

УДК 546.541.12.017

## ФІЗИКО–ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ З ДВОХІОННИМ ЗАМІЩЕННЯМ НА ОСНОВІ СПОЛУК $Cs_3Sb_2(Bi_2)Br_9(I_9)$

Стерчо І.П., Цигика В.В., Сідей В.І., Кохан О.П., Переш Є.Ю.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46

Розробка наукових основ одержання матеріалів із заданими властивостями залишається актуальною проблемою сучасного неорганічного матеріалознавства. В основі цієї проблеми лежить принципова нездатність властивостей індивідуальних речовин заповнити неперервний діапазон необхідних для сучасної техніки параметрів. Одним із можливих шляхів управління властивостями матеріалів є одержання *твердих розчинів*, характеристики яких закономірно змінюються зі зміною співвідношення вихідних компонентів.

Протягом останніх років на кафедрі неорганічної хімії УжНУ проводяться систематичні дослідження складних галогенідних систем  $Rb(Cs)Br(I)-Sb(Bi)Br_3(I_3)$  та квазібінарних розрізів на основі проміжних сполук, що в них утворюються [1-12]. Найхарактернішою особливістю систем  $Rb(Cs)Br(I)-Sb(Bi)Br_3(I_3)$  є утворення проміжних тернарних сполук  $A_3B_2C_9$  ( $A-Rb,Cs$ ;  $B-Sb,Bi$ ;  $C-Br,I$ ) з конгруентним характером плавлення [1-3]. Монокристали всіх зазначених тернарних сполук є напівпровідниками з широким діапазоном оптичної прозорості, окремі сполуки мають перспективи практичного застосування в якості електро- та акустооптичних матеріалів. Спорідненість кристалічних структур тернарних галогенідів  $A_3B_2C_9$  ( $A-Rb,Cs$ ;  $B-Sb,Bi$ ;  $C-Br,I$ ), близькість розмірів і хімічна аналогія іонів  $Rb^+$  і  $Cs^+$ ,  $Sb^{3+}$  і  $Bi^{3+}$ ,  $Br^-$  і  $I^-$  дозволяють прогнозувати утворення широких областей твердих розчинів у системах між згаданими тернарними галогенідами [3], що згодом підтвердили подальші дослідження [4-10]. На сьогодні вивчено всі 12 вищезгаданих квазібінарних систем, вихідні тернарні компоненти котрих відрізняються *одним* іоном, і в

кожній з цих систем спостерігається утворення широких концентраційних меж існування твердих розчинів, аж до необмеженої взаємної розчинності. Встановлено також вірогідний взаємозв'язок [9] між кристалічною структурою тернарних галогенідів  $A_3B_2C_9$  ( $A-Rb,Cs$ ;  $B-Sb,Bi$ ;  $C-Br,I$ ) та характером фізико-хімічної взаємодії в системах на їх основі.

Виходячи з цих міркувань, теоретичної й практичної актуальності набули дослідження 12-ти можливих систем з *двохіонним* та 4-х систем з *трьохіонним* заміщенням між сполуками зазначеного класу. Спорідненість кристалічних структур і близькість розмірів іонів-аналогів дозволяють прогнозувати утворення в зазначених системах певних областей існування твердих розчинів. Однак сумарна дія заміщення одразу кількох іонів здатна призвести до суттєвого звуження (порівняно з системами з одноіонним заміщенням) концентраційних меж існування твердих розчинів, а також до більш різкої зміни їх властивостей в залежності від складу.

З метою вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в системах з дво- та трьохіонним заміщенням між сполуками  $A_3B_2C_9$  ( $A-Rb,Cs$ ;  $B-Sb,Bi$ ;  $C-Br,I$ ) нами було розпочато нову серію робіт [11-12]. Зокрема, у даній роботі представлені результати дослідження систем  $Cs_3Sb_2Br_9-Cs_3Bi_2I_9$  і  $Cs_3Bi_2Br_9-Cs_3Sb_2I_9$ .

### Експериментальна частина

Для дослідження фазових рівноваг в системах  $Cs_3Sb_2Br_9-Cs_3Bi_2I_9$  і  $Cs_3Bi_2Br_9-Cs_3Sb_2I_9$  у всьому концентраційному інтервалі синтезували по 11 зразків через 10 мол.%. Максимальні температури (точність вимірювання температури  $\pm 5$  К)

синтезу сплавів обох систем складали 950 К. Після синтезу проводили гомогенізуючий відпал при 525 К протягом 360 годин. Для встановлення концентраційних меж поліморфного перетворення фази на основі  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  сплави додатково відпалювали при 825 К протягом 360 годин і загартовували. Одержані сплави досліджували методами диференційного термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів.

**Таблиця 1.** Результати ДТА та РФА сплавів системи  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ – $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$

Склад, мольні % $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	Температури ендотермічних ефектів, К	Фазовий склад
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	890 <sup>m</sup>	$\alpha$
10	840 <sup>e</sup> , 865 <sup>l</sup>	$\alpha+\beta$
20	840 <sup>e</sup> , 850 <sup>l</sup>	$\alpha+\beta$
30	840 <sup>e</sup> , 865 <sup>l</sup>	$\alpha+\beta$
40	850 <sup>s</sup> , 875 <sup>l</sup>	$\beta$
50	865 <sup>s</sup> , 890 <sup>l</sup>	$\beta$
60	875 <sup>s</sup> , 895 <sup>l</sup>	$\beta$
70	885 <sup>s</sup> , 900 <sup>l</sup>	$\beta$
80	895 <sup>s</sup> , 910 <sup>l</sup>	$\beta$
90*	905 <sup>s</sup> , 910 <sup>l</sup>	$\beta$
90	905 <sup>s</sup> , 910 <sup>l</sup>	$\beta$
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9^*$	915 <sup>m</sup>	$\beta$
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	625 <sup>pm</sup> , 915 <sup>m</sup>	$\beta'$

<sup>m</sup> – температура плавлення;

<sup>s</sup> – температура солідусу;

<sup>l</sup> – температура ліквідусу;

<sup>e</sup> – температура евтектики;

<sup>pm</sup> – температура поліморфного переходу сполуки  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ ;

\* – сплави, відпалені при  $825 \pm 5$  К;

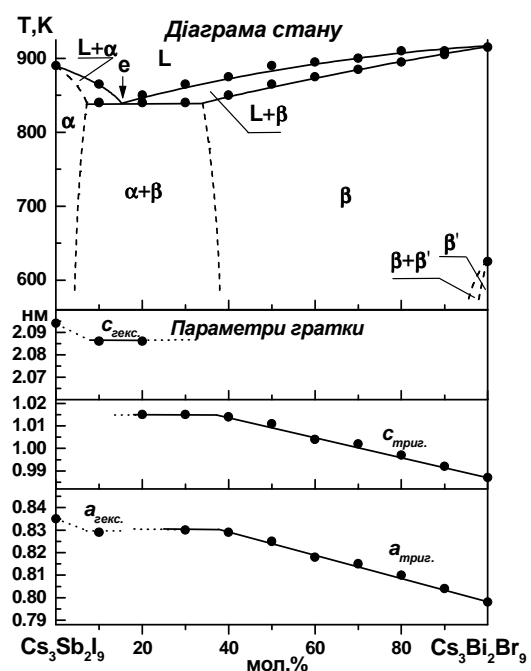
$\alpha$  – фаза на основі  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ;

$\beta(\beta')$  – фаза на основі  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ .

ДТА здійснювався на приладі НТР-62М з використанням комбінованої хромель-алюмелевої термопари. Точність реєстрації температури становила  $\pm 5$  К. РФА проводили на приладі ДРОН-3 з мідним  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0,15418$  нм) випромінюванням, фільтрованому Нікелем. Діапазон кутів  $2\theta$  складав  $16 \div 60^\circ$ . Розрахунок і уточнення (методом найменших квадратів) параметрів

елементарної комірки виконували на ЕОМ з використанням адаптованого обчислювального комплексу XTLSM [13].

За результатами проведених аналізів (Таблиці 1 і 2) побудовано діаграму стану системи  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ – $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (Рис.1), що виявилась квазібінарною. Розріз  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ – $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  є неквазібінарним, оскільки сплави цієї системи з вмістом 10 мол.% іншого компонента вже містили фази, що рентгенографічно ідентифікувались як  $\text{CsBr(I)}$  і/або  $\text{Bi(Sb)Br}_3(\text{I}_3)$ .



**Рис.1.** Діаграма стану, параметри ґратки гексагональної ( $\alpha$ ) і тригональної ( $\beta$ ) фаз системи  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ – $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$

Як видно із Рис.1, система  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ – $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  відноситься до евтектичного типу з утворенням досить широкої області твердих розчинів на основі  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  і значно меншої з боку  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ . Концентраційні межі утворення твердих розчинів, зафіксовані при температурі відпалу (525 К), складають:  $0 \div 5$  мол.%  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  ( $\alpha$ -фаза на основі  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ) і  $38 \div 100$  мол.%  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  ( $\beta$ -фаза на основі  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ ).

Таблиця 2. Параметри кристалічної ґратки фаз у системі  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{--Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 

Склад, мол. % $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	Параметри гексагональної ( $\alpha$ ) фази	Параметри тригональної ( $\beta$ ) фази
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$	$a=0.835(1), c=2.094(1)$ нм	—
10	$a=0.829(1), c=2.086(1)$ нм	†
20	$c\approx 2.086$ нм ‡	$c\approx 1.015$ нм ‡
30	†	$a=0.830(1), c=1.015(1)$ нм
40	—	$a=0.829(1), c=1.014(1)$ нм
50	—	$a=0.825(1), c=1.011(1)$ нм
60	—	$a=0.818(1), c=1.004(1)$ нм
70	—	$a=0.815(1), c=1.002(1)$ нм
80	—	$a=0.810(1), c=0.997(1)$ нм
90*	—	$a=0.805(1), c=0.992(1)$ нм
90	—	$a=0.804(1), c=0.992(1)$ нм
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9^*$	—	$a=0.798(1), c=0.988(1)$ нм
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$	—	$a=0.798(1), c=0.987(1)$ нм

† – параметри кристалічної ґратки спостереженої у зрізці фази не були розраховані через невелику кількість та слабку інтенсивність зафіксованих на порошкограмі характерних рефлексів;

‡ – параметр  $c$  кристалічної ґратки спостереженої у сплаві фази розраховано з рефлексів типу 0 0 1, що характеризувались найбільшою відносною інтенсивністю внаслідок значної текстурованості фази вздовж кристалографічної осі Z;

\* – сплави, відпалені при  $825\pm 5$  К.

Точці евтектики ( $e$ ) з координатами 15 мол.%  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  (740 К) відповідає нонваріантна фазова рівновага:  $L_e \Leftrightarrow \alpha + \beta$ . Границі утворення твердих розчинів зі зниженням температури звужуються. Для сплавів, що відповідають однофазній області на основі  $\beta$ , спостерігається лінійна (в першому наближенні) залежність зміни параметрів ґратки від концентрації вихідних компонентів згідно закону Вегарда, у двофазній області параметри ґратки фаз залишаються незмінними. Через невелику кількість експериментальних точок, що відповідають фазі  $\alpha$ , лінійність зміни параметрів ґратки  $\alpha$ -твердих розчинів не було надійно встановлено. Однак наявність певної області існування  $\alpha$ -твердих розчинів підтверджується суттєвою зміною параметрів ґратки при переході від індивідуальної сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  до фази  $\alpha$  у двофазній області. Ендотермічні ефекти, що відповідають поліморфному

перетворенню  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ , спостерігались лише для індивідуальної сполуки.

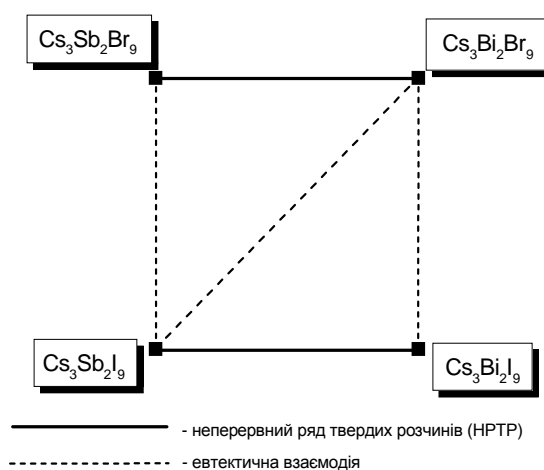


Рис. 2. Схематичне зображення фізико-хімічної взаємодії в квазібінарних системах між тернарними галогенідами  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Br}_9(\text{I}_9)$

Дослідження фазових рівноваг в системах на основі тернарних галогенідів  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Br}_9(\text{I}_9)$  виявило ряд закономірностей щодо характеру фізико-хімічної взаємодії між вищевказаними сполуками. Загальну схему фізико-хімічної взаємодії в системах між цими сполуками зображено на Рис.2.

Порівняно з аналогічними системами на основі тернарних галогенідів  $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{Br}_9(\text{I}_9)$ , що характеризуються одноіонним заміщенням, досліджена нами система демонструє найхарактернішу рису всіх зазначених систем із заміщенням іонів **Брому** іонами **Йоду** – *евтектичну* взаємодію. Однак області твердих розчинів у досліджуваній системі є дещо вужчими, що можна пояснити більш різкою зміною характеру хімічного зв'язку при двоіонному заміщенні.

Головною причиною евтектичної взаємодії в системі  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{--Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  є, на нашу думку, деформація координаційних кубооктаєдрів  $[\text{CsBr}_{12}]$ , характерних для вихідного тернарного броміду, що відбувається при поступовому заміщенні атомів брому більшими за розміром атомами йоду. Оскільки координаційні кубооктаєдри  $[\text{AC}_{12}]$  є стійкими лише за умови близькості розмірів частинок А і С, збільшення розміру іонів галогену призводить до наростання сил відштовхування між даними частинками всередині координаційних полієдрів; і одним з наслідків такого відштовхування є пониження стійкості фази на основі  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  ( $\beta$ ), що супроводжується зниженням температур плавлення й кристалізації твердих розчинів  $\alpha$  порівняно з вихідним тернарним бромідом. Аналогічне явище спостерігається й при заміщенні атомів йоду сполуки  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  атомами брому. Таким чином, збільшення концентрації  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  призводить до зниження температур плавлення й кристалізації твердих розчинів  $\alpha$  на основі  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ . Порівняно висока різниця розмірів частинок  $\text{Sb}^{3+}$  і  $\text{Bi}^{3+}$  (~25%) формально не сприяє утворенню широких концентраційних меж твердих розчинів, однак ця різниця не може суттєво вплинути

на кристалічну структуру вихідних тернарних компонентів [9]. Таким чином, зменшення концентраційних інтервалів твердих розчинів у системі  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9\text{--Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  можна пояснити впливом зміни природи хімічного зв'язку при взаємному заміщенні Стибію й Бісмуту – зростання концентрації Бісмуту суттєво посилює металічну і послаблює ковалентну складову хімічного зв'язку.

Окремої уваги заслуговує характер поліморфного переходу сполуки  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ . Обидва зразки (90 і 100 мол.%  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ ), відпалені при 825 К, мали порошкограми практично ідентичні порошкограмам зразків, відпалених при 575 К. Розраховані параметри ґратки відповідних зразків були рівні в межах експериментальної похибки (Табл.2). Цей факт вже спостерігався в інших системах за участю  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  [9]. Його можна пояснити належністю високо- і низькотемпературної модифікацій  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  до одного й того ж структурного типу (СТ) – власного структурного типу  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  [14], або ж до двох кристалохімічно дуже близьких [9] СТ –  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  [14] і  $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Br}_9$  [15]. Слід зазначити, що СТ  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  і  $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_9$  неможливо надійно розрізнити на рентгенограмах, оскільки їх просторові групи (*P-3m1* і *P321*) належать до одного й того ж дифракційного класу [16]. Такі поліморфні переходи, що супроводжуються лише зміною міжатомних відстаней і валентних кутів без суттєвого порушення кристалохімічної топології, прийнято називати *нереконструктивними* [17]. Очевидно, саме такий тип поліморфізму і характерний для сполуки  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ . На користь цієї гіпотези свідчить, зокрема, факт успішного вирощування крупних високоякісних монокристалів  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  методом Бріджмена [2], що було б неможливо за умови реконструктивного фазового переходу цієї сполуки.

#### Література

1. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Оринчай А.В., Горват М.И. Система  $\text{CsI--BiI}_3$ , области гомогенности, получение и свойства монокристаллов соединений  $\text{Rb}_3(\text{Cs}_3)\text{Sb}_2(\text{Bi}_2)\text{I}_9$  // Неорган. матер. – 1988. – Т.24, №11. – С.1899–1903.

2. Кун С.В., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун А.В. Фазовые равновесия в системах CsBr–Bi(Sb)Br<sub>3</sub>, получение и свойства образующихся соединений // Неорган. матер. – 1991. – Т.27, №3. – С.611–615.
3. Кун С.В., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Кун А.В., Ворошилов Ю.В. Фазовые равновесия в системах RbBr–Sb(Bi)Br<sub>3</sub> и кристаллическая структура соединений типа A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>9</sub> (A–Rb,Cs; B–Sb,Bi; C–Br,I) // Неорган. матер. – 1993. – Т.29, №3. – С.410–413.
4. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Кун С.В., Барчий И.Е., Кун А.В., Сидей В.И. Сложные галогениды типа A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>9</sub>(A–Rb,Cs; B–Sb,Bi; C–Br,I) и твердые растворы на их основе // Неорган. матер. – 1997. – Т.33, №4. – С.431–435.
5. Sidey V.I., Voroshilov Yu.V., Kun S.V., Peresh E.Yu. Bi–I–Rb–Sb // Red Book. Constitutional Data and Phase Diagrams of Metallic Systems. – 1999. – V.41. – P.2034–2035.
6. Сидей В.И. Кристалічна структура тернарних галогенідів Rb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> та Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія". – 1998. – Вип.3. – С.30–33.
7. Сидей В.И., Кун С.В., Переш Е.Ю. Фазові рівноваги в системах Rb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>)Br<sub>9</sub>–Rb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>)I<sub>9</sub> // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія "Хімія". – 1999. – Вип.4. – С.21–25.
8. Sidey V.I., Voroshilov Yu.V., Kun S.V., Peresh E.Yu. Crystal growth and X-ray structure determination of Rb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> // J. Alloys Compd. – 2000. – Vol. 296. – P.53–58.
9. Сидей В.И. Взаємодія у системах на основі сполук A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>9</sub> (A–Rb,Cs; B–Sb,Bi; C–Br,I): фазові рівноваги та кристалічна структура: Автореф. дис. ... канд. хім. наук спец. 02.00.01 – неорганічна хімія. – Львів, 2000. – 19 с.
10. Сидей В.И., Кун С.В., Переш Е.Ю. Кристалічні особливості фізико–хімічної взаємодії в системі Rb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>–Rb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> // Наук. вісник Ужгородського університету. Сер. "Хімія". Вип.6. – 2001. – С.116–120.
11. Стерчо І.П., Сидей В.И., Кун С.В., Переш Е.Ю. Фізико–хімічна взаємодія в системах з двохіонним заміщенням на основі сполук Rb<sub>3</sub>(Cs<sub>3</sub>)Sb<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>)I<sub>9</sub> // Наук. вісник Ужгородського університету. Сер. "Хімія". Вип.7. – 2002. – С.22–26.
12. Стерчо І.П., Цигика В.В., Сидей В.И., Переш Е.Ю. Фізико–хімічна взаємодія компонентів у системах з двохіонним заміщенням на основі тернарних галогенідів Rb<sub>3</sub>(Cs<sub>3</sub>)Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>(I<sub>9</sub>) // УХЖ. – 2005. – Т.71, №5. – С.29–33.
13. Печарский В.К., Завалий П.Ю., Аксельруд Л.Г. и др. Комплекс программ структурного анализа для УВК СМ–4 // Вестник Львовского ун-та. Сер. хим. – 1984. – Вып.25. – С.9.
14. Lazarini F. Caesium Enneabromodibismuthate(III) // Acta Crystallogr. (B). – 1977. – V.33. – P.2961–2964.
15. Hoard J.L., Goldstein L. The Structure of Caesium Enneachlordiarsenite, Cs<sub>3</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> // J. Chem. Phys. – 1935 – V.3. – P.117–122.
16. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961. – 863 с.
17. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 540 с.

## PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE BI-IONIC SUBSTITUTION SYSTEMS BASED ON THE COMPOUNDS Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>(Bi<sub>2</sub>)Br<sub>9</sub>(I<sub>9</sub>)

**Stercho I.P., Tsygyka V.V., Sidey V.I., Kokhan O.P., Peresh E.Yu.**

Using the differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction (XRD) techniques, phase equilibria were studied for the Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>–Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> system of the two-ion substitution; the system Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>–Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> has been found to be non-quasibinary. The system Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>–Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> is characterized by the eutectic type of interaction with fairly wide concentration ranges of substitutional solid solutions.