

В.М. Мороз, А.І. Щурок, О.Г. Миколайчук, М.В. Бялик, В.Ф. Орленко,  
Д.І. Олексин, М.В. Мороз

## Система Ag-Sn-Se. Особливості структури Т-х простору

*Український державний університет водного господарства та природокористування,  
вул. Соборна, 11, Рівне, 33000, Україна. E-mail: [Solidus@rstu.rv.ua](mailto:Solidus@rstu.rv.ua)*

Описується Т-х простір системи лідження сплавів методами фізико-хімічного аналізу. В підсолідусній ділянці простору, в частині Ag-Sn-Se в -Ag, при  $\sim 824$  K має місце зміна способу поділу системи на підсистеми як результат перебігу частині Ag-Sn-SnSe-Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>-Ag<sub>2</sub>Se-Ag, побудований по результатах експериментального дослідження Ag- $\zeta$ -фаза-SnSe-Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>-Ag<sub>2</sub>Se оборотної хімічної реакції витіснення.

**Ключові слова:** фази, рівновага, діаграма стану.

*Стаття постуила до редакції 15.04.2003; прийнята до друку 23.08.2003.*

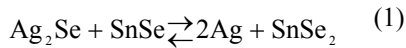
### I. Вступ

Р-Т-х простір потрійних та більш складних неорганічних систем не виключає із своїх структур оборотних хімічних реакцій заміщення або витіснення. Аналітичне моделювання на термодинамічному рівні пізнання умов перебігу таких реакцій проведено в [1]. Вивчалась температурна поведінка значень характеристичних функцій гіпотетичної обмінної хімічної реакції в залежності від різниці сумарних теплоємностей початкових та кінцевих її учасників  $\Delta C_p$ . Показано, що в найпростішому випадку лінійної зміни з температурою  $\Delta C_p$ , її знаку та кутового коефіцієнта може мати місце як зміна знаку енергії Гібса  $\Delta G$  для процесу утворення рівноважної суміші фаз, так і осциляція  $\Delta G$  навколо осі температур. В [2] окреслено коло неорганічних систем, до яких віднесені силікатні, оксидні, металічні де можливі такі реакції за умови існування в них фаз, здатних до обміну своїми частинами. По обидві сторони температури оборотної реакції Т, в рівноважному Р-Т-х просторі, кожна із фаз, учасників реакції, досягає рівноважного стану з іншим набором фаз як через зміну області існування, так і через зміну дефектної структури ґратки, зокрема, структури ближнього порядку. Такі структурні зміни диктуються вимогою рівності хімічних потенціалів елементів в кожній із фаз. Є вірогідність незавершеності перебудовчих процесів по обидві сторони температури оборотної реакції як в гетерогенній області, так і в структурі

окремих фаз навіть при відносно високих температурах, коли кінетичними перешкодами перебудовам можна знехтувати. На перший план може вийти термодинамічний фактор, обумовлений зміною вкладу величини поверхневої енергії фаз в загальний енергетичний баланс реакції [3]. Не виключається випадок такої температурної поведінки теплоємностей фаз, учасників реакції, коли  $\Delta G$  залишається близькою до нуля в широкому інтервалі температур. Проміжною ланкою в перебудовчому процесі за цих умов може бути утворення структурнонеупорядкованих, нетермодинамічно стабільних склоподібних, склокристалічних та рентгеноаморфних об'єднань. Реально це проявляється в неефективності довготривалих відпалів гетерогенних сплавів по досягненню рівноважного стану. Для гомогенних сплавів напівпровідникових фаз прогнозується, в таких випадках, плинність важливіших напівпровідникових параметрів як в часі, так і при короткочасній дії всеможливих зовнішніх факторів. Труднощі в досягненні рівноважного стану сплавів переносяться на вибір рівноважної моделі Р-Т-х простору, що знаходить своє відображення в суперечливих діаграмах стану конкретних систем, наведених в фахових виданнях.

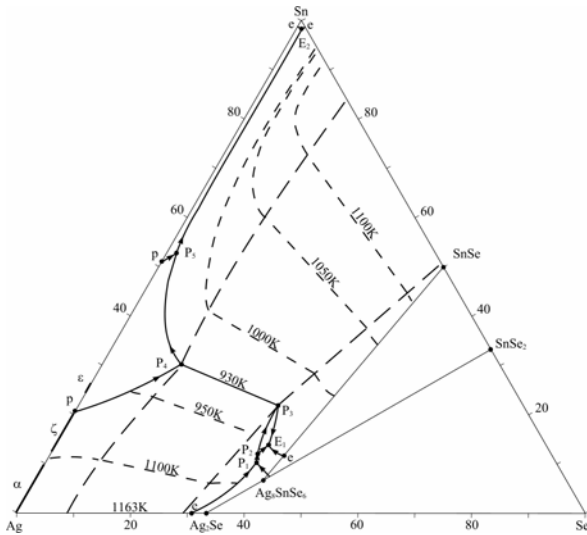
Проведені нами оціночні розрахунки значень енергії Гібса  $\Delta G$  для процесу утворення рівноважних сумішей фаз в системах  $A^I-B^{IV}-C^{VI}$  ( $A^I$ -Cu, Ag;  $B^{IV}$ -Si, Ge, Sn;  $C^{VI}$ -S, Se, Te) показали, що окремі частини їх Т-х простору можуть мати структуру взаємних систем з витісненням. Це стосується, зокрема, системи Ag-Sn-Se, для якої не виключаються реакції

виду:



$a \cdot \text{Ag}_2\text{Se} + b \cdot \text{SnSe} \rightleftharpoons c \cdot \text{Ag}_8\text{SnSe}_6 + d \cdot \zeta$  – фаза де а,

b, c, d-числові коефіцієнти,  $\zeta$ -проміжна фаза системи Ag-Sn. Експериментальне дослідження температурної поведінки сплавів в частині Ag-Sn-SnSe-Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>-Ag<sub>2</sub>Se-Ag проведено з метою оцінки



**Рис. 1.** Проекція поверхні ліквідуса досліджуваної частини системи на площину концентраційного трикутника.

імовірності перебігу реакцій (1) та (2).

Концентраційний трикутник системи Ag-Sn-Se формують три подвійні системи: Ag-Sn [4], Ag-Se [5] та Sn-Se [5]. Роботи [6,7] описують фазові рівноваги в T-x площині розрізу Ag<sub>2</sub>Se-SnSe<sub>2</sub>. Виявлена єдина потрійна сполука складу Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub> з інконгруентним видом плавлення при 1008 K, яка зазнає структурного перетворення при 356 K. Евтектичний сплав містить ~57 мол.% SnSe<sub>2</sub> та плавиться при 778 K. В [8] описується T-x простір сплавів концентраційного трикутника системи. Плавлення сполуки Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub> знайдено конгруентним при 1017 K. Виявлено потрійну фазу змінного складу в околі AgSnSe<sub>2</sub> з інконгруентним видом плавлення. Розріз Ag<sub>2</sub>Se-SnSe<sub>2</sub> не є квазібінарним, оскільки перетинається полем виділення фази AgSnSe<sub>2</sub>. Квазібінарними виявлено розрізи Ag<sub>2</sub>Se-SnSe, Ag<sub>2</sub>Se-Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>, Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>-SnSe та Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>-Se. Области незмішування у рідкій фазі, започатковані на ділянках Sn-SnSe та Ag-Ag<sub>2</sub>Se перетинаються по коноді, температура для якої становить 933 K. Дві рідини коноди при зазначеній температурі в процесі охолодження формують сплав розрізу Ag-SnSe як двофазний. Евтектичний сплав розрізу Ag<sub>2</sub>Se-SnSe містить ~22 мол.% SnSe і плавиться при температурі 824 K. Потрійні евтектики підсистем Ag<sub>2</sub>Se-Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>-SnSe та Ag-Ag<sub>2</sub>Se-SnSe, з температурами плавлення, відповідно, 815 K та 823 K мало відрізняються по кількісному вмісту елементів як між собою, так і зі складом евтектики розрізу Ag<sub>2</sub>Se-SnSe.

## II. Експеримент

Сплави готували із порошкоподібних елементів, сумарний вміст домішок в яких менший 10<sup>-3</sup>%. Рівноважний в підсолідусному інтервалі температур стан в сплавах п'ятикутника Ag- $\zeta$ -фаза-SnSe-Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>-Ag<sub>2</sub>Se-Ag досягався двогодинною витримкою добре перемішаних елементів при температурі ~750 K. Сплави з відносно високим вмістом олова піддавали 2÷3-кратному проміжному перетиранню. Суміші елементів трикутника  $\epsilon$ -фаза-Sn-SnSe перед дослідженням проплавлялись. Ампули з елементами для синтезу, відпалів та термічного дослідження сплавів попередньо вакуумувались до залишкового тиску ~1 Па. Дослідження проводили класичними методами фізико-хімічного аналізу. Маса наважок для термічних досліджень становила (150÷500)·10<sup>-6</sup> кг. Швидкість нагріву та охолодження знаходилась в околі 0,1 K·с<sup>-1</sup>. Фазовий вміст сплавів встановлювався за даними рентгенофазового та мікроструктурного аналізів. Градування хромель-алюмелевих термопар здійснено по температурах плавлення олова (505 K), телуру (723 K), алюмінію (932 K), срібла (1234 K), міді (1356 K). Похибка значень температур структурних змін в сплавах не перевищує ±5 K.

## III. Результати і обговорення

Проекція поверхні ліквідуса досліджуваної частини системи на площину концентраційного трикутника подана на мал.1, а таблиця відображає зміст безваріантних процесів в сплавах системи.

Значна концентраційна протяжність  $\alpha$ -,  $\zeta$ - та  $\epsilon$ -фаз системи Ag-Sn не характерна для триелементної частини системи Ag-Sn-Se. Розчинність сірки в зазначених фазах не перевищує 1 ат.%. В околі кімнатних температур двофазні сплави між гомогенними частинами системи Ag-Sn та моноселенідом олова формуються по вузьких лініях орієнтовного складу крайніх точок: Ag<sub>97</sub>Sn<sub>3</sub>-Sn<sub>47</sub>Se<sub>53</sub>; Ag<sub>86</sub>Sn<sub>14</sub>-Sn<sub>47</sub>Se<sub>53</sub> та Ag<sub>75</sub>Sn<sub>25</sub>-Sn<sub>47</sub>Se<sub>53</sub>. Область існування моноселеніду олова знаходиться в околі складу Sn<sub>47</sub>Se<sub>53</sub> (в подальшому SnSe). Двофазними в околі кімнатних температур є сплави розрізів Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>-Sn<sub>47</sub>Se<sub>53</sub>; Ag<sub>2</sub>Se-Sn<sub>47</sub>Se<sub>53</sub> та Ag<sub>2</sub>Se-Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>. Сполука Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub> утворюється при температурі 1018 K по перитектичній схемі взаємодії селеніду срібла з розплавом та змінює структуру ґратки при 356 K. Розріз Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>-SnSe частково квазібінарний, оскільки межова лінія перитектичного процесу утворення фази Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub> заходить в T-x простір трикутника Ag<sub>2</sub>Se-SnSe-Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>. Евтектичний сплав розрізу Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>-SnSe містить ~45 ат. % срібла та плавиться при 875 K. Первинна кристалізація сплавів розрізу Ag<sub>2</sub>Se-SnSe із вмістом срібла ~50÷62 ат.% характеризується незначним тепловим ефектом і пов'язана з виділенням срібла. Прецезійне вивчення поверхні ліквідуса в околі зазначеної ділянки розрізу виявило заходження лінії вторинної кристалізації

Таблиця безваріантних процесів.

Позначення	Зміст процесу	Температура процесу, К
P <sub>1</sub>	$L + Ag_2Se \rightarrow Ag + Ag_8SnSe_6$	965
P <sub>2</sub>	$L + Ag \rightarrow \zeta\text{-фаза} + Ag_8SnSe_6$	960
P <sub>3</sub>	$L_1 + Ag \rightarrow \zeta\text{-фаза} + SnSe$	930
P <sub>4</sub>	$L_2 + Ag \rightarrow \zeta\text{-фаза} + SnSe$	930
P <sub>5</sub>	$L + \zeta\text{-фаза} \rightarrow \varepsilon\text{-фаза} + SnSe$	745
E <sub>1</sub>	$L \rightarrow \zeta\text{-фаза} + SnSe + Ag_8SnSe_6$	838
Твердофазний процес:		
	$\zeta\text{-фаза} + SnSe + Ag_8SnSe_6 \rightarrow Ag_2Se + SnSe$	824
E <sub>2</sub>	$L \rightarrow \varepsilon\text{-фаза} + SnSe + Sn$	575

срібла та селеніду срібла в Т-х простір  $Ag_2Se$ - $SnSe$ - $Ag_8SnSe_6$ . Нагрів сплавів чотирикутника  $Ag$ - $\zeta$ -фаза- $SnSe$ - $Ag_2Se$ - $Ag$ , включаючи сплави розрізу  $Ag_2Se$ - $SnSe$  (область А), супроводжується тепловим ефектом, започаткованим при 833 К. Вигляд диференціальних термограм вказує на два, слідує один за одним, з різницею в 3÷5 К процеси зміни структури сплавів. Структура профілю теплових максимумів на термограмах сплавів з ділянки  $Ag_2Se$ - $Ag_8SnSe_6$ - $SnSe$  (область В), започаткованих при 824 К, аналогічна описаній для сплавів області А. Охолодження сплавів областей А та В в околі зазначених температур також супроводжується двома близькими по температурі початку тепловими виділеннями. При температурі 838 К завершується кристалізація розплавів. Наступний твердофазний процес, з оціночною температурою 824 К, має явно активаційний характер з варіацією температури початку  $\pm 5 \div 15$  К. Максимум сумісного теплового ефекту як при нагріві, так і при охолодженні виявляють сплави з околу сплаву розрізу  $Ag_2Se$ - $SnSe$  із вмістом срібла  $\sim 50$  ат.%. Загартованням у воді від температур  $\sim 900$  К сплавів з області А, фіксується фаза  $Ag_8SnSe_6$ , яка виявляється при подальшому нагріві через тепловий ефект структурного перетворення при 356 К. Зафіксувати фазу  $Ag_8SnSe_6$  на рентгенограмах від загартованих сплавів області А не вдається, оскільки вона розпадається на етапі підготовки матеріалу до аналізу. Започатковані при нагріві сплавів областей А та В теплові ефекти, відповідно при 833 К та 824 К, відображають єдиний процес формування розрізу  $Ag_8SnSe_6$ - $\zeta$ -фаза як двофазного. Неспівпадання температур початку твердофазних реакцій витіснення в областях А та В є наслідком відмінності їх стартового фазового складу

та активаційної природи процесу. Зазначена особливість переходу в сплавах від одного набору рівноважних фаз до іншого не містить ознак порушення базових принципів фізико-хімічного аналізу. В області А, при температурі 833 К формується також розріз  $Ag_2Se$ - $\zeta$ -фаза як двофазний.

Поля виділення срібла та моноселеніду олова займають, як показано на рис. 1, значну частину поверхні ліквідуса системи. Започатковані на ділянках  $Ag$ - $Ag_2Se$  та  $SnSe$ - $Sn$  поверхні ліквідуса розшарування в рідкій фазі поширюються в трифазну область, де перетинаються по коноді при температурі  $\sim 930$  К. Подальше пониження температури двох рідин згаданої коноди  $L_1$  та  $L_2$  завершується перитектичними процесами виділення моноселеніду олова та  $\zeta$ -фази. Нижче 930 К сплави розрізу  $\zeta$ -фаза- $SnSe$  є двофазними. Поле виділення  $\zeta$ -фази поблизу розрізу  $Ag_2Se$ - $SnSe$ , якісно зображене на рис. 1, займає малу частину поверхні ліквідуса та характеризується її значною крутизою. Завершується кристалізація сплавів досліджуваної частини системи сумісним виділенням потрібної фази  $Ag_8SnSe_6$ , моноселеніду олова та  $\zeta$ -фази, а також олова, селеніду олова та  $\varepsilon$ -фази. Безваріантний твердофазний процес при  $\sim 824$  К для складу потрібної евтектики проходить, в основному, з утворенням селеніду срібла та моноселеніду олова, тобто з формуванням розрізу  $Ag_2Se$ - $SnSe$  як двофазного.

#### IV. Висновок.

Побудована проекція поверхні ліквідуса системи  $Ag$ - $Sn$ - $Se$  на площину концентраційного трикутника

в частині  $\text{Ag-Sn-SnSe-Ag}_8\text{SnSe}_6\text{-Ag}_2\text{Se-Ag}$ . В підсолідусній частині  $\text{Ag-}\zeta\text{-фаза-SnSe-Ag}_8\text{SnSe}_6\text{-Ag}_2\text{Se-Ag}$  має місце зміна способу поділу системи на підсистеми через формування (розпад) розрізу  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6\text{-}\zeta\text{-фаза}$  як двофазного. Для сплавів напівпровідникових фаз  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  та  $\text{SnSe}$ , одержаних при температурах вищих 824 К,

прогнозуються зміни в структурі енергетичного спектру заборонених зон в околі кімнатних температур як результат перебігу оборотної реакції.

- [1] Н.К. Воскресенская. Термодинамическое обоснование правила Каблукова // *Ж. неорганической химии*, **8**(5), сс. 1190-1195 (1963).
- [2] В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.А. Фиалков. *Основы физико-химического анализа*. Наука, М. 503 с. (1976).
- [3] В.А. Киреев. *Курс физической химии*. Химия, М. 775 с. (1975).
- [4] М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов*. Металлургия, М. Т.1, 608 с. (1962).
- [5] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе  $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 195 с. (1975).
- [6] O. Gorochov. Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  (M=Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te) // *Bull. Soc. Chim. France*, **6**, pp. 2263-2275 (1968).
- [7] O. Gorochov, R. Fichet, J. Flahaut. Diagramme de phase et propriétés du système  $\text{Ag}_2\text{Se-SnSe}_2$  // *C. R. Acad. Sci.*, 203, pp. 1422-1427 (1966).
- [8] R. Ollitrault-Fichet, R. Rivet, J. Flahaut et al. Description du système ternaire Ag-Sn-Se // *J. Less-Comm. Met.*, 138, pp. 241-261 (1988).

V.M. Moroz, A.I. Schurok, O.G. Mykolaychuk, M.V. Byalyk, V.F. Orlenko,  
D.I. Oleksyn, M.B. Moroz

## **System Ag-Sn-Se. The Peculiarities of Structure T-x Space**

*Ukrainian State University of Water Economy and Nature Management,  
11, Soborna Str., Rivne, 33000, Ukraine, E-mail: [Solidus@rstu.rv.ua](mailto:Solidus@rstu.rv.ua)*

The T-x space of system Ag-Sn - Se is described in part  $\text{Ag-Sn-SnSe-Ag}_8\text{SnSe}_6\text{-Ag}_2\text{Se-Ag}$ , which is constructed by results of the experimental research of alloys by methods of the chemical-physical analysis. The change of the way of division of the system into subsystems takes place in subsolidus site of space, in part  $\text{Ag-}\zeta\text{-phase-SnSe-Ag}_8\text{SnSe}_6\text{-Ag}_2\text{Se-Ag}$ , at ~ 824 K as a result of a course of inverse chemical reaction of replacement.