

Людмила Віскунець
Людмила Піскач
Іван Олексеюк
Галина Яковлюк

Система SbSeI–BiSeI

За результатами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізу у системі SbSeI–BiSeI встановлено існування необмежених твердих розчинів із ромбічною структурою (ПГ $Pnma$), які є розчинами ізовалентного заміщення. Побудовано діаграму стану досліджуваної системи, яка належить до квазібінарних перерізів і належить до I типу за Розебомом.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, діаграма стану, тверді розчини.

Постановка наукової проблеми та її значення. Інтенсивний розвиток сучасної електроніки стимулює пошук і докладне вивчення нових матеріалів, які дають змогу покращити параметри сучасних пристроїв або ж створити принципово нові. Сполуки SbSeI, BiSeI, унаслідок наявності сегнетоелектричних властивостей і яскраво вираженого п'єзоефекту, а також відносно високої концентрації нерівноважних носіїв заряду і високих значень їх рухливості, відносять до класу сегнетоелектриків-фотопровідників [1; 2]. Тому, дослідження халькогалогенідів у цьому напрямі є перспективним. Обидві тернарні фази мають споріднену кристалічну структуру, яка вказує на можливість утворення між ними необмежених твердих розчинів.

Аналіз досліджень цієї проблеми. Сполуки SbSeI і BiSeI утворюються при еквімолярному співвідношенні $Sb(Bi)_2Se_3$ та $Sb(Bi)I_3$. SbSeI плавиться конгруентно при 725 К [6], а BiSeI – інконгруентно при 818 К (крайній випадок перитектики) [5]. SbSeI і BiSeI є ізоструктурними і кристалізуються у ромбічній сингонії (ПГ $Pnma$); параметри елементарної комірки: $a = 0,41452(3)$, $b = 0,86986(9)$, $c = 1,03927(9)$ нм [5]; $a = 0,421879(6)$, $b = 0,87035(2)$, $c = 1,05796(2)$ нм [3] відповідно.

Мета та завдання дослідження – встановити характер взаємодії в системі BiSeI–SbSeI.

Матеріали та методи. Для побудови діаграми стану системи SbSeI–BiSeI було виготовлено 11 сплавів. Компонування проводили із попередньо синтезованих SbSeI та BiSeI. Тернарні сполуки отримували з простих речовин Sb, Bi, Se та I_2 високої чистоти із вмістом основного компонента не менше за 99,999 мас. % (селен додатково доочищали вакуумною дистиляцією, йод – сублимацією).

Їх стехіометричні кількості завантажували у кварцеві ампули діаметром 25 і завдовжки 220 мм та вакуумували у середовищі рідкого азоту. Далі кожену ампулу з шихтою поміщали в горизонтальну піч так, що частина її (30–50 мм) залишалася на повітрі, та зі швидкістю 10 мм/год поступально просуvalася в зону з температурою вищою на 20–30 К від температур плавлення сполук (740 К та 850 К для SbSeI та BiSeI відповідно). Контрольовану реакцію між компонентами проводили до повного зв'язування йоду. Весь процес тривав близько 24 год. Режим синтезу для сплавів системи SbSeI–BiSeI вибирали враховуючи температури плавлення вихідних речовин. Максимальна температура становила 840 К, гомогенізуючий відпал при 570 К тривав 300 год, після чого зразки гартувалися у воду кімнатної температури. Отримано компактні сплави темно-сірого кольору, придатні для проведення фізико-хімічного аналізу.

Дослідження здійснювали методами диференційно-термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізу. Запис кривих ДТА проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey з використанням комбінованої Pt/Pt-Rh терморпари, РФА здійснювали за порошкограмми, знятими на дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK_{α} -випромінювання, крок сканування – $0,05^{\circ}$, час експозиції – 5 с).

Вклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Хімічна та кристалохімічна подібність вихідних компонентів квазібінарної системи SbSeI–BiSeI, які кристалізуються в ромбічній сингонії, а також близькість розмірів іонних радіусів Sb^{3+} (0,76 А) та Bi^{3+} (1,03 А) [4] приводить до утворення неперервного ряду ізовалентних α -твердих розчинів ($Sb_{1-x}Bi_xSeI$).

За результатами дослідження сплавів методом РФА встановлено, що тверді розчини належать до ромбічної сингонії (ПГ $Pnma$). Типові дифрактограми перерізу подано на рисунку 1. Як бачимо, усі

взірці мають однакові рефлекси і відрізняються між собою лише положенням, що спричиняє зміну періодів елементарної комірки від $a = 0,4134$, $b = 8,7161$, $c = 1,04320$ нм (для SbSeI) до $a = 0,42445$, $b = 8,6779$, $c = 1,05609$ нм (для BiSeI) (рис. 2 а). Зміна періодів елементарних комірок у межах твердих розчинів є лінійною функцією від концентрації, лише параметр c має незначне відхилення від прямолінійності.

За результатами ДТА побудовано діаграму стану досліджуваної системи, яку подано на рисунку 2 б. Ця діаграма вналежить до квазібінарних перерізів I типу за Розебомом.

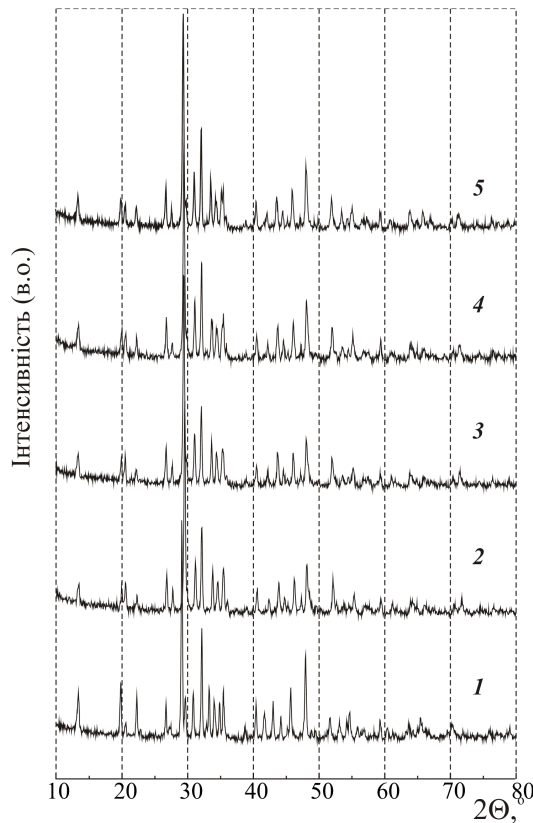


Рис. 1. Дифрактограми сплавів системи SbSeI–BiSeI: 1 – SbSeI, 2 – 80 мол. % SbSeI, 3 – 60 мол. % SbSeI, 4 – 30 мол. % BiSeI, 5 – BiSeI

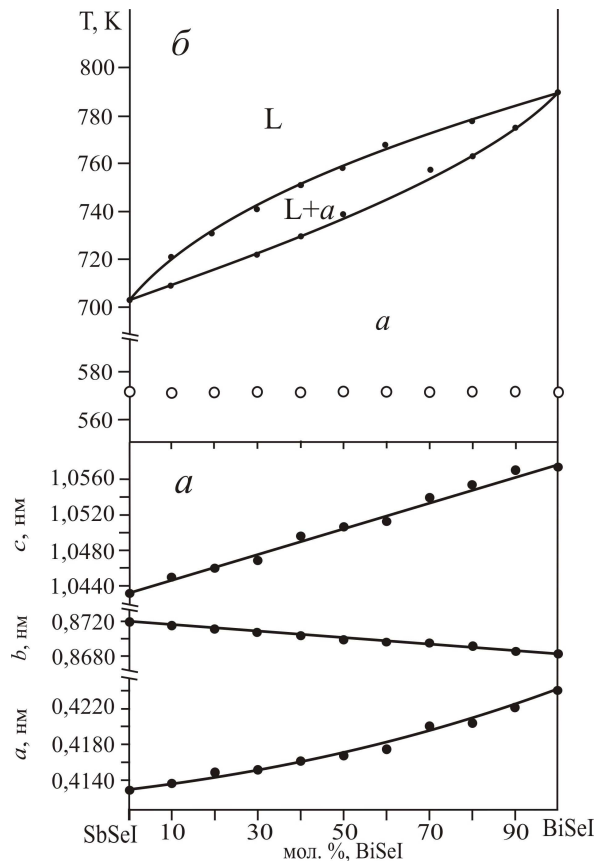


Рис. 2. Діаграма стану (а) та зміна параметрів елементарної комірки системи SbSeI–BiSeI (б)

Висновки. У системі SbSeI–BiSeI за 570 К встановлено існування необмежених рідких і твердих розчинів із ромбічною структурою (ПГ $Rnma$), які є твердими розчинами ізовалентного заміщення.

Джерела та література

1. Сложные халькогениды и халькогалогениды (получение и свойства) / Д. М. Берча, Ю. В. Ворошилов, В. Ю. Сливка, И. Д. Туряница. – Львов : Вища шк., 1983. – 184 с.
2. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики-полупроводники / В. М. Фридкин. – М. : Наука, 1976. – 408 с.
3. Crystal Structure of SbSeBr and BiSeI from X-ray Powder Diffraction / V. A. Trifonov, A. V. Shevel'kov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 1999. – Т. 44. – № 1. – P. 5–8.
4. Holleman A. F. Lehrbuch der Anorganischen Chemie / A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg. – Berlin ; New York : W. de Gruyter, 1995. – 2150 p.
5. Petasch U. Untersuchungen Zum Quasibinären System Bi_2Se_3 – BiI_3 / U. Petasch, H. Göbel, H. Oppermann // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1998. – Vol. 624. – P. 1767–1770.
6. Phase diagram of the Sb–Se–I system and thermodynamic properties of SbSeI / Z. S. Aliev, S. S. Musaeva, D. M. Babanly et al. // J. Alloys Compounds. – 2010. – Vol. 505 (2). – P. 450–455.
7. Voutsas G. P. The crystal structure of antimony selenoiodide, SbSeI / G. P. Voutsas, P. J. Rentzperis // Zeitschrift für Kristallographie. – 1982. – Vol. 161 (1–2). – P. 111–118.

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 AgBiSe₂–«P₂Se₄»

Методами рентгенівського фазового та диференціального термічного аналізів досліджено фізико-хімічну взаємодію в системі AgBiSe₂–«P₂Se₄» та побудовано відповідну діаграму стану. Досліджена система характеризується наявністю тетравної сполуки AgBiP₂Se₆, яка утворюється за перитектичною реакцією при температурі 818 ± 5 К (L + «P₂Se₄» → AgBiP₂Se₆). Перитектична точка відповідає складу ~ 83 мол. % AgBiSe₂. Склад евтектичної точки має координату 87 мол. % AgBiSe₂. Горизонтальна лінія на діаграмі стану при температурі 593 ± 5 К відповідає поліморфному перетворенню тернарної сполуки AgBiSe₂.

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^IMe^{III}P₂S₆(Se₆), 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 Sn₂P₂S₆(Se₆), які вже рекомендовані до практичного використання. Тому для сполук типу Me^IMe^{III}P₂S₆(Se₆) можна очікувати аналогічних властивостей.

Тетравні сполуки типу Me^IMe^{III}P₂S₆(Se₆), згідно з проведеною експериментальною тріангуляцією квазіпотрійної системи Me₂^IS(Se)–Me₂^{III}S₃(Se₃)–«P₂S₄(Se₄)», утворюються на перерізі Me^IMe^{III}S₂(Se₂)–«P₂S₄(Se₄)», який є частково квазібінарним (на ділянці до тетравної сполуки Me^IMe^{III}P₂S₆(Se₆)).

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^IMe^{III}S₂(Se₂)–«P₂S₄(Se₄)», а тим більше у квазіпотрійних системах Me₂^IS(Se)–Me₂^{III}S₃(Se₃)–«P₂S₄(Se₄)» у літературі не було. На сьогодні вивчено взаємодію у таких системах, як CuInS₂(Se₂)–«P₂S₄(Se₄)» [4], AgInS₂(Se₂)–«P₂S₄(Se₄)» [3; 6], CuBiSe₂–«P₂Se₄» [7], CuCrS₂–«P₂S₄» [8] та побудовано фазові рівноваги у квазіпотрійних системах Cu₂S(Se)–In₂S₃(Se₃)–«P₂S₄(Se₄)» [1; 2; 5].