хлоридом серебра(1) смешивается с этиленгликолем, и к ней прибавляется селеносульфат натрия как селенизирующий реагент. Экспериментальная посуда в тефлоновой кювете помещается в микроволновую электрическую печь. Проба в течение 10 часов при 433 К температуре сохраняется в печи. Полученный осадок фильтруется через стеклянный фильтр, промывается разбавленным раствором соляной кислоты, ультрачистой водой, наконец, этиловым спиртом, высушивается при 333-343 К в вакууме. Выход составляет 90-92%. Выполнены химический, термографический, рентгенографический и морфологический анализы AgSbSe_2 , и установлено, что кристаллы соединения представлены в виде нано- и микротрубок.

Ключевые слова: селенид серебра сурьмы, гидротермальный способ, химический анализ, термографический анализ, рентгенографический, микротрубки.

(Kimya elmləri doktoru Bayram Rzayev tərəfindən təqdim edilmişdir)

Daxil olma tarixi: İlkin variant 26.05.2021

Son variant 23.06.2021