

УДК 536.42:548.3:546.56'289'22'23

І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Т. А. Остап'юк – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Т. В. Юхимук – студентка кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. Ф. Змій – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Фазові рівноваги на ізотермічному перерізі при 570 К у системах $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Використовуючи методи диференційного термічного й рентгенофазового аналізу, побудовано діаграму стану квазіподвійної системи $\text{AgSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ та ізотермічні перерізи фазових рівноваг квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 570 К. У системах не встановлено існування нових тернарних та тетрарних сполук.

Ключові слова: ізотермічний переріз, диференційний термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз.

Олексюк І. Д., Остап'юк Т. А., Юхимук Т. В., Змій О. Ф. Фазовые равновесия на изотермическом сечении при 570 К в системах $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$. Используя методы дифференциального термического и рентгенофазового анализов, построена диаграмма состояния квазидвойной системы $\text{AgSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ и изотермические сечения систем $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 570 К. В системах не установлено существование новых тернарных или тетрарных соединений.

Ключевые слова: изотермическое сечение, дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ.

Olekseyuk I. D., Ostapyuk T. A., Yuhimuk T. V., Zmiy O. F. Phases Interactions on the Isothermal Section at 570 K in $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ Systems. Diagram of quasibinary system $\text{AgSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ and isothermal section $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ at 570 K were build using X-ray phase and differential thermal analysis methods. Any ternary or quaternary compounds were found in the system.

Key words: isothermal section, differential thermal analysis, X-ray phase analysis.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.

У літературі відсутні відомості стосовно дослідження квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$. Вибрані нами для дослідження системи обмежують такі квазіподвійні системи: $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ та $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$.

Система $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ досліджувалась у роботах [1–8]. Згідно з даними [7], у системі виявлено сполуку Ag_8GeSe_6 , що плавиться конгруентно при 1175 К і відзначається поліморфізмом. Координати евтектик: 1103 К, 13 мол. % GeSe_2 ; 843 К, 57 мол. % GeSe_2 [7]; 1103 К, 7 мол. % GeSe_2 ; 838 К, 40 мол. % GeSe_2 [6]. Близькою до вищенаведеної є діаграма стану $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$, побудована авторами [1]. Під час дослідження перетину $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ авторами [2–5] виявлено сполуки Ag_8GeSe_6 і Ag_2GeSe_3 . Сполука Ag_8GeSe_6 плавиться конгруентно при 1175 К, а Ag_2GeSe_3 утворюється за перитектичною реакцією $L + \gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{GeSe}_3$. Структуру $\alpha\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ не встановлено. $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ кристалізується в ромбічній сингонії, пр. гр. $Pmn2_1$, $a = 0,7823$, $b = 0,7712$, $c = 1,0885$ нм [9]. $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $F43m$ [10].

У роботах [4; 5; 10] наявність сполуки Ag_2GeSe_3 не підтверджується.

Діаграму стану системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$ вперше побудовано в роботі [11]. Згідно з даними цієї роботи, переріз є квазіподвійною системою евтектичного типу. Координати евтектичної точки: 778 К і 43,5 мол. % Ag_2Se . Установлено утворення сполуки Ag_8SnSe_6 , яка плавиться інконгруентно при 1008

К і є диморфною [6–8; 11]. Температура фазового переходу $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6 \leftrightarrow \beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ становить 356 К. У роботі [12] подано результати досліджень фазових рівноваг у потрійній системі Ag-Sn-Se . Автори підтвердили існування сполуки Ag_8SnSe_6 , однак із конгруентним характером плавлення при 1017 К. Крім того, встановлено утворення проміжної фази складу $\text{Ag}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$, область первинної кристалізації якої перетинає переріз $\text{Ag}_2\text{Se-SnSe}_2$. Отже, переріз $\text{Ag}_2\text{Se-SnSe}_2$, на якому відбувається утворення Ag_8SnSe_6 , є квазіподвійною системою лише в частині $\text{Ag}_2\text{Se-Ag}_8\text{SnSe}_6$, а ділянка $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6\text{-SnSe}_2$ квазіподвійна в підсолідусній області.

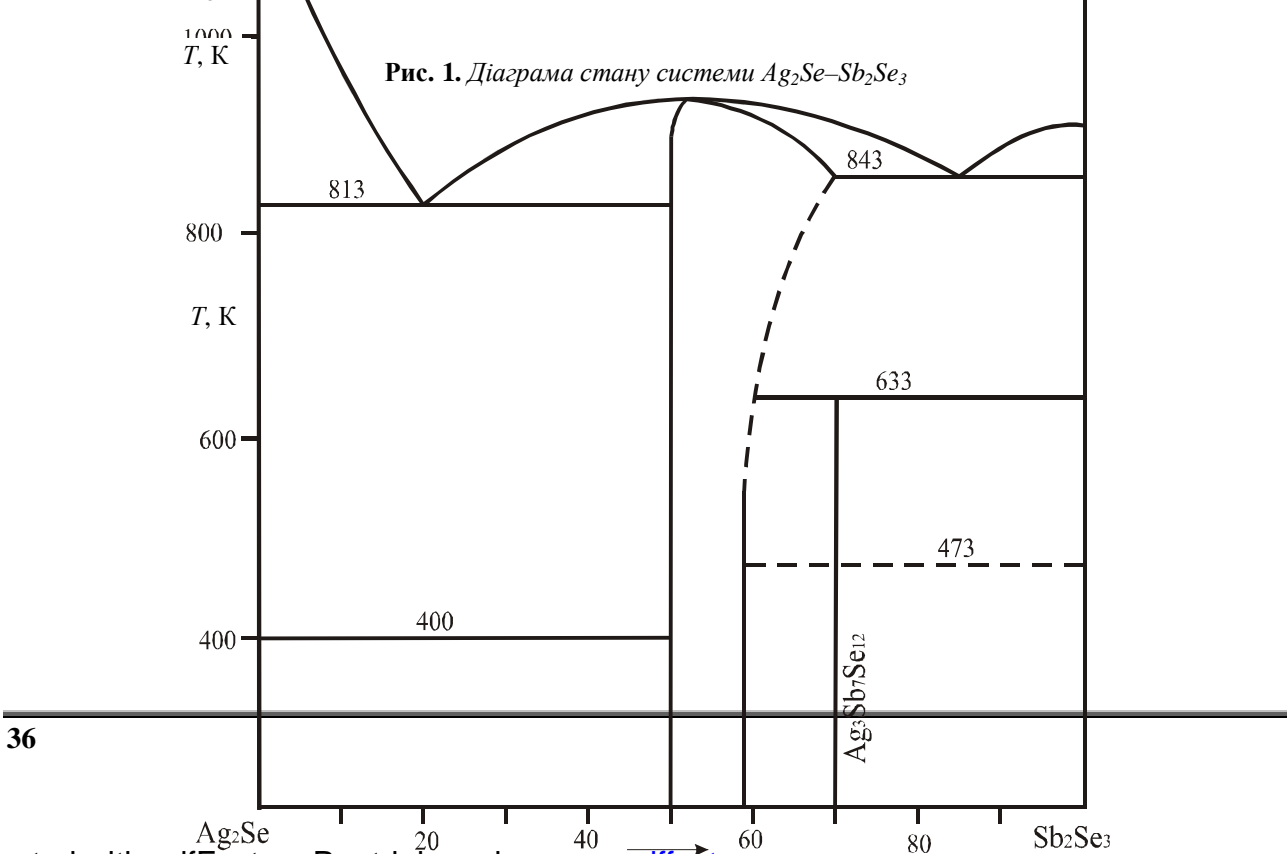
На кафедрі неорганічної хімії Волинського університету проводилися дослідження стосовно способу утворення сполуки Ag_8SnSe_6 , які підтвердили конгруентний характер її плавлення. Установлено, також, що сполука Ag_2SnSe_3 не утворюється. Сплав еквімолярного складу є двофазним за даними і рентгеноструктурного, і мікроструктурного аналізів; на мікроструктурі шліфа цього складу чітко видно первинні виділення кристалів Ag_8SnSe_6 [8].

Сполука Ag_8SnSe_6 , як уже згадувалося, має поліморфне перетворення при 356 К. Нижче цієї температури $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ кристалізується в ромбічній сингонії, пр. гр. $Pmn2_1$; $a = 0,79168$, $b = 0,78219$, $c = 1,10453$ нм, і є ізоструктурною до $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ [13]. Високотемпературна $\gamma\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$ кристалізується в кубічній гранецентрованій комірниці [14] або примітивній кубічній [15].

Система $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ досліджувалась у роботах [16; 17]. Автори стверджують, що ця система є евтектичного типу без утворення проміжних сполук із практично повною відсутністю розчинності на основі вихідних компонентів. Координати нонваріантної точки: 58 % GeSe_2 , $T_E = 757$ К [16].

Система $\text{SnSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ досліджувалась на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ імені Лесі Українки в роботі [18]. Ця система евтектичного типу з незначною розчинністю на основі вихідних компонентів. Координати евтектичної точки: 50 мол. % Sb_2Se_3 , $T = 773$ К.

Система $\text{Ag}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ досліджувалась авторами [19–22]. Автори [19] уперше дослідили систему та встановили існування сполуки AgSbSe_2 , що кристалізується у структурному типі NaCl , пр. гр. $Fm3m$, $a = 0,5786$ нм. Автори [21] підтвердили наявність цієї сполуки. Діаграма стану, вперше побудована авторами [22], наведена на рис. 1. У роботі [22] наведено дані про наявність двох сполук: AgSbSe_2 , що має конгруентний тип плавлення та утворює твердий розчин в області складів 50–62 мол. % Sb_2Se_3 , максимальна температура плавлення сполуки дещо зміщена в сторону більшого вмісту Sb_2Se_3 , та $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$, що відповідає складу 70 мол. % Sb_2Se_3 і утворюється твердофазно. Вона має дві поліморфні модифікації – α - та $\beta\text{-Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$ (температура поліморфного переходу відповідає 473 К) [22]. Координати евтектичних точок відповідають складу 85 мол. % Sb_2Se_3 , $T_E = 843$ К та 20 мол. % Sb_2Se_3 , $T_E = 813$ К.



Матеріали і методи. Для встановлення взаємодій між компонентами у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ синтезовано 43 зразки та 28 зразків у системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$. Усі зразки виготовлялися з високочистих простих речовин (Se – 99,99 мас. %; Ge – 99,999 мас. %; Sn – 99,999 мас. %, Ag – 99,999 мас. %; Sb – 99,999 мас. %). Синтез здійснювався прямим високотемпературним методом, у кварцових ампулах, вакуумованих до 0,1 Па. Максимальна температура синтезу – 1170 К. Гомогенізуючий відпал здійснювався при 570 К протягом 600 год. Від цієї температури зразки гартувалися у воду кімнатної температури. Синтезовані зразки досліджувалися рентгенофазовим та диференційним термічним методами аналізу.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводився методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН-4-13 із використанням CuK_α випромінювання, діапазон сканування – $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, крок сканування – $0,05^\circ$, час експозиції – 2 с. Фазовий аналіз проводився з використанням пакетів програм DRWin та Powder Cell.

Диференційний термічний аналіз здійснювався на дериватографі Paulik-Paulik-Erdey з використанням двокоординатного самописця марки Н 307/1. Швидкість нагріву зразків становила 10 К/хв, охолодження проводилося в режимі виключеної пічки.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Дослідження необхідно було почати з уточнення діаграми стану $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$, в інтервалі $\text{AgSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$, через неоднозначність літературних даних стосовно наявності сполуки $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$. Для цього нами синтезовано 11 зразків у повному концентраційному інтервалі перерізу $\text{AgSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$, описаним вище методом. Отримані дифрактограми підтвердили наявність твердого розчину на основі сполуки AgSbSe_2 (близько 10 мол. % Sb_2Se_3), але не виявили сполуки $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$, як зазначалось у [22]. Цю сполуку не виявили навіть після додаткового відпалу при 573 К протягом 1200 год. Усі зразки також досліджувалися методом диференційного термічного аналізу. Склади зразків та температури термічних ефектів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склади та температури термічних ефектів зразків системи $\text{AgSbSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$

№ зразка	Склад	Термічний ефект, К		
13	50 % Sb_2Se_3	893	859	
36	55 % Sb_2Se_3	891	883	
37	60 % Sb_2Se_3	884	865	669
38	65 % Sb_2Se_3	875	853	821
29	70 % Sb_2Se_3	862	841	
23	75 % Sb_2Se_3	853	840	
39	80 % Sb_2Se_3	845	839	
40	85 % Sb_2Se_3	840	846	
41	90 % Sb_2Se_3	844	852	
42	95 % Sb_2Se_3	840	871	
43	100 % Sb_2Se_3		880	

За даними рентгенофазового і диференційно-термічного аналізів побудовано діаграму стану системи (рис. 2).

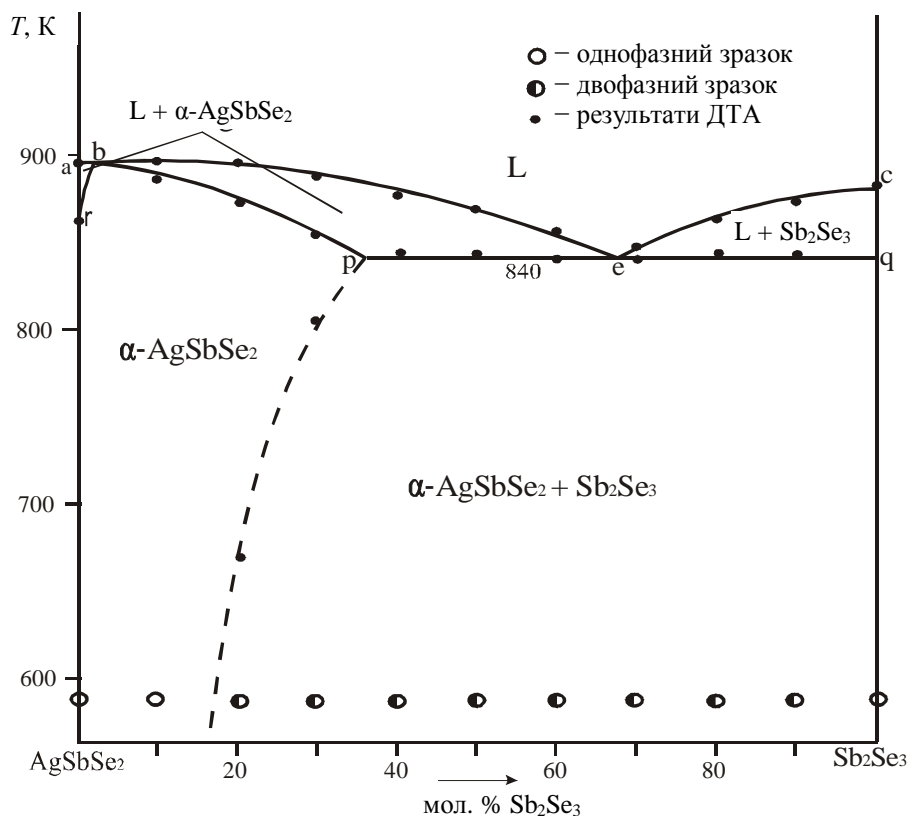


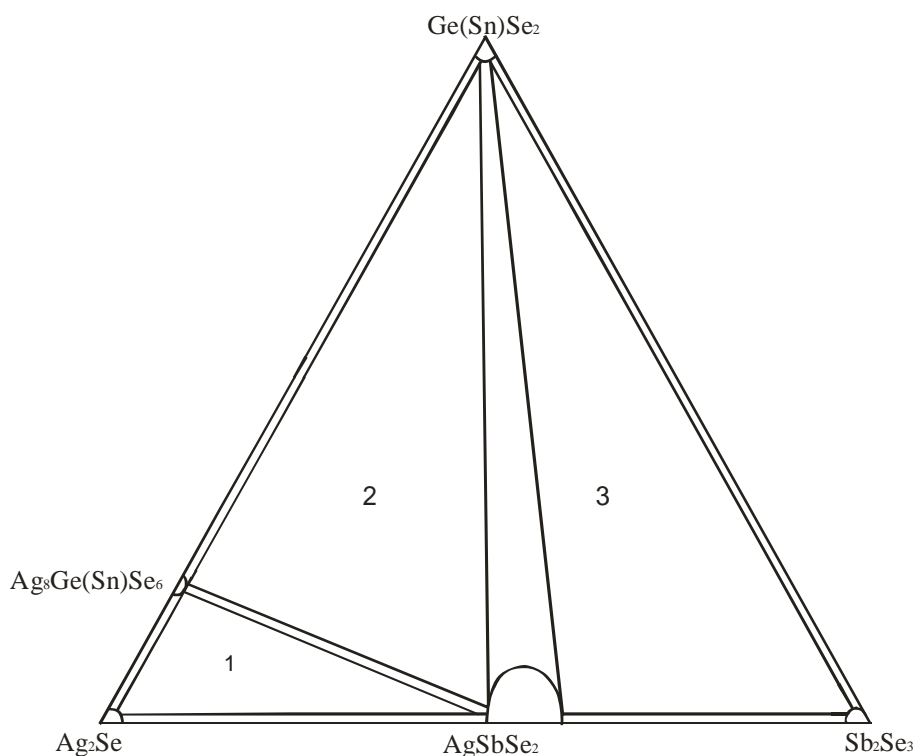
Рис. 2. Діаграма фазових рівноваг системи AgSbSe_2 - Sb_2Se_3

Як видно з рисунка, ліквідус перерізу складається з кривих первинної кристалізації AgSbSe_2 (крива abe) та первинної кристалізації Sb_2Se_3 (крива ec). Поле b відповідає сумісній кристалізації AgSbSe_2 та Sb_2Se_3 .

Евтектична горизонталь pqr відповідає температурі 840 K та (разом із лініями rb та bp) є солідусом перерізу. Склад евтектики відповідає $84\text{ мол. \% Sb}_2\text{Se}_3$.

За результатами досліджень 71 зразка побудовано ізотермічні перерізи діаграм фазових рівноваг систем $\text{Ag}_2\text{Se-Ge(Sn)Se}_2$ - Sb_2Se_3 при температурі 570 K . Попередній аналіз термограм зразків показав, що при 570 K усі зразки перебувають у твердому стані. Тому саме цю температуру вибрано для гомогенізуючого відпалу. Як видно з рис. 3., ізотермічні перерізи вищевказаних систем є однаковими. Нових тернарних чи тетрарних фаз у досліджуваних системах нами не виявлено. Тверді розчини на основі бінарних та тернарних сполук (крім AgSbSe_2) при температурі дослідження є мінімальними. Як видно з рис. 3, при 570 K дві подвійних рівноваги розділяють системи на три поля трифазних рівноваг:

1. $\text{Ag}_2\text{Se-Ag}_8\text{Ge(Sn)Se}_6$ - AgSbSe_2 ;
2. $\text{Ag}_8\text{Ge(Sn)Se}_6$ - AgSbSe_2 - Ge(Sn)Se_2 ;

3. $\text{AgSbSe}_2\text{--Ge(Sn)Se}_2\text{--Sb}_2\text{Se}_3$.Рис. 3. Ізотермічний переріз систем $\text{Ag}_2\text{Se--Ge(Sn)Se}_2\text{--Sb}_2\text{Se}_3$

Висновки. Побудовано діаграму фазових рівноваг системи $\text{AgSbSe}_2\text{--Sb}_2\text{Se}_3$. Побудовано ізотермічні перерізи систем $\text{Ag}_2\text{Se--Ge(Sn)Se}_2\text{--Sb}_2\text{Se}_3$ при 570 К. Не підтверджено існування сполуки $\text{Ag}_3\text{Sb}_7\text{Se}_{12}$, відомої з літератури.

Література

1. Серебросодержащие халькогенидные стекла как твердые электролиты / [З. У. Борисова, А. В. Богданова, Е. А. Казакова и др.] // Физика и химия стали. – 1977. – Т. 8, № 5. – С. 578.
2. Салаева З. Ю. Некоторые разрезы тройной системы Ag--Ge--Se / З. Ю. Салаева, А. А. Мовсум-заде, М. Р. Аллазов // Азербайдж. хим. журн. – 1985. – № 2. – С. 91.
3. Салаева З. Ю. Система Ag--Ge--Se / З. Ю. Салаева, М. Р. Аллазов, А. А. Мовсум-заде // Азербайдж. хим. журн. – 1987. – Т. 32. – С. 1705–1709.
4. Ollitrault-Fichet R. Diagramme de phase du systeme Ag--Ge--Se / R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Flahaut // J. Less-Comm. Met. – 1985. – Vol. 114, № 2. – P. 273–289.
5. Миколайчук А. Г. К вопросу о существовании соединения Ag_2GeSe_3 / А. Г. Миколайчук, В. Н. Мороз // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32, вып. 9. – С. 2312–2313.
6. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ et $\text{X} = \text{S, Se, Te}$) / O. Gorochov // Bull. Soc. chim. France. – 1968. – № 6. – P. 2263.
7. Hahn H. Über einige ternäre Chalcogenide vom Argyrodit – Typ / H. Hahn, H. Schulze, J. Sechsev // Naturwis. – 1965. – H. 52. – N. 15. – S. 451.
8. Квазіпотрійні халькогенідні системи. – Т. 1 / [Олексюк І., Парасюк О., Піскач Л. та ін.]. – Луцьк : РВВ “Вежа” Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки, 1999. – С. 168.
9. Carre P. Acta Cryst / Carre P., Ollitrault-Ficher R., Flahaut J. – 1980. – В 36. – P. 245–249.
10. Гулай Л. Д. Кристалохімія халькогенідів та інтерметалідів рідкісноземельних і перехідних елементів з Pb (Si, Ge, Sn та In): автореф. дис. ... д-ра хім. наук : спец. 02.00.01 “Неорганічна хімія” / Л. Д. Гулай. – Л., 2008. – 36 с.
11. Gorochov O. Diagramme de phases et propriétés du system $\text{Ag}_2\text{Se--SnSe}_2$ / O. Gorochov, R. Fichet, J. Flahaut // C. R. Acad. Sci. – 1966. – Т. 203. – S. 1442–1427.
12. Description du system ternaire Ag--Sn--Se / [R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Flahaut et al] // J. Less-Comm. Met. – 1988. – Vol. 138. – P. 241–261.

13. Gulay L. D. Crystal structure of β -Ag₈SnSe₆ / L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk // *Jornal of alloys and compounds*. – 2002. – 339. – P. 113–117.
14. Gorochov O. Fes composec Ag₈MX₆ avec M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te / O. Gorochov, J. Flahaut // *C. R. Acad. Sci. C*. – 1967. – Vol. 264. – № 26. – P. 2153–2155.
15. Hahn H. Uber einige ternare Chalkogenide vom Argyrodit – Typ / H. Hahn, H. Schulze, J. Sechsev // *Naturwissenschaften*. – 1965. – H. 52. – № 15. – S. 451.
16. Dra Maria Tereza Mora Aznar. Estudio de los mecanismos de cristalización primaria y eutectica de aleaciones del sistema GeSe₂–Sb₂Se₃ / Dra Maria Tereza Mora Aznar // *Para optar al grado de Doktor en Fisika*. – Bellaterra : Diciembre, 1998.
17. Блецкан Д. И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе / Блецкан Д. И. – Ужгород : Закарпаття, 2004. – С. 290
18. Phase equilibria in the quasiternary system Cu₂Se–SnSe₂–Sb₂Se₃ / [Ostapyuk T. A., Yermiyhchuk I. M., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D.] // *Chem. Met. Alloys*. – 2009. – 2.
19. Geller S. *Acta Crystall* / S. Geller, I. H. Wernik. – 1959. – 12. – P. 46.
20. Pearson's Handbook of Crystallographic Data of Intermetallic Phases / ed by P. Villars // *ASM International. Materials Park. OH 44073*. – 1997. – Vol. 1–2.
21. *Russ. I. Inorg. Chem.* / [S. A. Tarasevich, I. S. Koraleva, Z. S. Medvedeva, L. I. Antonova]. – 1971. – 16. – P. 1552.
22. Description du système ternarie Ag–Sb–Se / [A. Boutserrit, R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Dugué] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1993. – 191. – P. 223–232.

Статтю подано до редколегії
18.12.2009 р.