

Ізотермічний переріз системи $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--SnSe}_2$ за температури 870 К

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

За результатами РФА та РСА побудовано ізотермічний переріз системи $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--SnSe}_2$ за температури 870 К. У системі за температури відпалу підтверджено існування двох тернарних сполук (PrCuSe_2 , Cu_2SnSe_3) та тетрарної $\text{Pr}_3\text{CuSnSe}_7$. Відома з наукової літератури сполука Pr_5CuSe_8 не виявлена. Існування нових сполук не встановлено.

Ключові слова: ізотермічний переріз, тернарна сполука, тетрарна сполука, кристалічна структура.

Строк О. М. Изотермический разрез системы $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--SnSe}_2$ при температуре 870 К. По результатам РФА и РСА построен изотермический разрез системы $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--SnSe}_2$ при 870 К. В системе подтверждено существование двух тернарных соединений (PrCuSe_2 , Cu_2SnSe_3) и тетрарного ($\text{Pr}_3\text{CuSnSe}_7$). Известное из научной литературы соединение Pr_5CuSe_8 не обнаружено. Существование новых соединений не установлено.

Ключевые слова: изотермический разрез, тернарное соединение, тетрарное соединение, кристаллическая структура.

Strok O. M. Isothermal Section of the $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--SnSe}_2$ System at 870 K. The isothermal section of the $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--SnSe}_2$ system at 870 K has been constructed using the methods of X-Ray phase and structural analysis. The existence of two ternary PrCuSe_2 , Cu_2SnSe_3 and one quaternary $\text{Pr}_3\text{CuSnSe}_7$ compounds has been confirmed in the system. The Pr_5CuSe_8 compound known from the literature wasn't confirmed. The existence of new compounds hasn't been established.

Key words: isothermal section, ternary compound, quaternary compound, crystal structure

Постановка наукової проблеми та її значення. Один із напрямів пошуку нових напівпровідникових матеріалів – дослідження складних систем, компонентами яких виступають бінарні напівпровідникові сполуки. Значний інтерес становлять складні халькогеніди рідкісноземельних металів, для яких характерна технологічність, хороша відтворюваність результатів, висока фоточутливість та інші властивості. Сполуки на основі рідкісноземельних металів використовуються в техніці як високоефективні магніти та нелінійні оптичні матеріали.

Тому синтез, дослідження взаємодії в системах та структурах нових халькогенідів рідкісноземельних металів – важливий крок у пошуку матеріалів для сучасної техніки. У цьому аспекті становить інтерес взаємодія сполук Cu_2Se , Pr_2Se_3 і SnSe_2 , які володіють напівпровідниковими властивостями.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Діаграма стану системи $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se}$ побудована в роботі [19]. Автори встановили існування сполуки PrCuSe_2 , яка плавиться інконгруентно за температури 1413 К. Для сполуки складу $\text{Pr}_3\text{CuSnSe}_7$ встановлено її кристалічну структуру [20], однак на діаграмі стану системи її не спостерігається.

Побудові фазової діаграми системи $\text{Cu}_2\text{Se--SnSe}_2$ присвячені роботи [3–5; 8; 13], дані яких добре узгоджуються між собою. У системі знайдено сполуку Cu_2SnSe_3 , яка плавиться конгруентно за 963 [13] чи 968 К [4, 5] та, згідно з [4], володіє поліморфними перетвореннями за 853 та 818 К.

Діаграма стану системи $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{--SnSe}_2$ на сьогодні не побудована, і відомості про існування в ній сполук відсутні.

Систему $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--SnSe}_2$ раніше систематично не досліджували, проте в науковій літературі є дані про існування тетрарної сполуки $\text{Pr}_3\text{CuSnSe}_7$. Автори [16] синтезували цю сполуку та дослідили її структуру методом монокристалу. $\text{Pr}_3\text{CuSnSe}_7$ кристалізується в гексагональній сингонії (пр. гр. $P6_3$).

Відомості про кристалохімічні характеристики бінарних, тернарних та тетрарної сполук наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалохімічні характеристики сполук системи $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--SnSe}_2$

Сполука	Пр. група	Періоди елементарної комірки			Література
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
1	2	3	4	5	6
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	$Fm\bar{3}m$	0,5764	–	–	[17]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	<i>тетр.</i>	0,6808	–	0,6103	[1, 2]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	<i>ромб.</i>	0,4118	1,4064	2,0381	[6, 27]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	<i>монокл.</i>	1,4087	2,0481 $\beta = 90^\circ 23'$	0,4145	[23]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	$Fm\bar{3}m$	0,5694	–	–	[29]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$	$C2/c$	0,71379	1,23823 $\beta = 94,308^\circ$	2,73904	[10]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	$Fm\bar{3}m$	0,5840	–	–	[2]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	$Fm\bar{3}m$	0,5787	–	–	[29]
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	Cm	0,7115	1,234 $\beta = 108^\circ$	0,119	[21]

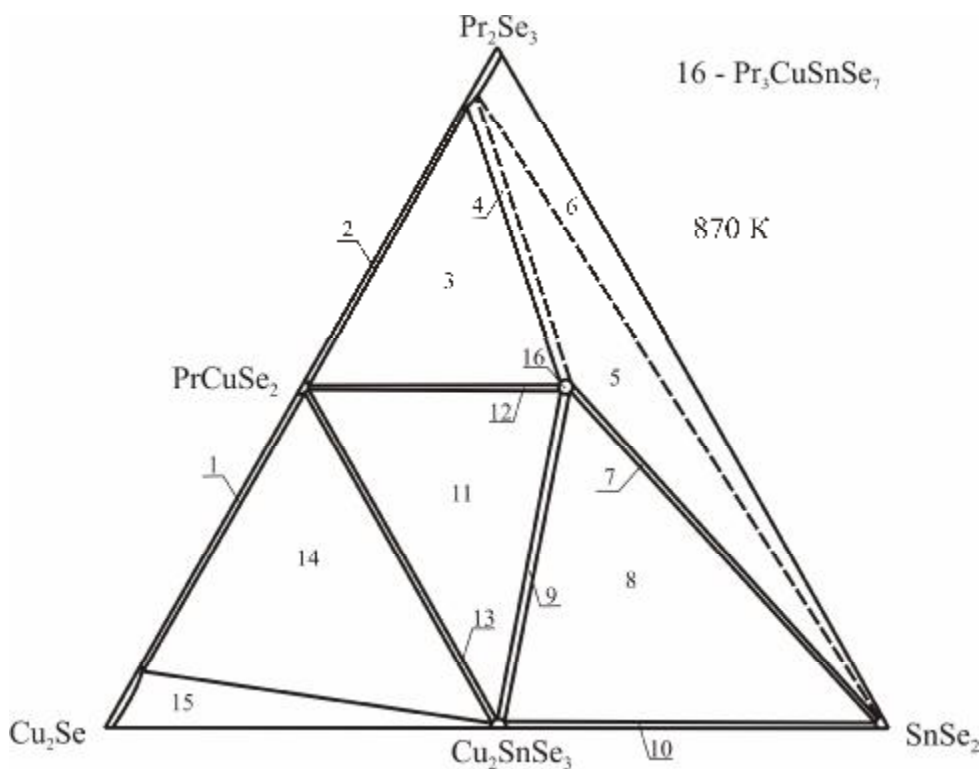
1	2	3	4	5	6
β -Cu ₂ Se	$Fm\bar{3}m$	0,5859	–	–	[10]
β -Cu _{2-x} Se	$Fm\bar{3}m$	0,5765	–	–	[6; 23]
Pr ₂ Se ₃	$I\bar{4}3d$	0,89117	–	–	[15]
SnSe ₂	$P\bar{3}m1$	0,38108	–	0,61410	[24]
SnSe ₂	$P\bar{3}m1$	0,3811	–	0,6137	[9]
SnSe ₂	$P\bar{3}m1$	0,3795	–	0,6132	[7]
PrCuSe ₂	$P2_1/c$	0,668	0,745 $b = 97,17^\circ$	0,712	[19]
PrCuSe ₂	$P2_1/c$	0,6740	0,7481 $b = 97,374^\circ$	0,7142	[18]
Pr ₅ CuSe ₈	$I\bar{4}3d$	0,8914	–	–	[19, 20]
Cu ₂ SnSe ₃	$F\bar{4}3m$	0,5696	–	–	[13]
Cu ₂ SnSe ₃	куб.	0,56877	–	1,097	[26]
Cu ₂ SnSe ₃	куб.	0,56902	–	–	[14]
Cu ₂ SnSe ₃	$I\bar{4}2d$	0,568	–	1,137	[28]
Cu ₂ SnSe ₃	ромб.	0,4028	0,5696	1,2084	[25]
Cu ₂ SnSe ₃	Cc	0,65936	1,21593 $b = 108,56^\circ$	0,66084	[12]
Cu ₂ SnSe ₃	Cc	0,69670	1,20493 $b = 109,19^\circ$	0,69453	[11]
Cu ₂ SnSe ₃	Cc	0,69612	1,2043 $b = 94,97^\circ$	2,6481	[22]
Pr ₃ CuSnSe ₇	$P6_3$	1,05613	–	0,62532	[16]

Матеріали й методи. Для дослідження ізотермічного перерізу системи Pr₂Se₃–Cu₂Se–SnSe₂ було синтезовано 23 зразки. Сплави готували з простих речовин високої чистоти (Se – 99,997 мас. %, Pr – 99,99 мас. %, Sn – 99,9994 мас.%, Cu – 99,999 мас.%) методом прямого одноступінчастого синтезу у вакуумованих до залишкового тиску $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила 1420 К. Гомогенізуючий відпал проводили за температури 870 К. Отримані зразки вивчали методами рентгенофазового та рентгеноструктурного (дифрактометр ДРОН-4-13, CuK α -випромінювання) аналізів. Для проведення фазового аналізу сплавів були розраховані теоретичні дифрактограми бінарних, тернарних та тетрарної сполук, які утворюються в цих системах чи є її компонентами, та порівнювали їх з експериментальними даними.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Використовуючи літературні дані щодо систем Pr₂Se₃–Cu₂Se, Cu₂Se–SnSe₂ та власні дослідження окремих сплавів методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів, побудовано ізотермічний переріз системи Pr₂Se₃–Cu₂Se–SnSe₂ за температури 870 К (рис. 1).

У системі за температури відпалу підтверджено існування двох тернарних сполук (PrCuSe₂, Cu₂SnSe₃) та тетрарної Pr₃CuSnSe₇. Існування сполуки Pr₅CuSe₈, яка, згідно з [19; 20], є в системі, не підтверджено.

Ізотермічний переріз системи Pr₂Se₃–Cu₂Se–SnSe₂ за 870 К перебуває у твердому стані й характеризується незначною розчинністю на основі всіх сполук системи, за винятком Cu₂Se та Pr₂Se₃, тверді розчини на основі яких сягають до 9 мол. % кожного з компонентів уздовж відповідного перерізу. Тетрарна сполука Pr₃CuSnSe₇ перебуває в рівновазі з бінарними Pr₂Se₃, SnSe₂ та всіма тернарними сполуками. Між однофазними полями лежать області двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на п'ять полів трифазних рівноваг (рис. 1, табл. 2). Поля фазових рівноваг наведено в табл. 2.

Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $Pr_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ за 870 К

Таблиця 2

Поля фазових рівноваг системи $Pr_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ за 870 К

№ з/п	Поле	Фази, які перебувають у рівновазі
1	двофазне	$Cu_2Se+PrCuSe_2$
2	двофазне	$PrCuSe_2+Pr_2Se_3$
3	трифазне	$PrCuSe_2+Pr_2Se_3+Pr_3CuSnSe_7$
4	двофазне	$Pr_2Se_3+Pr_3CuSnSe_7$
5	трифазне	$Pr_2Se_3+Pr_3CuSnSe_7+SnSe_2$
6	двофазне	$Pr_2Se_3+SnSe_2$
7	двофазне	$Pr_3CuSnSe_7+SnSe_2$
8	трифазне	$Pr_3CuSnSe_7+SnSe_2+Cu_2SnSe_3$
9	двофазне	$Pr_3CuSnSe_7+Cu_2SnSe_3$
10	двофазне	$Cu_2SnSe_3+SnSe_2$
11	трифазне	$Cu_2SnSe_3+PrCuSe_2+Pr_3CuSnSe_7$
12	двофазне	$PrCuSe_2+Pr_3CuSnSe_7$
13	двофазне	$PrCuSe_2+Cu_2SnSe_3$
14	трифазне	$Cu_2Se+PrCuSe_2+Cu_2SnSe_3$
15	двофазне	$Cu_2Se+Cu_2SnSe_3$

Висновки. За результатами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів побудовано ізотермічний переріз системи $Pr_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ за температури 870 К. У системі підтверджено існування двох тернарних сполук Cu_2SnSe_3 , $PrCuSe_2$ та тетравної $Pr_3CuSnSe_7$. Існування нових сполук не встановлено. Відома з наукової літератури сполука Pr_5CuSe_8 не виявлена.

Список використаної літератури

1. Асадов Ю. Г. Получение монокристаллов α -модификации Cu_2Se / Ю. Г. Асадов, Г. Б. Гасымов, Г. А. Джабраилова // Журн. неорг. химии. – 1972. – Т. 8, № 12. – С. 2208.
2. Асадов Ю. Г. Структурные превращения в Cu_2Se / Ю. Г. Асадов, Г. А. Джабраилова, В. И. Насиров // Журн. неорг. химии. – 1972. – Т. 8. – № 6. – С. 1144–1146.
3. Бергер Л. И. Диаграммы состояния систем $Cu_2Se-SnSe_2$, Cu_2SnSe_3-SnSe и $Cu_2Se-SnSe$ / Л. И. Бергер, Е. Г. Котина // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т. 9, № 3. – С. 368–370.

4. Зотова Т. В. Исследование фазового равновесия в системах Cu–Ge(Sn)–Se по разрезах $\text{Cu}_2\text{Se–Ge(Sn)Se}_2$ / Т. В. Зотова, Ю. А. Карагодин // Сборник научных трудов по проблемам микроэлектроники. – Вып. XXI. – М. : МИЭТ. – 1975. – С. 57–61.
5. Исследование разрезов системы Cu–Sn–Se / Л. И. Бергер, Е. Г. Котина, Ю. В. Обозненко [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т. 9, № 2. – С. 225–230.
6. Исследование фазовых соотношений в системе Cu–Se вблизи соединения Cu_2Se / А. Д. Бигвава, А. П. Жирнова, Р. Р. Швангирадзе [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16. – № 7. – С. 1292–1295.
7. Карханова М. И. О диаграмме плавкости системы олово–селен / М. И. Карханова, А. С. Пашинкин, А. В. Новоселова // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1966. – Т. 2, № 7. – С. 1186–1189.
8. Парасюк О. В. Система $\text{Cu}_2\text{Se–CdSe–SnSe}_2$ / О. В. Парасюк, Л. В. Пискач, И. Д. Олексеюк // Журн. неорган. химии. – 1999. – Т. 44, № 8. – С. 1363–1367.
9. Busch G. Elektrische und thermoelektrische Eigenschaften von SnSe_2 / G. Busch, C. Froehlich, F. Hulliger // Helvetica Phys. Acta. – 1961. – V. 34. – P. 359–368.
10. Crystal structure of Cu_2Se / L. Gulay, M. Daszkiewicz, O. Strok, A. Pietraszko // Chem. Met. Alloys. – 2011. – Vol. 4. – P. 200–205.
11. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-Ray powder diffraction data / G. E. Delgado, A. J. Mora, G. Marcano, C. Rincón // Mater. Res. Bull. – 2003. – № 38. – P. 1949–1955.
12. Crystal growth and structure of the semiconductor Cu_2SnSe_3 / G. Marcano, L. M. de Chalbaud, C. Rincón, G. Sánchez Pérez // Materials Letters. – 2002. – № 53. – P. 151–154.
13. Diagrammes de phases des systèmes $\text{SnSe–Cu}_2\text{Se}$ et $\text{SnSe}_2\text{–Cu}_2\text{Se}$. Phénomène ordre–désordre et conductivité thermique du composé Cu_2SnSe_3 / J. Rivet, P. Laruelle, J. Flahaut [et al.] // Bull. Soc. Chim. France. – 1970. – № 5. – P. 1667–1670.
14. Fernández B. J. Synthesis and characterization of some ternary compounds of the $\text{Cu}_2\text{–IV–VI}_3$ family / B. J. Fernández, J. A. Henao, J. M. Delgado // Cryst. Res. Technol. – 1996. – Vol. 36. – P. 65–68.
15. Folchnandt M. Single Crystals of $\text{C–La}_2\text{Se}_3$, $\text{C–Pr}_2\text{Se}_3$, and $\text{C–Gd}_2\text{Se}_3$ with Cation-Deficient Th_3P_4 -Type Structure / M. Folchnandt, Th. Schleid // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2001. – Vol. 627. – P. 1411–1413.
16. Gulay L. D. Crystal structures of the $\text{R}_3\text{CuSnSe}_7$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Dy) compounds / L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 388. – P. 274–278.
17. Heyding R. D. The copper/selenium system / R. D. Heyding // Can. J. Chem. – 1966. – Vol. 44. – P. 1233–1236.
18. Ijjaali I. Preparation and structure of the light rare-earth copper selenides LnCuSe_2 (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm) / I. Ijjaali, K. Mitchell, J. A. Ibers // J. Solid State Chem. – 2004. – Vol. 177. – P. 760–764.
19. Julien-Pouzol M. Étude cristallographique des combinaisons ternaires cuivre-terre rare soufre ou selenium, situées le long des binaires $\text{Cu}_2\text{X–L}_2\text{X}_3$ / M. Julien-Pouzol, M. Guittard // Ann. Chim. – 1972. – Т. 7. – P. 253–262.
20. Julien-Pouzol M. Les phases cubiques de type Th_3P_4 dans les systèmes $\text{Cu}_2\text{Se–L}_2\text{Se}_3$ et $\text{Ag}_2\text{Se–L}_2\text{Se}_3$ / M. Julien-Pouzol, M. Guittard // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1968. – P. 2293–2295.
21. Milat O. Superstructural ordering in low-temperature phase of superionic Cu_2Se / O. Milat, Z. Vučić, B. Ruščić // Solid State Ionics. – 1987. – № 23. – P. 37–47.
22. Monoclinic $\text{Cu}_2\text{Se}_3\text{Sn}$ / L. D. Gulay, M. Daszkiewicz, T. A. Ostapyuk, O. S. Klymowych, O. F. Zmiy // Acta Cryst. – 2010. – Vol. 66. – P. 158–160.
23. Murray R. M. The copper – selenium system at temperatures to 850 K and pressure to 50 kbar / R. M. Murray, R. D. Heyding // Can. J. Chem. – 1975. – V. 53. – № 6. – P. 878–887.
24. Palosz B. Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2 , PbI_2 , SnS_2 and SnSe_2 / B. Palosz, E. Salje // J. Applied Crystallogr. – 1989. – V. 22. – P. 622–623.
25. Rivet J. Contribution a l'étude de quelques combinaisons ternaires sulfurees, seleniées ou tellurees du cuivre avec les elements du groupe IV / J. Rivet // Ann. Chim. – 1965. – V. 10. – № 5-6. – P. 243–270.
26. Sharma B. B. Stability of the Tetrahedral Phase in the $\text{A}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_3$ Group of Compounds / B. B. Sharma, R. Ayyar, H. Singh // Phys. Stat. Sol. – 1977. – № 40. – P. 691–696.
27. Stewels A. J. N. Phase transitions in copper–selenium system / A. J. N. Stewels, T. Jellinek // Rec. Trav. Chim. – 1971. – № 90. – P. 273–283.
28. Ternäre Chalkogenide mit Silicium, Germanium und Zinn / H. Hahn, W. Klingen, P. Ness und H. Schulze // Naturwis. – 1966. – № 53. – S.18.
29. Yamamoto K. X–Ray Study of the Average Structures of the Cu_2Se and $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ in the Room Temperature and the High Temperature Phases / K. Yamamoto, S. Kashida // J. Solid State Chem. – 1991. – № 93. – P. 202–211.

Стаття надійшла до редколегії
11.04.2012 р.