

Вискунець Людмила, Пискач Людмила, Олексеюк Иван, Яковлюк Галина. Фазовые равновесия в системе BiSeI–SbSeI. По результатам рентгенофазового и дифференциально-термического анализов установлено существование неограниченных твердых растворов в системе SbSeI–BiSeI из ромбической структурой (ПГ $Pnma$), которые являются растворами изовалентного замещения. Построена диаграмма состояния исследуемой системы, которая относится к квазибинарным сечениям I типа по Розебому.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, диаграмма состояния, твёрдые растворы.

Viskunets Ludmila, Piskach Ludmila, Olekseyuk Ivan, Yakovlyuk Galina. Phase Equilibriums in the BiSeI–SbSeI System. The existence of continuous solid solution series was established according to XRD and DTA results in the SbSeI–BiSeI system. The solid solutions crystallize in the orthorhombic structure (S.G. $Pnma$) and are the solutions of isovalent substitution. The constructed phase diagram of the investigated system is a quasi-binary section and belongs to Type I of Roozeboom classification.

Key words: X-ray phase analysis, differential-thermal analysis, phase diagram, solid solutions.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
06.06.2013 р.

УДК 546.571'87'23'18+541.123

**Марія Поторій
Петро Милян
Степан Мотря
Василь Товт**

Фазові рівноваги в системі $AgBiSe_2$ –« P_2Se_4 »

Методами рентгенівського фазового та диференціального термічного аналізів досліджено фізико-хімічну взаємодію в системі $AgBiSe_2$ –« P_2Se_4 » та побудовано відповідну діаграму стану. Досліджена система характеризується наявністю тетравної сполуки $AgBiP_2Se_6$, яка утворюється за перитектичною реакцією при температурі 818 ± 5 К ($L + \text{«}P_2Se_4\text{»} \rightarrow AgBiP_2Se_6$). Перитектична точка відповідає складу ~ 83 мол. % $AgBiSe_2$. Склад евтектичної точки має координату 87 мол. % $AgBiSe_2$. Горизонтальна лінія на діаграмі стану при температурі 593 ± 5 К відповідає поліморфному перетворенню тернарної сполуки $AgBiSe_2$.

Ключові слова: фазова діаграма, рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, тетравна сполука.

Постановка наукової проблеми та її значення. Серед різноманітних складних неорганічних сполук значний науковий інтерес проявляють до тетравних фосфоровмісних халькогенідів типу $Me^I Me^III P_2 S_6 (Se_6)$, де Me^I –Cu, Ag; Me^III –In, Cr, Bi, які можуть стати важливими функціональними напівпровідниковими матеріалами. Тетравні фосфоровмісні халькогеніди є ізоелектронними аналогами відомих сегнетоелектриків $Sn_2 P_2 S_6 (Se_6)$, які вже рекомендовані до практичного використання. Тому для сполук типу $Me^I Me^III P_2 S_6 (Se_6)$ можна очікувати аналогічних властивостей.

Тетравні сполуки типу $Me^I Me^III P_2 S_6 (Se_6)$, згідно з проведеною експериментальною тріангуляцією квазіпотрійної системи $Me_2^I S (Se) - Me_2^III S_3 (Se_3) - \text{«}P_2 S_4 (Se_4)\text{»}$, утворюються на перерізі $Me^I Me^III S_2 (Se_2) - \text{«}P_2 S_4 (Se_4)\text{»}$, який є частково квазібінарним (на ділянці до тетравної сполуки $Me^I Me^III P_2 S_6 (Se_6)$).

Побудова діаграм стану, визначення координат нонваріантних процесів, установлення областей гомогенності сполук, розробка способу синтезу сполук та технологічних умов вирощування монокристалів є актуальними і з наукового, і практичного погляду.

На початок наших досліджень відомостей про фазові рівноваги у квазібінарних системах $Me^I Me^III S_2 (Se_2) - \text{«}P_2 S_4 (Se_4)\text{»}$, а тим більше у квазіпотрійних системах $Me_2^I S (Se) - Me_2^III S_3 (Se_3) - \text{«}P_2 S_4 (Se_4)\text{»}$ у літературі не було. На сьогодні вивчено взаємодію у таких системах, як $CuInS_2 (Se_2) - \text{«}P_2 S_4 (Se_4)\text{»}$ [4], $AgInS_2 (Se_2) - \text{«}P_2 S_4 (Se_4)\text{»}$ [3; 6], $CuBiSe_2 - \text{«}P_2 Se_4\text{»}$ [7], $CuCrS_2 - \text{«}P_2 S_4\text{»}$ [8] та побудовано фазові рівноваги у квазіпотрійних системах $Cu_2 S (Se) - In_2 S_3 (Se_3) - \text{«}P_2 S_4 (Se_4)\text{»}$ [1; 2; 5].

Мета роботи полягає у вивченні фазових рівноваг у системі AgBiSe_2 – $\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ та побудові відповідної діаграми стану, а також ідентифікації тетрарної сполуки $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ різними фізико-хімічними методами.

Матеріали і методи. Для синтезу сплавів системи AgBiSe_2 – $\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ як вихідні компоненти використано стехіометричні кількості високочистих простих речовин: Ag (B3), Bi (B5), P (B4), Se (B4). Одержання сплавів досліджуваної системи проводили у вакуумованих кварцових ампулах однотемпературним методом синтезу у вертикальній печі шахтного типу. Синтез сплавів проходив у такому режимі:

- 1 стадія – нагрівання до 670 К зі швидкістю ~ 30 К/год, витримка 12 год;
- 2 стадія – підвищення температури зі швидкістю 10 К/год до 900 К, витримка 12 год;
- 3 стадія – повільне нагрівання шихти до 1000 К, витримка при цій температурі 10 діб.

Охолодження сплавів до 670 К проводили зі швидкістю 50 К/год. Далі при цій температурі проводили гомогенізуючий відпал зразків протягом 15 діб. Одержані сплави були компактними, мали темний колір із металевим блиском.

Сплави системи AgBiSe_2 – $\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ досліджували диференціально-термічним аналізом (ДТА). Знімання термограм здійснювали за стандартною методикою. Записували термограми на двокоординатному самописці ПДА-01. Датчиком температури була комбінована хромель-алюмелева термопара, а реперами – KNO_3 , NaCl , Sn . Ідентичність температур зразка та еталону досягали розміщенням їх у гнізда металевого блоку, заповненого алюміній оксидом. Точність реєстрації температур ± 5 К.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. За результатами диференціального термічного аналізу побудовано діаграму стану системи AgBiSe_2 – $\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ на ділянці до 50 мол. % $\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$, яку наведено на рисунку 1.

З рисунка 1 видно, що тетрарна фаза $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ утворюється за перитектичною реакцією при температурі 818 ± 5 К ($\text{L} + \langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle \rightarrow \text{AgBiP}_2\text{Se}_6$). Перитектична точка відповідає складу ~ 83 мол. % AgBiSe_2 . Ліквідус системи складається із двох гілок первинних кристалізацій AgBiSe_2 та $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, які перетинаються у двох нонваріантних точках: нонваріантний евтектичний процес при температурі 774 ± 5 К. Склад евтектичної точки має координату 87 мол. % AgBiSe_2 . Нонваріантний перитектичний процес описано вище. Горизонтальна лінія на діаграмі стану при температурі 593 ± 5 К відповідає поліморфному перетворенню тернарної сполуки AgBiSe_2 .

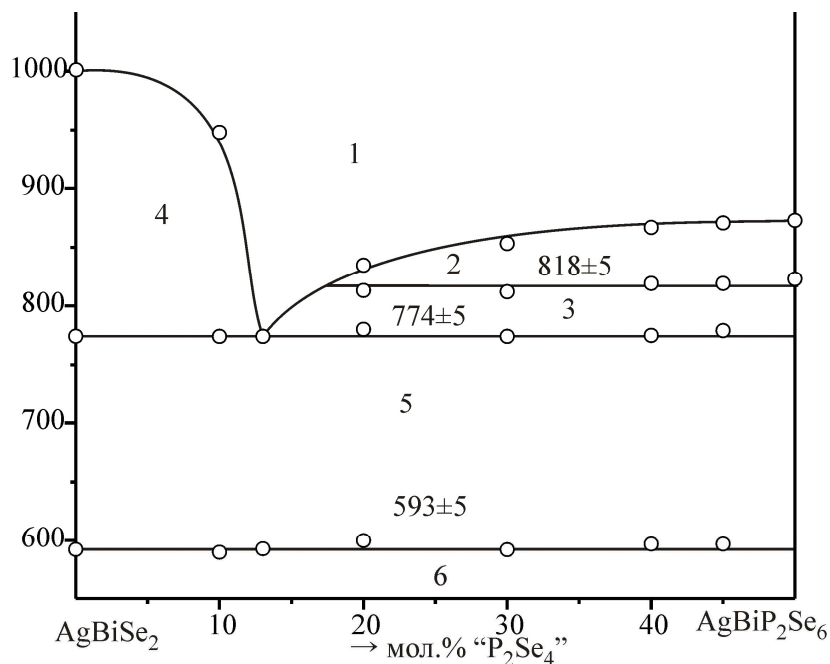


Рис. 1. Діаграма стану системи AgBiSe_2 – $\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ на ділянці до 50 мол. % $\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$:

- 1 – L; 2 – L + $\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$; 3 – L + $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$; 4 – L + AgBiSe_2 ;
5 – α - AgBiSe_2 + $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$; 6 – β - AgBiSe_2 + $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$

Ідентифікацію тетрарної сполуки $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ проведено рентгенофазовим аналізом. На рисунку 2 подано експериментальну та теоретично розраховану дифрактограму цієї сполуки, а в таблиці 1 – індексацію рефлексів, що було використано для розрахунку параметрів елементарної комірки.

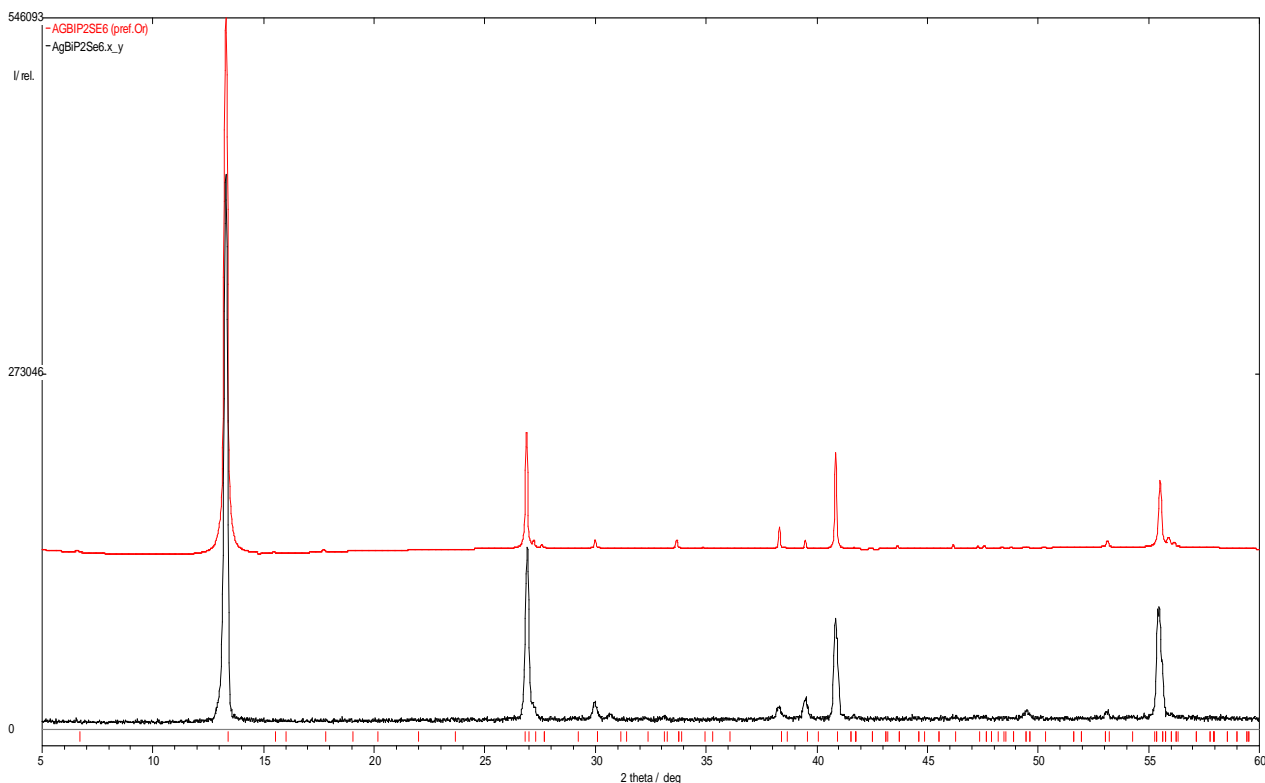


Рис. 2. Експериментальна та теоретично розрахована дифрактограма сполуки $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$

Таблиця 1

Індексування дифрактограми $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$

№ з/п	<i>hkl</i>	$2Q, ^\circ$	<i>d, Å</i>	<i>I, %</i>	№ з/п	<i>hkl</i>	$2Q, ^\circ$	<i>d, Å</i>	<i>I, %</i>
1	0 0 3	6,686	13,2098	0,31	13	1 0 16	39,583	2,2750	0,77
2	0 0 6	13,395	6,6049	100	14	0 0 18	40,959	2,2016	9,13
3	1 0 4	17,815	4,9749	0,34	15	1 1 15	43,746	2,0676	0,23
4	1 0 -5	19,047	4,6557	0,20	16	1 0 19	46,262	1,9609	0,39
5	0 0 12	26,977	3,3025	13,84	17	3 0 0	47,369	1,9176	0,23
6	1 0 10	27,305	3,2636	0,67	18	1 0 22	53,243	1,7190	0,88
7	1 1 -6	30,092	2,9673	0,37	19	0 0 24	55,615	1,6512	10,13
8	1 1 6	30,092	2,9673	0,53	20	1 0 -23	55,639	1,6506	0,45
9	1 1 -9	33,776	2,6516	0,40	21	1 1 -21	56,000	1,6408	0,61
10	1 1 9	33,776	2,6516	0,39	22	1 1 21	56,000	1,6408	0,70
11	1 1 12	38,407	2,3419	0,89	23	2 1 16	56,251	1,6340	0,45
12	1 1 -12	38,407	2,3419	1,09					

Параметри елементарної комірки $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, розраховані на основі експериментальної дифрактограми, такі: $a = 6,644(1)$, $c = 39,636(3)$ Å; просторова група $R\bar{3}$; $Z = 6$; питома вага ρ_R , розрахована на основі рентгенівського дослідження, становила $5,574$ г/см³, $V_{\text{комірки}} = 1524,1$ Å³. Експериментальна питома вага $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, визначена пікнометричним методом, рівна $5,569$ г/см³.

Висновки й перспективи подальших досліджень. У роботі досліджено фізико-хімічну взаємодію компонентів у системі AgBiSe_2 –« P_2Se_4 », побудовано відповідну діаграму стану. Показано, що тетрарна сполука $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ цієї системи утворюється за перитектичною реакцією при $T = 818 \pm 5$ K ($L + \text{AgBiSe}_2 \rightarrow \text{AgBiP}_2\text{Se}_6$). Методом рентгенівського фазового аналізу ідентифіковано тетрарну

сполуку $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$. Для вирощування монокристалів $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ можна запропонувати метод ХТР або розчин-розплавний метод.

Джерела та література

1. Взаємодія компонентів у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ та побудова діаграми фазових рівноваг / М. В. Поторій, І. П. Пріц, П. М. Милян, В. В. Товт // *Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. : Хім. науки.* – 2010. – № 25. – С. 41–45.
2. Дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\langle\text{P}_2\text{S}_4\rangle$ / І. П. Пріц, С. Ф. Мотря, М. В. Поторій, В. В. Товт // *Proceeding of III Intern. workshop “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes: materials – growth and optical properties”, Lutsk–Shatsk Lakes.* – Lutsk, 2006. – P. 91–93.
3. Мотря С. Ф. Фізико-хімічна взаємодія в системі $\text{AgInS}_2-\langle\text{P}_2\text{S}_4\rangle$ та вирощування монокристалів AgInP_2S_6 / С. Ф. Мотря, І. П. Пріц, М. В. Поторій // *Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. : Хім. науки.* – 2009. – № 17. – С. 21–24.
4. Пріц І. П. Дослідження фізико-хімічної взаємодії в системах $\text{CuInS}_2-\langle\text{P}_2\text{S}_4\rangle$ та $\text{CuInSe}_2-\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ / І. П. Пріц, С. Ф. Мотря, М. В. Поторій // *Наук. вісн. УжНУ. Сер. : Хімія.* – 2005. – Вип. 13–14. – С. 99–101.
5. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\langle\text{P}_2\text{S}_4\rangle$ / І. П. Пріц, С. Ф. Мотря, М. В. Поторій [та ін.] // *Наук. вісн. УжНУ. Сер. : Хімія.* – 2010. – Вип. 23. – С. 19–21.
6. Фізико-хімічна взаємодія в системі $\text{AgInSe}_2-\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ / С. Ф. Мотря, В. В. Товт, І. П. Пріц [та ін.] // *Наук. вісн. УжНУ. Сер. : Хімія.* – 2010. – Вип. 24. – С. 122–125.
7. Фізико-хімічна взаємодія в системі $\text{CuBiSe}_2-\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ / І. І. Макауз, І. П. Пріц, С. Ф. Мотря [та ін.] // *Наук. вісн. УжНУ. Сер. : Хімія.* – 2011. – Вип. 25. – С. 35–37.
8. Фізико-хімічна взаємодія в системі $\text{CuCrS}_2-\langle\text{P}_2\text{S}_4\rangle$ та вирощування монокристалів CuCrP_2S_6 / С. Ф. Мотря, М. В. Поторій, П. М. Милян [та ін.] // *Наук. вісн. УжНУ. Сер. : Хімія.* – 2012. – Вип. 28. – С. 36–39.

Поторій Марія, Милян Петр, Мотря Степан, Товт Василь. Фазовые равновесия в системе $\text{AgBiSe}_2-\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$. Методами рентгеновского фазового и дифференциального термического анализов исследовано физико-химическое взаимодействие в системе $\text{AgBiSe}_2-\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ и построена соответствующая диаграмма состояния. Исследуемая система характеризуется присутствием тетраэрного соединения $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, которое образуется по перитектической реакции при температуре $818 \pm 5 \text{ K}$ ($\text{L} + \langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle \rightarrow \text{AgBiP}_2\text{Se}_6$). Перитектическая точка соответствует составу $\sim 83 \text{ мол. \% AgBiSe}_2$. Состав эвтектической точки имеет координату $87 \text{ мол. \% AgBiSe}_2$. Горизонтальная линия на диаграмме состояния при температуре $593 \pm 5 \text{ K}$ отвечает полиморфному превращению тетраэрного соединения AgBiSe_2 .

Ключевые слова: фазовая диаграмма, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, тетраэрное соединение.

Potoryi Mariya, Milyan Petro, Motrya Stepan, Tovt Vasil. Phase Equilibria in the $\text{AgBiSe}_2-\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ System. Physico-chemical interaction in $\text{AgBiSe}_2-\langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle$ system has been investigated by X-ray phase analysis and differential thermal analysis methods and the corresponding phase diagram has been built. The studied system is characterized by presense of quaternary compound $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ which is formed by peritectic reaction ($\text{L} + \langle\text{P}_2\text{Se}_4\rangle \rightarrow \text{AgBiP}_2\text{Se}_6$) at $818 \pm 5 \text{ K}$. Peritectic point has a composition appr. 83 mol % AgBiSe_2 . The composition of eutectic point is 87 mol % AgBiSe_2 . Horizontal line on the phase diagram at $593 \pm 5 \text{ K}$ corresponds to a polymorphous transformation of ternary compound AgBiSe_2 .

Key words: phase diagram, X-ray phase analysis, differential thermal analysis, quaternary compound.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

Стаття надійшла до редколегії
01.03.2013 р.