

**І. Д. Алексеюк** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**Т. А. Остап'юк** – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**Л. М. Віскунець** – студентка кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**О. Ф. Змій** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

## Взаємодія компонентів у системі $\text{Cu}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$

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

Використовуючи методи диференційного термічного та рентгенофазового аналізів, побудовано діаграму стану квазіподвійної системи  $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$  та ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К. У системі встановлено існування нової тетравної сполуки  $\text{Cu}_2\text{PbSb}_4\text{Se}_8$ .

**Ключові слова:** ізотермічний переріз, диференційний термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз.

**Олексеюк І. Д., Остап'юк Т. А., Віскунець Л. М., Змій О. Ф. Взаимодействие компонентов в системе  $\text{Cu}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ .** Используя методы дифференциального термического и рентгенофазового анализов, построена диаграмма состояния квазидвойной системы  $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$  и изотермическое сечение системы  $\text{Cu}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К. В системе установлено существование нового тетравного соединения  $\text{Cu}_2\text{PbSb}_4\text{Se}_8$ .

**Ключевые слова:** изотермическое сечение, дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ.

**Olekseyuk I. D., Ostapyuk T. A., Viskynets L. M., Zmiy O. F. Interaktion of the Compounds in the  $\text{Cu}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$  System.** Diagram of quasibinary system  $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$  and isothermal section  $\text{Cu}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$  at 620 K were build using X-ray phase and differential thermal analysis methods. New ternary compound  $\text{Cu}_2\text{PbSb}_4\text{Se}_8$  was found in the system.

**Key words:** isothermal section, differential thermal analysis, X-ray phase analysis.

### Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.

У літературі відсутні відомості стосовно дослідження квазіподвійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ . Вибрану нами для дослідження систему обмежують три квазіподвійні системи. Система  $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$  є добре вивченою [1]. Вона характеризується утворенням двох проміжних сполук –  $\text{CuSbSe}_2$  з конгруентним характером плавлення при 765 К та  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  із інконгруентним характером плавлення ( $L + \beta\text{-Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ ) при 808 К. На основі  $\text{Cu}_2\text{Se}$  та  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  утворюються обмежені області твердих розчинів, які нижче температури 500 К є незначними. Система досліджувалась також у роботі [2] в ділянці 48–52 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . У результаті побудовано мікродіаграму стану в цих межах. Установлено існування тернарної сполуки  $\text{CuSbSe}_2$ , яка має конгруентний характер плавлення. При евтектичній температурі 744 К ширина області гомогенності  $\text{CuSbSe}_2$  дорівнює 0,88 мол. %, а розчинність  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в  $\text{CuSbSe}_2$  становить 0,68 мол. %. Максимальне значення мікротвердості спостерігається для складу  $(\text{Cu}_2\text{Se})_{0,4960}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,5040}$ . Зразку цього ж складу відповідає і максимум ентальпії плавлення. Температура плавлення сплаву, що відповідає максимуму області гомогенності  $\text{CuSbSe}_2$ , дорівнює 764 К і зміщена в сторону  $\text{Cu}_2\text{Se}$  на 0,4 мол. %. При 298 К ширина області гомогенності сполуки  $\text{CuSbSe}_2$  не перевищує 0,6 мол. %. Сполука  $\text{CuSbSe}_2$  кристалізується в ромбічній сингонії, просторова група  $Pnma$ , параметри елементарної комірки:  $a = 0,64$  нм,  $b = 0,395$  нм,  $c = 1,533$  нм [3].

Сполука  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  кристалізується в ромбічній сингонії, просторова група  $Pnma$ , параметри елементарної комірки:  $a = 0,7986$  нм,  $b = 1,0613$  нм,  $c = 0,6837$  нм [4].

Система  $\text{Cu}_2\text{Se-PbSe}$  [5] евтектичного типу з координатами евтектичної точки: 46 мол. %  $\text{PbSe}$ . Система  $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$  досліджувалась у роботах [6–9]. Діаграму стану наведено в роботі [6]. У системі утворюється сполука  $\text{PbSb}_2\text{Se}_4$ , яка плавиться конгруентно при 891 К. Вона має  $n$ -тип провідності і ширину забороненої зони 1,8 еВ [6].

У роботах [7–9] встановлено існування та досліджено кристалічну структуру трьох проміжних фаз:  $\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{10}$ ,  $\text{PbSb}_2\text{Se}_4$  та  $\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{Se}_{17}$ . За складом сполука  $\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{Se}_{17}$  не потрапляє в площину досліджуваного перерізу. Кристалічну структуру сполуки  $\text{PbSb}_2\text{Se}_4$  наведено в роботі [7]; просторова група  $\text{Pnnm}$ , параметри елементарної комірки:  $a = 2,1206$  нм,  $b = 2,6660$  нм,  $c = 0,4068$  нм. Сполука  $\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{10}$  кристалізується в ромбічній сингонії, просторова група  $\text{Pnat}$ , параметри елементарної комірки:  $a = 2,4591$  нм,  $b = 1,9757$  нм,  $c = 0,4166$  нм [8].

Через неоднозначність літературних даних стосовно взаємодії компонентів у системи  $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$  наші дослідження ми почали саме із цієї системи.

**Матеріали і методи.** Для встановлення взаємодій між компонентами у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$  синтезовано 68 зразків. Усі зразки виготовлялися з високочистих простих речовин ( $\text{Se} - 99,999$  мас. %;  $\text{Pb} - 99,99$  мас. %;  $\text{Cu} - 99,99$  мас. %;  $\text{Sb} - 99,999$  мас. %). Синтез здійснювався прямим однотопним методом у кварцових ампулах, вакуумованих до 0,1 Па. Максимальна температура синтезу – 1370 К. Гомогенізуючий відпал здійснювався при 620 К протягом 600 год. Від цієї температури зразки гартувалися у воду кімнатної температури. Синтезовані зразки досліджувалися рентгенофазовим та диференційним термічним методами аналізу.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводився методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН-4-13 з використанням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, діапазон сканування  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , крок сканування  $0,05^\circ$ , час експозиції – 2 с. Фазовий аналіз проводився з використанням пакетів програм DRWin та Powder Cell.

Диференційний термічний аналіз здійснювався на дериватографі Paulik-Paulik-Erdey з використанням двохкоординатного самописця марки Н 307/1. Швидкість нагрівання зразків становила 10 К/хв, охолодження проводилося в режимі виключеної пічки.

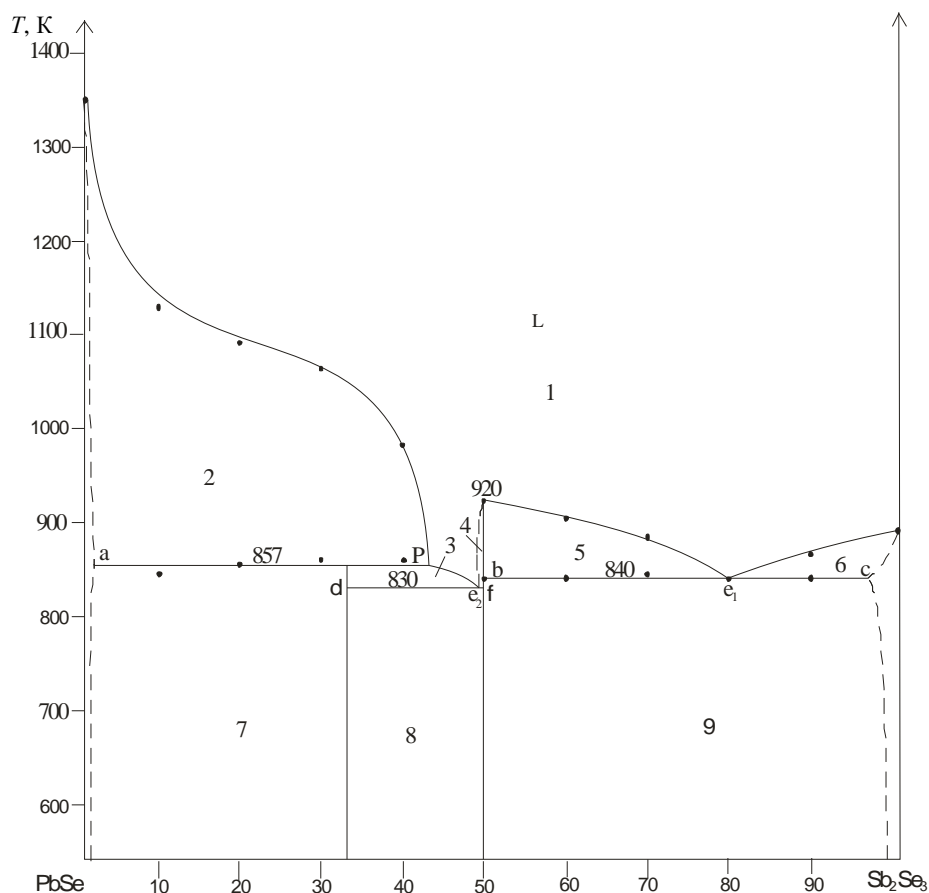
**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Для дослідження системи  $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$  синтезовано дванадцять зразків у повному концентраційному інтервалі. Всі зразки досліджувалися методами рентгенофазового й диференційного термічного аналізів. Значення температур термічних ефектів зразків подано у табл. 1.

Таблиця 1

Склади та температури термічних ефектів зразків системи  $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ 

№ зразка	Мольні частки, %	Температури термічних ефектів, К
1	100 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	890
2	90 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 10$ % $\text{PbSe}$	840, 865
3	80 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 20$ % $\text{PbSe}$	840
4	70 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 30$ % $\text{PbSe}$	845, 885
5	60 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 40$ % $\text{PbSe}$	840, 905
6	50 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 50$ % $\text{PbSe}$	840, 920
7	40% $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 60$ % $\text{PbSe}$	860, 985
8	33,3 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 66,7$ % $\text{PbSe}$	860, 1065
9	30 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 70$ % $\text{PbSe}$	860, 1090
10	20 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 80$ % $\text{PbSe}$	855, 1130
11	10 % $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - 90$ % $\text{PbSe}$	845
12	100 % $\text{PbSe}$	1351

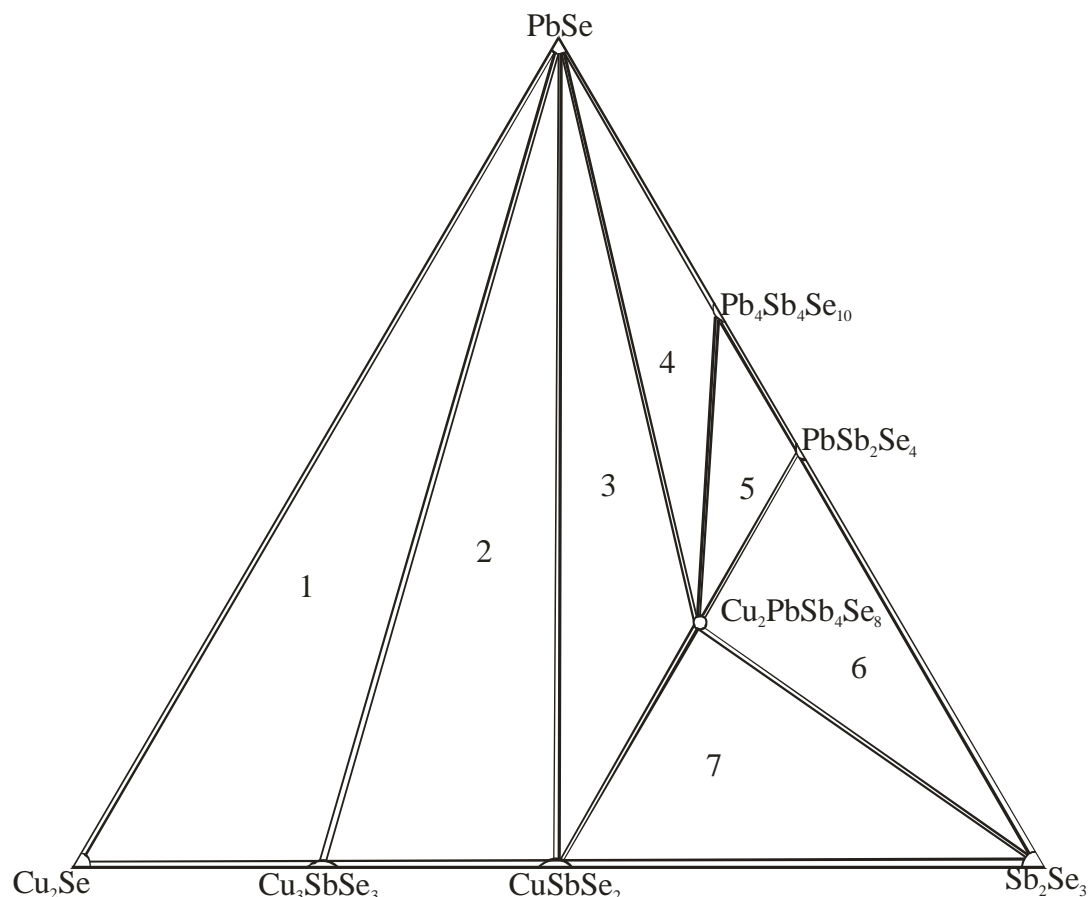
За результатами дослідження побудовано діаграму стану системи  $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$  (рис. 1). Нами встановлено утворення двох тернарних сполук:  $\text{PbSb}_2\text{Se}_4$ , що плавиться конгруентно при 920 К та сполуку складу  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ , яка утворюється за перитектичною реакцією  $\text{L}_p + \text{PbS} \leftrightarrow \text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$  при 857 К. Сполуки  $\text{PbSb}_2\text{Se}_4$  та  $\text{Sb}_2\text{Se}$  утворюють евтектику з координатами евтектичної точки  $E_1$ : 20 мол. %  $\text{PbSe}$ ,  $T_E = 840$  К. Зі сторони  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$  утворюється вироджена евтектика при 830 К. Горизонталь ар при 857 К відповідає перитектичному процесу  $\text{L} + \text{PbSe} \leftrightarrow \text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ ; склад перитектичної точки: 58 мол. %  $\text{PbSe}$ . Горизонталь bc при 840 К відповідає евтектичному процесу  $\text{L} \leftrightarrow \text{PbSb}_2\text{Se}_4 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Горизонталь df при 830 К відповідає евтектичному процесу  $\text{L} \leftrightarrow \text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5 + \text{PbSb}_2\text{Se}_4$ .



**Рис. 1.** Діаграма фазових рівноваг системи  $PbSe-Sb_2Se_3$ . 1 – L; 2 – L + PbSe; 3 – L +  $Pb_2Sb_2Se_5$ ; 4; 5 – L +  $PbSb_2Se_4$ ; 6 – L +  $Sb_2Se_3$ ; 7 –  $PbSe + Pb_2Sb_2Se_5$ ; 8 –  $Pb_2Sb_2Se_5 + PbSb_2Se_4$ ; 9 –  $PbSb_2Se_4 + Sb_2Se_3$

Якщо порівняти побудовану нами діаграму фазових рівноваг системи  $PbSe - Sb_2Se_3$  з літературною [5], то вони подібні у правій частині (дещо відрізняються температурами неваріантних процесів), але ліва частина різна. Існування сполуки  $Pb_2Sb_2Se_5$ , що утворюється за перитектичною реакцією, нами підтверджено рентгенографазовим аналізом.

За результати досліджень, побудовано 68 зразків ізотермічного перерізу діаграми фазових рівноваг системи  $Cu_2Se-PbSe-Sb_2Se_3$  при температурі 620 K. Попередній аналіз термограм зразків показав, що при 620 K усі зразки перебувають у твердому стані. Тому саме ця температура була вибрана для гомогенізуючого відпалу. Як видно з рис. 2, у системі утворюється тетрарна сполука складу 25 мол. %  $Cu_2Se$  25 мол. %  $PbSe$  50 мол. %  $Sb_2Se_3$ . Цей склад можна виразити формулою  $Cu_2PbSb_4Se_8$ . Тверді розчини на основі бінарних та тернарних сполук при температурі дослідження є мінімальними.



**Рис. 2.** Ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К. 1 –  $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{PbSe} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ ; 2 –  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{PbSe} + \text{CuSbSe}_2$ ; 3 –  $\text{PbSe} + \text{Cu}_2\text{PbSb}_4\text{Se}_8 + \text{CuSbSe}_2$ ; 4 –  $\text{PbSe} + \text{Cu}_2\text{PbSb}_4\text{Se}_8 + \text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{10}$ ; 5 –  $\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{10} + \text{Cu}_2\text{PbSb}_4\text{Se}_8 + \text{PbSb}_2\text{Se}_4$ ; 6 –  $\text{PbSb}_2\text{Se}_4 + \text{Cu}_2\text{PbSb}_4\text{Se}_8 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ; 7 –  $\text{CuSbSe}_2 + \text{Cu}_2\text{PbSb}_4\text{Se}_8 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Як видно з рис. 2, при 620 К існує сім подвійних рівноваг, які розділяють систему на сім полів трифазних рівноваг.

**Висновки.** Побудовано діаграму фазових рівноваг системи  $\text{PbSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Побудовано ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К. Підтверджено існування відомих із літератури тернарних сполук. Установлено існування нової тетрарної сполуки  $\text{Cu}_2\text{PbSb}_4\text{Se}_8$ .

#### Література

1. Бабанлы Н. Б. Фазовые равновесия и термодинамические свойства систем  $\text{Cu}-\text{Ge}(\text{Sb})$ -халькоген : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н. Б. Бабанлы. – Баку, 1991. – 23 с.
2. Головей М. И. Диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$  в области соединения  $\text{CuSbSe}_2$  / М. И. Головей, В. И. Ткаченко, М. Ю. Риган, И. П. Стасюк // Неорган. материалы. – 1990. – Т. 26, № 5. – С. 933–934.
3. Pearson W. B. A handbook of lattice spacing and structures of Metals and alloys. – Vol. 2. L.etc. : Pergamon press. – 1967. – 1446 p.
4. Pfitzner A.  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  : Synthese und Kristallstruktur / A. Pfitzner // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1995. – Vol. 621. – P. 685–688.
5. Шемет В. Я. Фазові рівноваги та кристалічні структури сполук у системах  $\text{YX}-\text{CuX}-\text{Pb}(\text{Sn})\text{X}$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) : дис. ... канд. хім. наук / В. Я. Шемет. – Л., 1996. – 160 с.
6. Шелимова Л. Е. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов) / Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грыцив В. И. – М. : Наука, 1991.
7. Skovrov A. Structure Determination of  $\text{PbSb}_2\text{Se}_4$  / A. Skovrov, F. W. Bosvel, J. M. Corbet, N. J. Taylor // Journal of solid state chemistry. – 1994. – 112. – P. 251–254.
8. Skovrov A. Structure of Antimony Lead Selenide  $\text{Pd}_4\text{Sb}_4\text{Se}_{10}$  / A. Skovrov, I. D. Brown // Acta Cryst. – 1990. – P. 2287–2291.
9. Emirdag-Eanes M. Structural characterization of  $\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{Se}_{17}$  / M. Emirdag-Eanes, J. W. Kolis // Clemson, South Carolina – U.S.A., University, Chemistry Department. – 2001. – 10–11.

Статтю подано до редколегії  
17.02.2010 р.