

УДК 54-161.6 : 546.56 : 546.56 : 546.289 :
546.19 : 546.23

І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Т. А. Остап'юк – старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. Ф. Змій – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
А. М. Власюк – студентка кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Діаграма стану системи AgSbSe_2 - SnSe

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

Методами диференційного термічного, рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізів встановлено, що переріз AgSbSe_2 - SnSe є квазіподвійною системою евтектичного типу з утворенням обмежених твердих розчинів на основі вихідних компонентів.

Ключові слова: диференційний термічний аналіз, твердий розчин, мікроструктура.

Олексюк І. Д., Остап'юк Т. А., Змій О. Ф., Власюк А. М. Взаимодействие компонентов на разрезе AgSbSe_2 - SnSe . Методами диференциального термического, рентгеноструктурного и микроструктурного анализов установлено, что разрез AgSbSe_2 - SnSe является квазидвойной системой эвтектического типа с образованием ограниченных твердых растворов на основе исходных компонентов.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, твердый раствор, микроструктура.

Olekseyuk I. D., Ostap'yuk T. A., Zmiy O. F., Vlas'yuk A. M. Interaktion of the Compounds in the AgSbSe_2 - SnSe . AgSbSe_2 - SnSe section is quasi-binary system of eutectic type with formation of limited solid solution ranges of initial components. It was researched using X-ray phase, differential thermal and microstructure analysis methods.

Key words: differential thermal analysis, solid solution, microstructure.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Інтерес до сполуки AgSbSe_2 та твердих розчинів на її основі зумовлений тим, що вони мають порівняно низьку теплопровідність і одночасно високі значення термоелектрорушійної сили й електропровідності. Так рухливість носіїв струму в зразку AgSbSe_2 , який очищений зонною плавкою, досягає $1500\text{см}^2/\text{с}$ [1; 7; 11].

Напівпровідникова сполука SnSe , як і інші сполуки складу $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ та тверді розчини на їхній основі, є одним із базових матеріалів сучасної ІЧ-оптоелектроніки, які використовують для інжекторних гетеролазерів, світлодіодів і фотоприймачів, що працюють у середньому й далекому ІЧ-діапазоні. Окрім цього, вони мають можливість перебудувати їхні спектральні характеристики за зміни складу, температури, тиску та магнітного поля, що зумовлене залежністю ширини забороненої зони від цих параметрів. Перспективним є їхнє використання як термоелектричних пристроїв, що можуть працювати в інтервалі температур від кімнатної до 800–900 К [2].

Сполука AgSbSe_2 (аргентум метастибіт) утворюється в системі Ag_2Se - Sb_2Se_3 і має область гомогенності 50–62 мол.% Sb_2Se_3 . Вона плавиться конгруентно при 893 К, максимум температури плавлення зміщений у бік Sb_2Se_3 (53 мол.%) [5]. Сполука кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, структурний тип NaCl ; період елементарної комірки $a = 0,5786$ нм [6], атоми Ag та Sb статистично займають позиції Na .

Сполука SnSe (станум моноселенід), що утворюється в системі Sn - Se , плавиться конгруентно при 1153 К [4, 5]. α - SnSe (низькотемпературна модифікація) кристалізується в ромбічній сингонії, пр. гр. Pnma , структурний тип SnS , періоди елементарної комірки: $a = 0,4445$ нм, $b = 1,1501$ нм, $c = 0,4153$ нм. β - SnSe (високотемпературна модифікація) кристалізується також у ромбічній сингонії, але з базоцентрованою коміркою, пр.гр. Cmcm , періоди елементарної комірки: $a = 1,1705$ нм,

$b = 0,4318$ нм, $c = 0,4410$ нм. Уважають, що фазовий перехід $\alpha \leftrightarrow \beta$ для SnSe є переходом другого роду і розтягнутий у температурному інтервалі на 200 К [9, 10]. Структура β -SnSe є похідною від NaCl і утворилася зміщенням шарів октаєдрів один відносно одного на $a/2$. Такий фазовий перехід класифікується як хімічна реакція S_N2 [10]. Ті ж автори вважають, що за температури, близької до температури плавлення, може існувати третя γ -модифікація SnSe зі структурою NaCl [10]. Зважаючи на вищенаведені міркування, можна очікувати на перерізі $AgSbSe_2$ -SnSe утворення твердих розчинів значної протяжності на основі вихідних компонентів.

Матеріали і методи дослідження. Для синтезу вихідних компонентів $AgSbSe_2$ і SnSe та зразків проміжних складів використовували прості речовини високої чистоти: Ag-99,999 мас.%, Sn-99,999 мас.%, Sb-99,999 мас.%, Se-99,999 мас.%. Синтез здійснювали прямим одотемпературним ампульним методом у кварцових контейнерах вакуумованих до 0,1 Па залишкового тиску. Максимальна температура синтезу становила 1270 К. Гомогенізуючий відпал здійснювався при 670 К протягом 500 годин. Від цієї температури зразки гартувались у воду кімнатної температури. Синтезовані зразки досліджували рентгеноструктурним, диференційним термічним та мікроструктурним методами аналізу. Рентгеноструктурний аналіз здійснювали за дифрактограмами, знятими на дифрактометрі ДРОН -4 -13 з використанням CuK_{α} -випромінювання, діапазон сканування $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$, крок сканування $0,05^{\circ}$, час експозиції –2 с. Фазовий аналіз проводили з використанням пакетів програм DRWin та Powder Cell.

Диференційний термічний аналіз здійснювали, використовуючи Pt – Pt/Rh термопари та двокоординатного самописця марки Н 307/11. Швидкість нагріву зразків становила 10 К/хв., охолодження проводили в режимі вимкненої печі.

Мікроструктурний аналіз і помір мікротвердості проводили з використанням мікротвердоміра Leica VMHT Auto.

Вклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Для дослідження перерізу $AgSbSe_2$ -SnSe синтезовано 17 зразків у повному концентраційному інтервалі. Усі зразки досліджували описаними вище методами. У табл. 1 наведені температури термічних ефектів синтезованих зразків перерізу.

Таблиця 1

Склад шихти й температури термічних ефектів зразків перерізу $AgSbSe_2$ -SnSe

№	Склад зразка $AgSbSe_2$ -SnSe	Термічні ефекти в К			
1	100 % SnSe	807			1152
2	10 % $AgSbSe_2$ – 90 % SnSe	789	803	1049	1110
3	15 % $AgSbSe_2$ – 85 % SnSe	791	803	1003	1078
4	20 % $AgSbSe_2$ – 80 % SnSe	792	–	911	1053
5	25 % $AgSbSe_2$ – 75 % SnSe	791	–	865	1033
6	30 % $AgSbSe_2$ – 70 % SnSe	791	–	866	1023
7	35 % $AgSbSe_2$ – 65 % SnSe	791	–	867	912
8	40 % $AgSbSe_2$ – 60 % SnSe	792	–	866	–
9	45 % $AgSbSe_2$ – 55 % SnSe	792	–	868	876
10	50 % $AgSbSe_2$ – 50 % SnSe	792	–	869	879
11	55 % $AgSbSe_2$ – 45 % SnSe	–	–	869	882
12	60 % $AgSbSe_2$ – 40 % SnSe	–	–	869	884
13	70 % $AgSbSe_2$ – 30 % SnSe	–	–	869	886
14	80 % $AgSbSe_2$ – 20 % SnSe	–	–	869	886
15	90 % $AgSbSe_2$ – 10 % SnSe	–	–	869	888
16	95 % $AgSbSe_2$ – 05 % SnSe	–	–	870	888
17	100 % $AgSbSe_2$	–	–	–	890

Як видно з результатів ДТА, система квазіподвійна, у ній існує необмежена розчинність у рідкому стані й обмежена розчинність у твердому стані. Температура плавлення $AgSbSe_2$ становить 890 К, а SnSe плавиться при 1152 К і має поліморфне перетворення $\alpha \leftrightarrow \beta$ при 807 К. Ці дані добре узгоджуються з відомими в літературі.

Результати рентгенофазового аналізу (рис. 1) показали, що на основі сполуки AgSbSe_2 при 670 К існує твердий розчин великої протяжності.

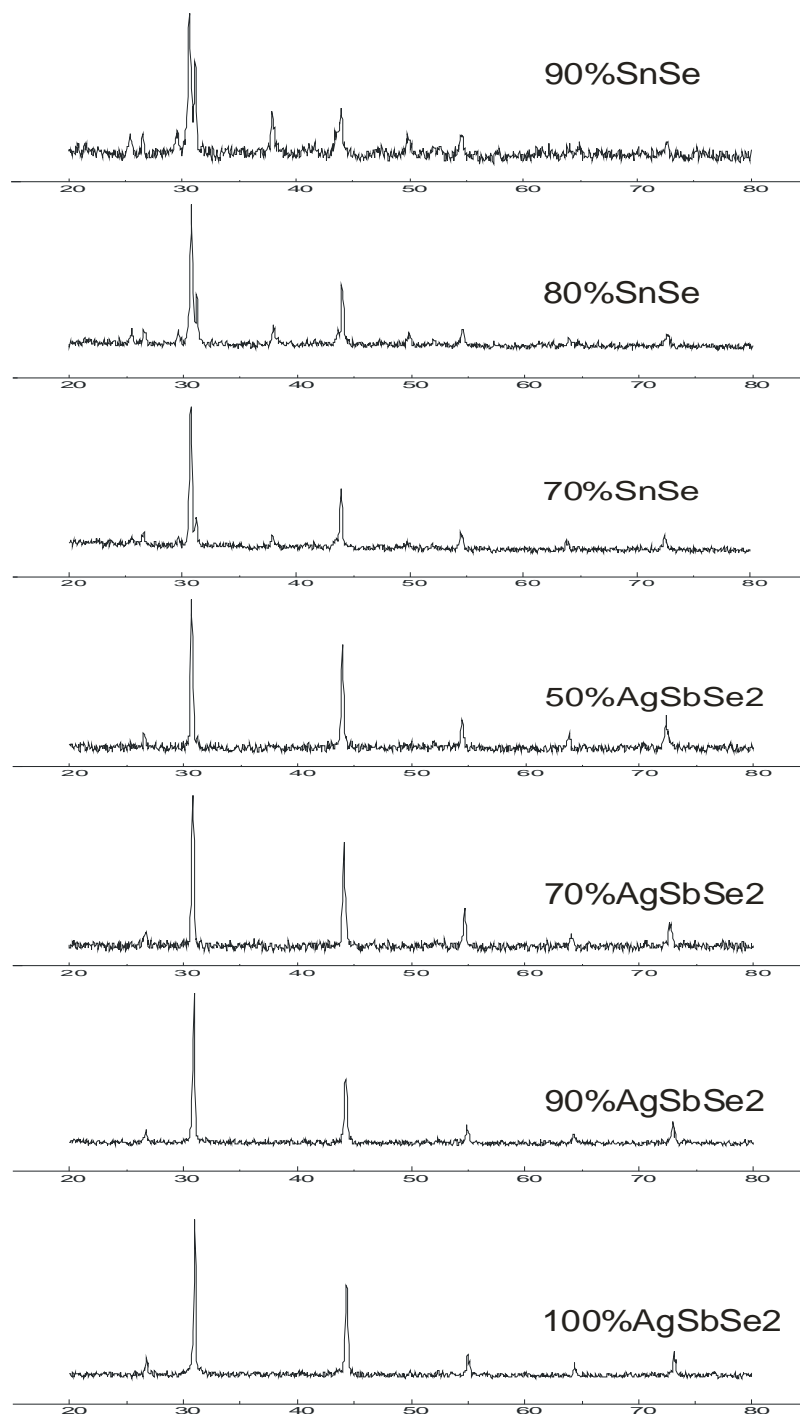


Рис. 1. Дифрактограми зразків системи $\text{AgSbSe}_2 - \text{SnSe}$

Лише в зразку 55 мол.% AgSbSe_2 і 45 мол.% SnSe присутня фаза SnSe . Твердий розчин на основі SnSe менший 10 мол.%.

На рис. 2 наведено зміну періоду a та об'єму V елементарної комірки в межах твердого розчину ($a = 0,5784$ нм для 100 мол.% AgSbSe_2 до $a = 0,5838$ нм для зразка 60 мол.% AgSbSe_2 та від $V = 0,1935$ нм³ до $V = 0,1989$ нм³ відповідно).

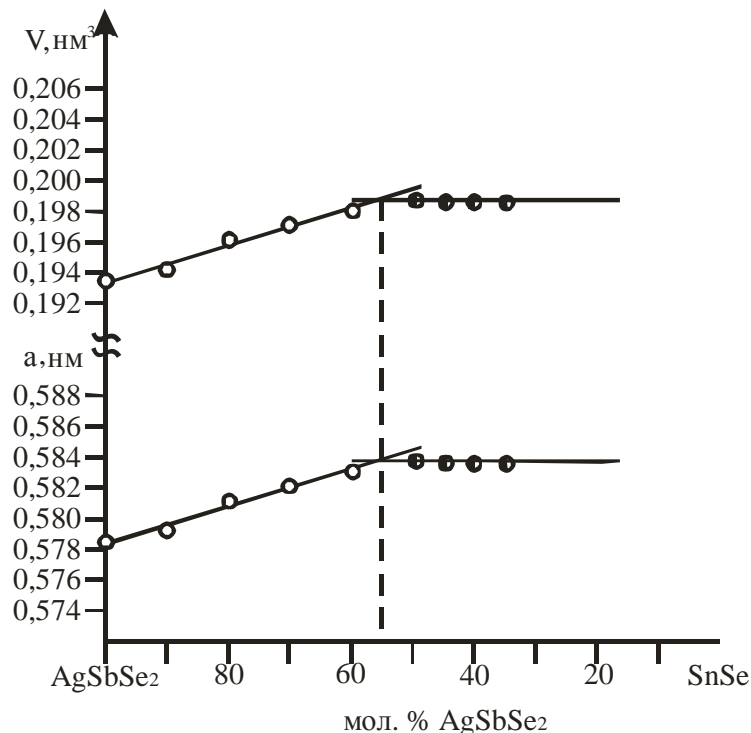


Рис. 2. Зміна періодів елементарної комірки *a* та об'єму *V* зразків перерізу $AgSbSe_2 - SnSe$ в межах твердого розчину

Для деяких зразків системи $AgSbSe_2 - SnSe$ поміряна мікротвердість; зміна величини мікротвердості в межах твердого розчину, представлена на рис. 3, становить від 1,8 ГПа для 100 мол.% $AgSbSe_2$ до 2,42 ГПа для складу 60 мол.% $AgSbSe_2$.

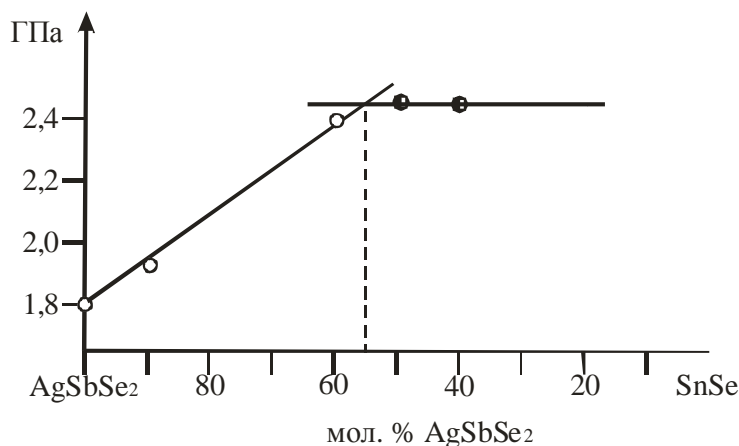


Рис. 3. Зміна мікротвердості в зразках системи $AgSbSe_2 - SnSe$

За результатами описаних досліджень побудовано діаграму стану системи $AgSbSe_2 - SnSe$. Діаграма стану евтектичного типу з утворенням твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Координати евтектичної точки становлять 868 К і 40 мол.% $AgSbSe_2$ (рис. 4). При евтектичній температурі спостерігається значна розчинність на основі вихідних компонентів (у межах 100–50 мол.% зі сторони $AgSbSe_2$ та 100–70 мол.% зі сторони $SnSe$). Криві ліквідусу й солідусу твердого розчину на основі $AgSbSe_2$ (γ) мало відрізняються за температурою (8–18 К). Твердий розчин на основі $\beta-SnSe$ при 791 К терпить твердофазний евтектоїдний розпад за реакцією $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma$. Розчинність на основі $\alpha-SnSe$ є істотно меншою і при 670 К не перевищує 5 мол.% $AgSbSe_2$ (рис. 3).

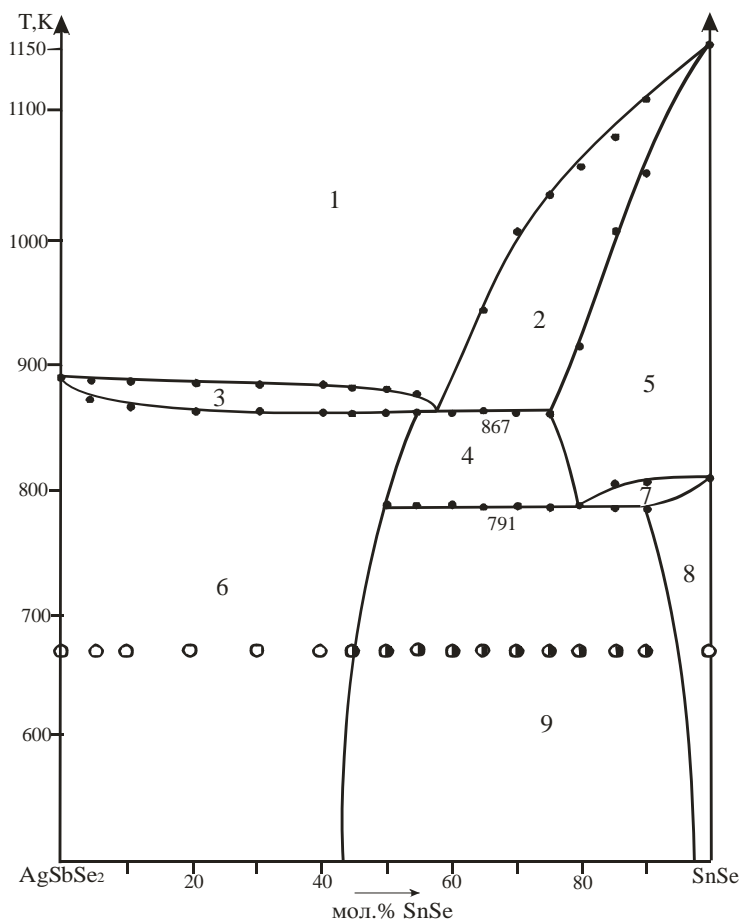


Рис. 4. Діаграма стану системи $\text{AgSbSe}_2\text{-SnSe}$
 L ; 2 - $L+\beta$, 3 - $L+\gamma$, 4 - $\beta+\gamma$, 5 - β , 6 - γ , 7 - $\alpha+\beta$, 8 - α , 9 - $\alpha+\gamma$

Висновки. Побудована діаграма фазових рівноваг квазіподвійної системи $\text{AgSbSe}_2\text{-SnSe}$. Отримані результати підтвердили утворення твердих розчинів значної протяжності на основі вихідних компонентів. Це тверді розчини гетеровалентного заміщення без зміни числа атомів в елементарній комірці. Таке заміщення зумовлене близькістю кристалічних структур сполук AgSbSe_2 та $\beta\text{-SnSe}$ і сум іонних радіусів атомів, що заміщуються ($2r \text{Sn}^{2+} = 0,28 \text{ нм}$; $r \text{Ag}^+ + r \text{Sb}^{3+} = 0,275 \text{ нм}$). Усі три елементи-катіони є елементами п'ятого періоду Періодичної системи.

Список використаної літератури

1. Бургер Л. И. Тройные алмазоподобные полупроводники / Л. И. Бургер, В. Д. Прочухан. – М. : Металлургия. – 1968. – 94 с.
2. Блецкан Д. И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе / Д. И. Блецкан. – Ужгород : Закарпаття, 2004. – 290 с.
3. Жданов В. В. Фазовый переход второго рода в SnSe / В. В. Жданов // Физ. тверд. тела. – 1961. – Т. 3. – № 5. – С. 1619–1620.
4. Изучение диаграммы состояния системы олово-селен / А. М. Гаськов, В. П. Зломанов, Ю. А. Сапожников, А. В. Новоселова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. : Химия. – 1968. – № 3. – С. 48–51.
5. Караханова М. И. О диаграмме плавкости олово-селен / М. И. Караханова, Ф. С. Пашинкин, Ф. В. Новоселова // Неорг. матер. Изв. АН СССР. – 1966. – Т. 2, № 7 – С. 1186–1189.
6. К вопросу о фазовом переходе второго рода у SnSe / С. А. Дембовский, Б. Н. Егоров, А. С. Пашинкин, Ю. А. Поляков // Неорг. химии. – 1963. – Т. 8. – № 4. – С. 1025–1026.
7. Wernick J. H. New Semiconductors / J. H. Wernick, S. Geller, K. E. Benson // J. Phys Chem. Sol. – 1958. – V. 4. – P. 154.
8. Description du systeme ternaire Ag-Sb-Se / [A. Doutserrit, R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet et J. Dugue] // J. Alloys. Comp. – 1993. – P. 223–232.

9. Geller S. Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure: AgSbSe_2 , AgSbTe_2 , AgBiS_2 , AgBiSe_2 . / S.Geller and I.H. Wernik // Acta Crystall. – 1959. – 12. – P. 46.
10. Schnering H. G. The High Temperature Structure of β -SnS and β -SnSe and B16-to-B33 type λ -transition path / H. G. Schnering, H. Wiedemeier // Z. Kristallogr. – 1981. – Bd. 156. – № 1–2. – S. 143–150.
11. Structural and Thermoelectric Propetis of AgSbSe_2 and AgSbTe_2 / [K.Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, R. Zybala] // 5th European Conference on Thermoelectric Odessa. Ukraine, September, 10–12. – 2007. – P. 117–121.

Стаття надійшла до редколегії
12.04.2012 р.