

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123/.123.8/9:546.56'289'28/23

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$

© 2023 г. У. Р. Байрамова^а, К. Н. Бабанлы^а,
Л. Ф. Машадиева^{а, *}, Ю. А. Юсибов^б, М. Б. Бабанлы^{а, **}

^аИнститут катализа и неорганической химии, пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1148 Азербайджан

^бГянджинский государственный университет, пр-т Г. Алиева, 187, Гянджа, AZ-2000 Азербайджан

*e-mail: leylafm76@gmail.com

**e-mail: babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Изучены фазовые равновесия в области составов $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SiSe}_2-\text{GeSe}_2$. На основании результатов дифференциального термического и рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии построены $T-x$ -диаграмма граничной системы $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$, ряд политермических сечений и изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса исследуемой системы. Определены области первичной кристаллизации и гомогенности фаз, характер и температуры нон- и моновариантных равновесий. В граничной системе $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ выявлены непрерывные твердые растворы между высокотемпературными модификациями исходных соединений и широкие области гомогенности на основе их низкотемпературных модификаций. По данным порошковых дифрактограмм определены типы и параметры кристаллических решеток исходных соединений и твердых растворов обеих модификаций. Полученные фазы переменного состава представляют интерес как экологически безопасные функциональные материалы.

Ключевые слова: селенид меди-германия, селенид меди-кремния, соединения семейства аргиродита, фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044457X23600792, **EDN:** ZYIDM

ВВЕДЕНИЕ

Среди сложных халькогенидов меди и серебра особое место занимают соединения семейства аргиродита с общей формулой A_8BX_6 ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{B} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Эти соединения и фазы на их основе считаются экологически безопасными материалами и благодаря особенностям кристаллической структуры обладают рядом ценных функциональных свойств [1–6]. Эта особенность заключается в гибридности кристаллической структуры, в которой частично занятая подвижная А-подрешетка взаимопроникает в жесткий анионный каркас тетраэдров BX_4 , что обеспечивает высокую мобильность ионов Ag^+/Cu^+ . Благодаря этому представители данного класса обладают смешанной ионно-электронной проводимостью [7–12], что делает их весьма перспективными для разработки фотоэлектродных материалов, электрохимических преобразователей солнечной энергии, ионоселективных датчиков и др. Кроме того, большинство аргиродитных фаз на основе меди и серебра проявляют себя как перспективные термоэлектрические материалы

[13–22]. Еще одной интересной особенностью аргиродитов является их способность к множественным полиморфным превращениям, свидетельствующим о небольшой энергии этих фазовых переходов.

Одним из эффективных путей оптимизации свойств функциональных материалов является получение на их основе твердых растворов. Для этого целесообразно исследование фазовых равновесий в системах, состоящих из соединений – формульных или структурных аналогов, поскольку в них можно ожидать образования широких областей твердых растворов [23–27].

Большинство соединений семейства аргиродита имеют полиморфные переходы при низких температурах (~310–520 К). Как правило, их высокотемпературные модификации кристаллизуются в кубической структуре, а низкотемпературные фазы имеют более низкую симметрию [1, 28–30]. Низкотемпературные модификации некоторых представителей этого класса также изоструктурны. Это увеличивает вероятность образования в системах на основе аргиродитных аналогов твердых растворов с различными структурами и типа-

Таблица 1. Кристаллографические данные для соединений Cu_2Se , Cu_8GeSe_6 и Cu_8SiSe_6

Соединение, T, К	Структура	Пр. гр.	Параметры решетки, Å			Ссылка
			a	b	c	
HT- Cu_2Se , 396–1403	Кубическая	<i>Fmm</i>	5.859(1)			[38]
LT- Cu_2Se , <396	Моноклинная	<i>C2/c</i>	7.1379(4)	12.3823(7)	27.3904(9)	[38]
HT- Cu_8SiSe_6 , 335–1380	Кубическая	<i>F3m</i>	10.17			[29, 30]
LT- Cu_8SiSe_6 , <335	Орторомбическая	<i>Pmn2₁</i>	7.2835(2)	7.2185(2)	10.2281(3)	[41]
HT- Cu_8GeSe_6 , 1083–333	Кубическая	<i>F3m</i>	10.20			[44]
LT- Cu_8GeSe_6 , <333	Гексагональная	<i>P6₃mc</i>	12.6601(4)		11.7698(3)	[42, 43]

Примечание. HT – высокотемпературная и LT – низкотемпературная модификации.

ми замещений. Ранее в работах [31–37] были представлены результаты исследования ряда систем на основе синтетических аналогов аргиродита, в которых выявлены новые фазы переменного состава, представляющие практический интерес как функциональные материалы.

В настоящей работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$. Ниже приведена информация об исходных соединениях и граничных составляющих этой системы.

Селенид меди(I) плавится конгруэнтно при 1403 К, претерпевая полиморфное превращение при 396 К [38]. Это соединение имеет область гомогенности, максимальную при 800 К (33.3–36.6 ат. % Se), которая смещена в сторону избытка селена. Низкотемпературная кристаллическая фаза LT- Cu_2Se образует моноклинную, а высокотемпературная HT- Cu_2Se – кубическую структуру. Кристаллографические данные для всех кристаллических модификаций соединений системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ приведены в табл. 1.

Соединение Cu_8SiSe_6 плавится конгруэнтно при 1380 К и имеет полиморфное превращение при 355 К [39, 40]. Высокотемпературная фаза этого соединения кристаллизуется в кубической структуре, а низкотемпературная – в орторомбической [29, 30, 41]. Cu_8SiSe_6 образует эвтектику с HT- Cu_2Se , которая кристаллизуется при 1275 К и имеет состав ~50 мол. % Cu_2Se [40].

Соединение Cu_8GeSe_6 образуется по перитектической реакции $L + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ при 1083 К в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$. Точка перитектики соответствует составу 75 мол. % Cu_2Se . Это соединение имеет фазовый переход при 333 К [42] (328 К согласно [43]). Низкотемпературная модификация LT- Cu_8GeSe_6 кристаллизуется в гексагональной [42, 43], а высокотемпературная HT- Cu_8GeSe_6 – в кубической структуре [44] (табл. 1).

Мы не обнаружили какие-либо сведений о фазовых равновесиях в граничной системе $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения Cu_2Se , Cu_8SiSe_6 и Cu_8GeSe_6 синтезировали сплавлением элементарных компонентов в стехиометрических соотношениях в откачаных до $\sim 10^{-2}$ Па и запаянных кварцевых ампулах. Были использованы высокочистые ($\geq 99.999\%$) элементы от компании Evochem Advanced Materials GmbH. Синтез всех соединений проводили в двухзонных наклонных печах. Нижнюю горячую зону нагревали до 1300 К, а холодную – до 850 К, что несколько ниже температуры кипения селена. Синтез проводили до полного реагирования паров селена с другими компонентами реакционной смеси. После чего ампулу полностью вводили в горячую зону, выдерживали в течение нескольких часов, затем охлаждали в режиме выключенной печи. Для получения однородного Cu_2Se стехиометрического состава, согласно рекомендации [45], после синтеза образец закалывали в ледяной воде. Учитывая высокую температуру плавления соединения Cu_8SiSe_6 и возможное разъедание стенок кварцевой ампулы элементарным кремнием, синтез этого соединения и сплавов, богатых кремнием, проводили в кварцевой ампуле, предварительно графитизированной толуолом. Для полной гомогенизации инконгруэнтно плавящегося Cu_8GeSe_6 печь после синтеза охлаждали до 950 К, что ниже точки перитектического разложения этого соединения, и выдерживали его в течение 100 ч.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). Дифракционные картины синтезированных соединений совпадали с данными PDF файлов (Powder Diffraction File) из базы ICDD (The International Centre for Diffraction Data): LT- Cu_2Se (PDF 03-065-2982), LT- Cu_8SiSe_6

(PDF 01-070-3114) и $\text{LT-Cu}_8\text{GeSe}_6$ (PDF 01-080-1757). Полученные значения температур плавления и полиморфных переходов, а также параметры кристаллических решеток в пределах погрешности (± 3 и $\pm 0.0003 \text{ \AA}$) совпадали с литературными данными.

Было приготовлено около 30 сплавов по различным сечениям концентрационного треугольника $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ сплавлением исходных соединений в кварцевых ампулах в условиях вакуума. После синтеза образцы были подвергнуты последующему гомогенизирующему отжигу при 850 К (500 ч) с дальнейшим охлаждением в инерционном режиме. Ряд сплавов по разрезу $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ после отжига были закалены от 850 К бросанием ампул в ледяную воду.

Исследования проводили методами ДТА, РФА, а также сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Дифференциальный термический анализ образцов проводили в вакуумированных кварцевых ампулах в интервале температур от комнатной до 1400 К со скоростью нагревания 10 град/мин на дифференциальном сканирующем калориметре 404 F1 Pegasus System Фирмы Netzsch с платина-родиевыми термопарами. Результаты измерений обрабатывали с помощью программного обеспечения Netzsch Proteus Software. Точность измерения температуры составляла $\pm 2 \text{ К}$.

Рентгенофазовый анализ проводили при комнатной температуре на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение). Рентгенограммы индексировали с помощью программы Topas V3.0 Software Bruker.

Сканирующую электронную микроскопию и энергодисперсионную спектроскопию отшлифованных образцов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 с энергодисперсионной системой микроанализа Oxford Instruments, оснащенного детектором Thermo Scientific Ultra Dry Compact EDS. Исследования проводили в режиме обратного рассеяния электронов для выявления композиционного контраста между разными фазами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании совместной обработки полученных экспериментальных результатов с использованием литературных данных по боковым системам [39, 40, 42, 43] получена взаимосогласованная картина фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$.

Далее в тексте, таблицах и на рисунках приняты следующие обозначения фаз: γ_1 и γ_2 – твердые растворы на основе низкотемпературных модификаций Cu_8SiSe_6 и Cu_8GeSe_6 соответ-

ственно, δ – высокотемпературные твердые растворы $\text{Cu}_8\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_6$.

Граничная система $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ характеризуется образованием неограниченных твердых растворов (δ -фаза) на основе высокотемпературных модификаций исходных соединений (рис. 1). На основе низкотемпературных структур исходных соединений наблюдается широкая растворимость. Растворимость на основе Cu_8SiSe_6 при комнатной температуре составляет ~ 50 мол. % (γ_1 -фаза), а на основе Cu_8GeSe_6 – 15 мол. % (γ_2 -фаза). Система в целом неквазибинарна в силу инконгруэнтного характера плавления соединения Cu_8GeSe_6 .

Построенная фазовая диаграмма полностью подтверждается данными РФА (рис. 2).

На рис. 2 представлены рентгенограммы некоторых сплавов системы $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ после отжига в вышеуказанном режиме, снятые при комнатной температуре. Видно, что дифракционные картины сплавов состава 20 и 40 мол. % Cu_8GeSe_6 качественно аналогичны дифрактограмме соединения Cu_8SiSe_6 , а сплава состава 90 мол. % Cu_8GeSe_6 – дифрактограмме соединения Cu_8GeSe_6 . Дифракционные пики промежуточных сплавов (40 и 60 мол. % Cu_8GeSe_6) состоят из суммы спектров отражения исходных соединений. При повышении концентрации кремния в сплавах наблюдается небольшое смещение дифракционных пиков в сторону больших углов.

РФА сплавов, закаленных от 850 К, подтвердил неограниченную взаимную растворимость высокотемпературных модификаций исходных соединений. В качестве примера на рис. 3 приведена порошковая дифрактограмма образца состава 60 мол. % Cu_8GeSe_6 . Она имеет дифракционную картину, характерную для кубической сингонии. Все линии отражения индицируются в кубической структуре (пр. гр. $F3m$).

На основании порошковых дифракционных данных вычислены кристаллографические параметры исходных соединений и твердых растворов $\text{Cu}_8\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_6$ для обеих модификаций (табл. 2). Показано, что линии отражения отожденных и медленно охлажденных сплавов состава 20 и 40 мол. % Cu_8GeSe_6 полностью индицируются в орторомбической структуре $\text{LT-Cu}_8\text{SiSe}_6$ (пр. гр. $Pmn2_1$), а сплава состава 90 мол. % Cu_8GeSe_6 – в гексагональной структуре $\text{LT-Cu}_8\text{GeSe}_6$ (пр. гр. $P6_3mc$). Для промежуточных сплавов наблюдаются дифракционные линии как орторомбической (γ_1), так и гексагональной (γ_2) фазы. Определение областей гомогенности этих фаз на основе концентрационных зависимостей кристаллографических параметров затруднительно, так как при замещении $\text{Ge} \leftrightarrow \text{Si}$ происходит незначительное изменение параметров.

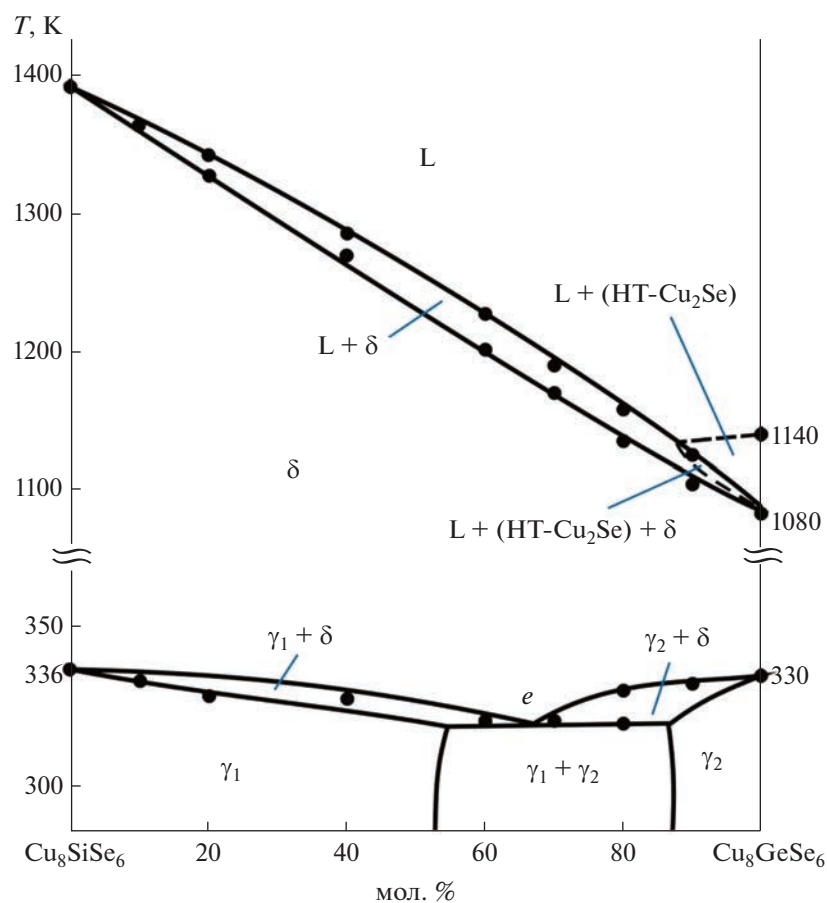


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$.

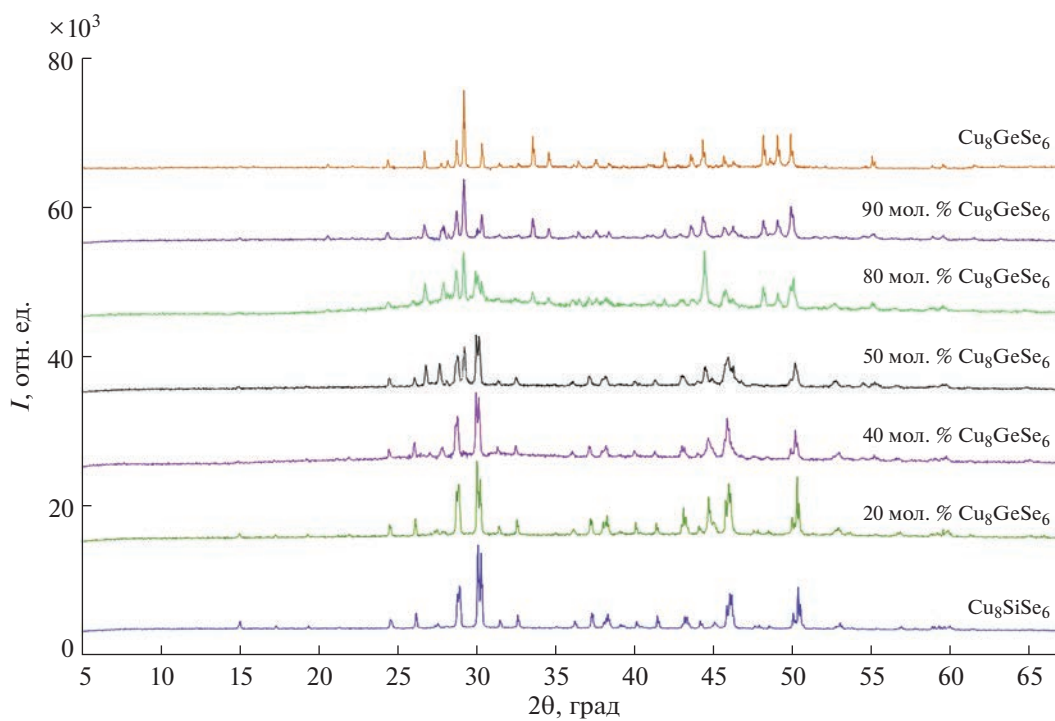


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы отожженных сплавов системы $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$.

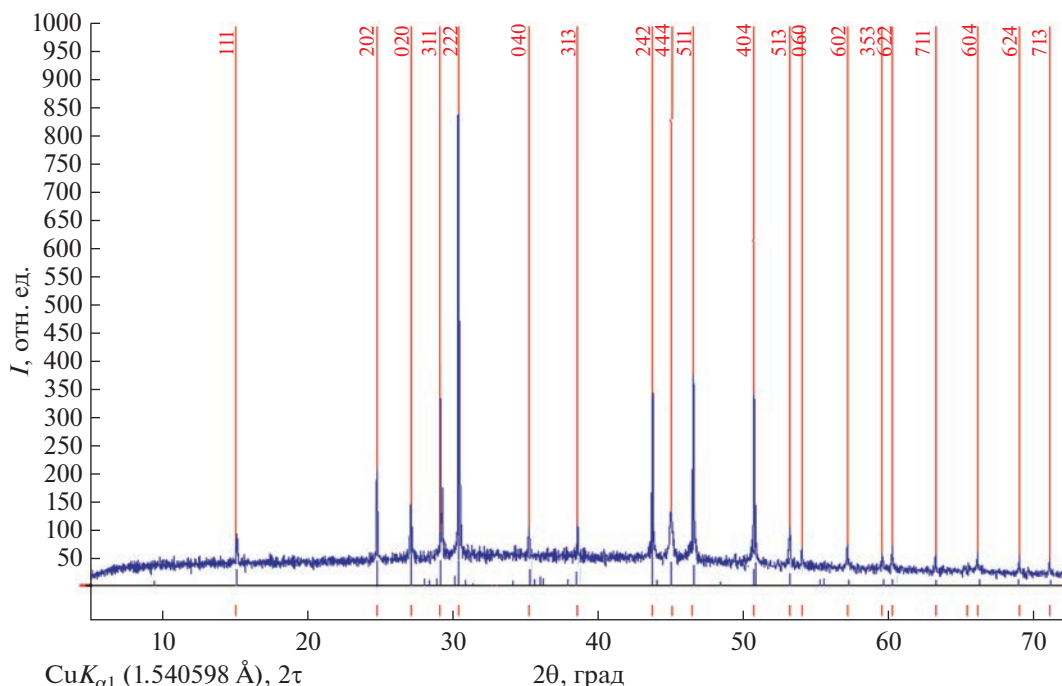


Рис. 3. Порошковая дифрактограмма закаленного от 850 К сплава состава 60 мол. % Cu_8GeSe_6 системы Cu_8SiSe_6 – Cu_8GeSe_6 .

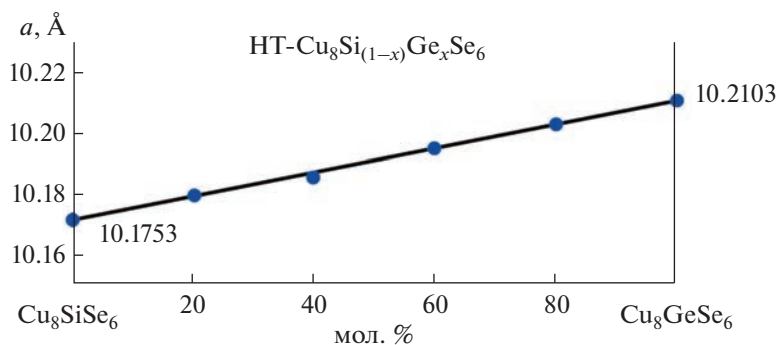


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметров кристаллической решетки высокотемпературных твердых растворов $\text{Cu}_8\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_6$.

Для высокотемпературных твердых растворов построен график концентрационной зависимости периода кубической решетки (рис. 4), из которого видно, что эта зависимость носит линейный характер..

Твердофазные равновесия при 300 К. На основании данных РФА и СЭМ–ЭДС-исследований ряда равновесных сплавов внутри концентрационного треугольника Cu_2Se – Cu_8SiSe_6 – Cu_8GeSe_6 и фазовых диаграмм граничных квазибинарных систем построена диаграмма твердофазных равновесий при 300 К (рис. 5).

Наличие γ_1 - и γ_2 -твердых растворов в боковой системе Cu_8SiSe_6 – Cu_8GeSe_6 и отсутствие других фаз

в данном концентрационном треугольнике приводят к образованию двухфазных $(\text{LT-Cu}_2\text{Se}) + \gamma_1$, $(\text{RT-Cu}_2\text{Se}) + \gamma_2$ и трехфазной $(\text{LT-Cu}_2\text{Se}) + \gamma_1 + \gamma_2$ областей. Как видно из рис. 5, γ_1 - и γ_2 -твердые растворы образуют конноды с фазой на основе $\text{RT-Cu}_2\text{Se}$. Наличие лучевых коннод подтверждено методом РФА. На рис. 6 представлены дифрактограммы сплавов 1–3 из рис. 5. Видно, что дифрактограмма сплава 1 отражает дифракционные пики соединения Cu_8SiSe_6 с некоторым смещением, что характерно для твердых растворов (γ_1 -фаза). На дифрактограмме сплава 2 наблюдаются дифракционные линии γ_1 -фазы и $\text{LT-Cu}_2\text{Se}$. Дифракционная картина сплава 3 состоит из сум-

Таблица 2. Типы и параметры кристаллических решеток для твердых растворов $\text{Cu}_8\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_6$

Фаза	Параметры кристаллической решетки				
	низкотемпературная модификация				закаленные от 850 К сплавы; кубическая структура; пр. гр. $F3m$
	структура; пр. гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	
Cu_8GeSe_6	Гексагональная $P6_3mct$	12.6428(5)		11.7549(4)	10.2103(5)
$\text{Cu}_8\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}\text{Se}_6$	Гексагональная $P6_3mct$	12.6395(2)		11.7517(7)	
$\text{Cu}_8\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}\text{Se}_6$	Двухфазная смесь $\gamma_1 + \gamma_2$				10.2031(1)
$\text{Cu}_8\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{Se}_6$	Двухфазная смесь $\gamma_1 + \gamma_2$				10.1957(3)
$\text{Cu}_8\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_6$	Орторомбическая $Pmn2_1$	7.2870(1)	7.2156(8)	10.2172(3)	10.1868(7)
$\text{Cu}_8\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_6$	Орторомбическая $Pmn2_1$	7.2818(5)	7.2107(2)	10.2111(5)	10.1812(1)
Cu_8SiSe_6	Орторомбическая $Pmn2_1$	7.2769(4)	7.2056(5)	10.2052(6)	10.1753

мы дифракционных линий отражения LT- Cu_2Se , γ_1 - и γ_2 -фаз. Индексированием порошковых дифрактограмм с помощью компьютерной программы TOPAS 3.0 были определены следующие параметры решетки для сплавов **1** и **2**:

Сплав **1**: орторомбическая структура; $a = 7.2870$; $b = 7.2156$; $c = 10.2172 \text{ Å}$ (γ_1 -фаза);

Сплав **2**: двухфазная смесь $\gamma_1 + \text{LT-Cu}_2\text{Se}$; орторомбическая структура; $a = 7.2868$; $b = 7.2149$; $c =$

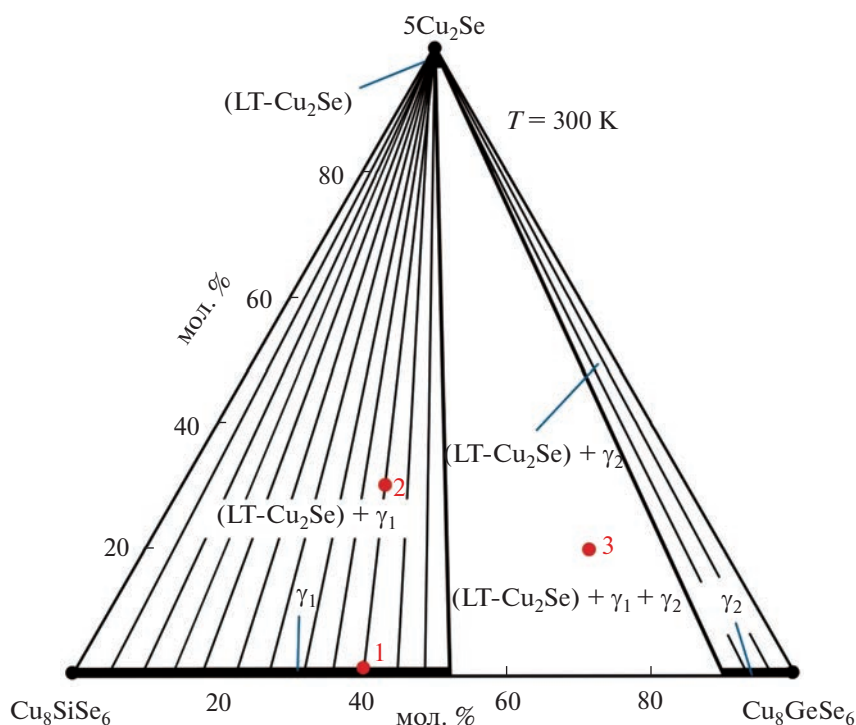


Рис. 5. Диаграмма твердофазных равновесий системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ при 300 К.

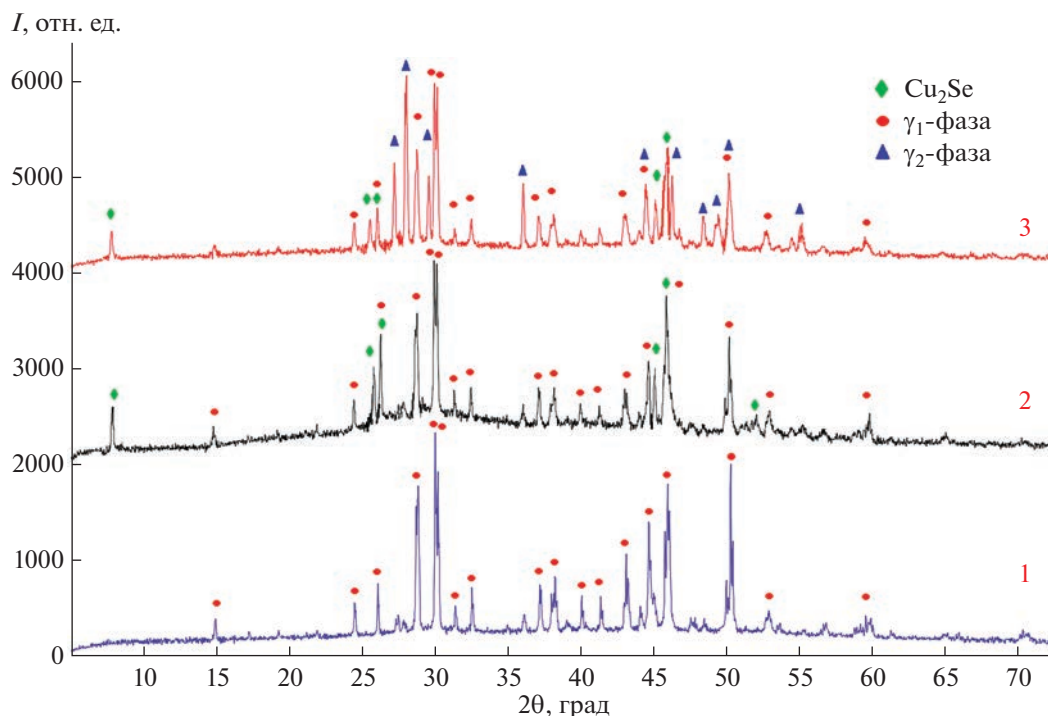


Рис. 6. Порошковые дифрактограммы сплавов 1–3 на рис. 5.

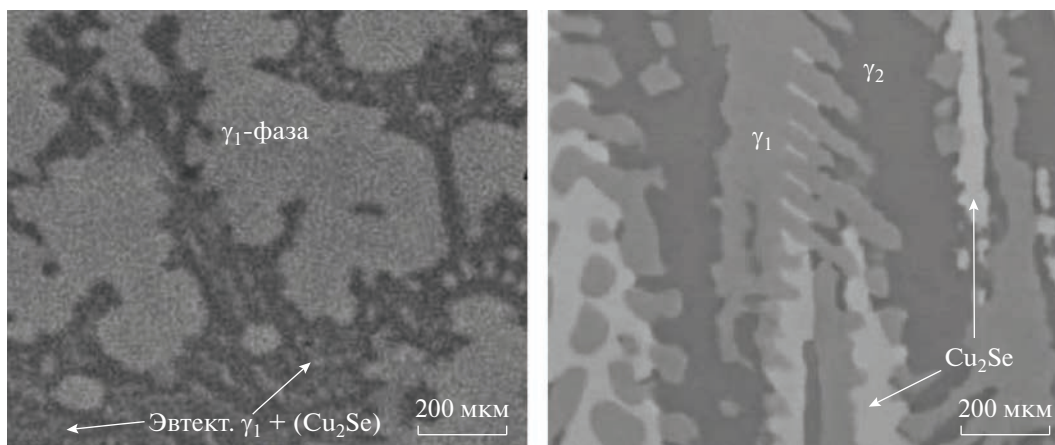


Рис. 7. СЭМ-изображения сплавов 2 и 3 на рис. 5.

$= 10.2171 \text{ \AA}$ (γ_1 -фаза); моноклинная структура: $a = 7.1380$; $b = 12.3825$; $c = 27.3911 \text{ \AA}$ (LT- Cu_2Se).

Значения параметров решетки, полученные для γ_1 -фазы образца 2, практически совпадают с параметрами решетки твердого раствора состава $\text{Cu}_8\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{Se}_6$ (сплав 1), образующегося в системе Cu_8SiSe_6 – Cu_8GeSe_6 (табл. 2). Это говорит о том, что сплав 2 лежит на конноде $\text{Cu}_2\text{Se} + \gamma_1$, исходящей из состава 40 мол. % Cu_8GeSe_6 , и является экспериментальным доказательством лучевого характера коннод в этой двухфазной области.

Фазовый состав исследуемой системы был подтвержден также с помощью СЭМ различных сплавов из соответствующих областей. Например, на рис. 7 представлены СЭМ-изображения сплавов из двух- и трехфазной области исследуемой системы (соответственно сплавы 2 и 3 на рис. 5).

Практически все образцы были исследованы с помощью ЭДС-анализа для получения химического состава фаз. К примеру, на рис. 8 представлен результат ЭДС-анализа γ_1 -фазы состава 20 мол. %

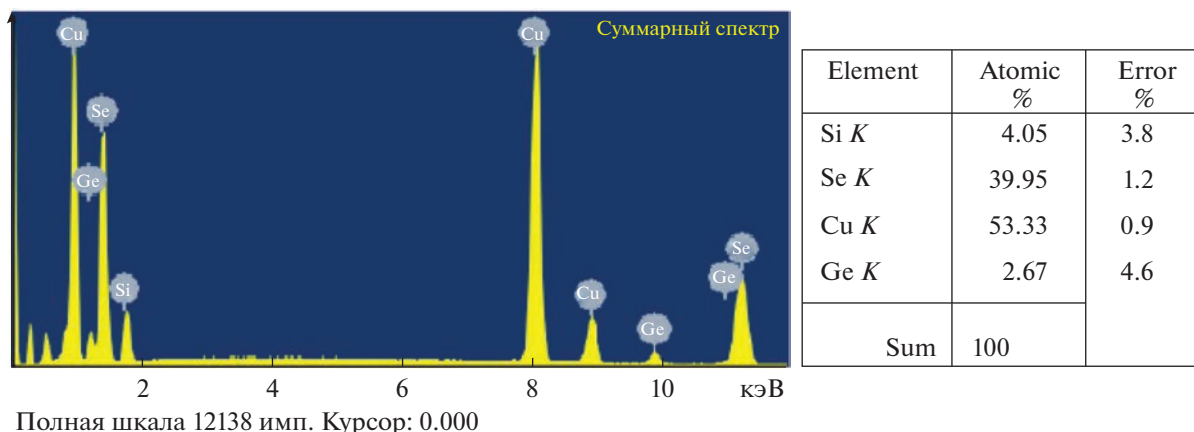


Рис. 8. Результаты ЭДС-анализа сплава состава $\text{Cu}_8\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{Se}_6$.

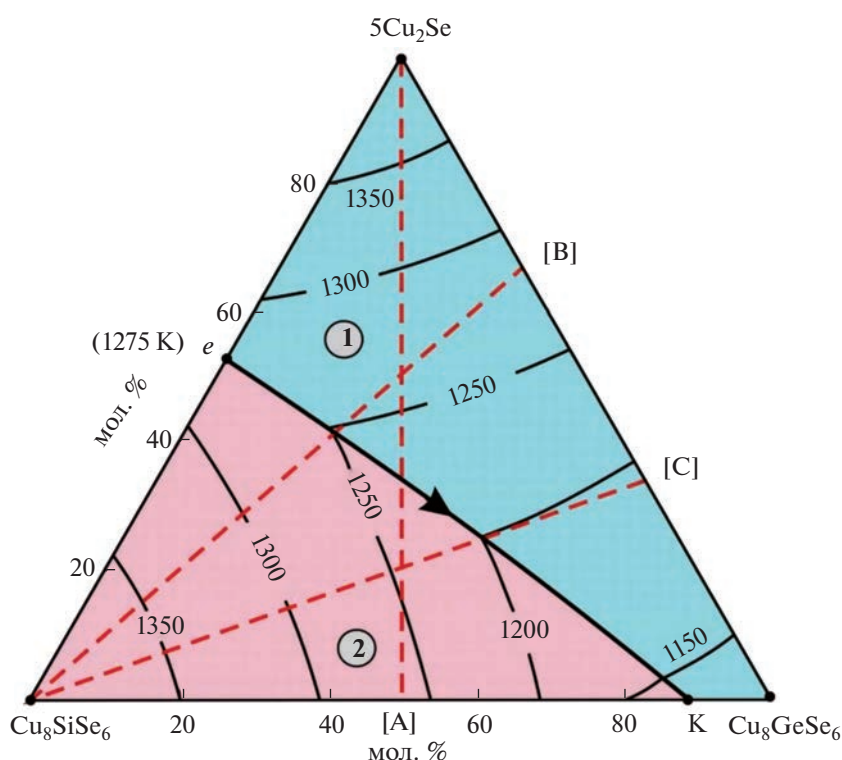


Рис. 9. Проекция поверхности ликвидуса системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$. Поля первичной кристаллизации: 1 – (HT- Cu_2Se); 2 – δ -фаза. *Красные пунктирные линии – изученные внутренние сечения.

Cu_8GeSe_6 , который показал, что его элементный состав соответствует формуле $\text{Cu}_{8.02}\text{Si}_{0.78}\text{Ge}_{0.22}\text{Se}_{5.98}$.

Проекция поверхности ликвидуса. Поверхность ликвидуса системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ (рис. 9) состоит из двух полей, отвечающих первичной кристаллизации α -фазы на основе HT- Cu_2Se и твердых растворов $\text{Cu}_8\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Se}_6$ (δ -фаза). Эти поля ограничены между собой моновариантной эвтектической ($L \rightarrow (\text{HT}-\text{Cu}_2\text{Se}) + \delta$) кривой eK . Учитывая перитектический характер образования

Cu_8GeSe_6 [42], можно предположить, что эта кривая переходит далее в перитектическое равновесие ($L + (\text{HT}-\text{Cu}_2\text{Se}) \rightarrow \delta$) в точке перехода K [46].

Политермические разрезы

Разрез $\text{Cu}_2\text{Se}-[\text{A}]$ ($[\text{A}]$ – сплав граничной системы $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ с мольным соотношением 1 : 1 (рис. 9)). Ликвидус этой системы состоит из двух ветвей, отвечающих первичной кри-

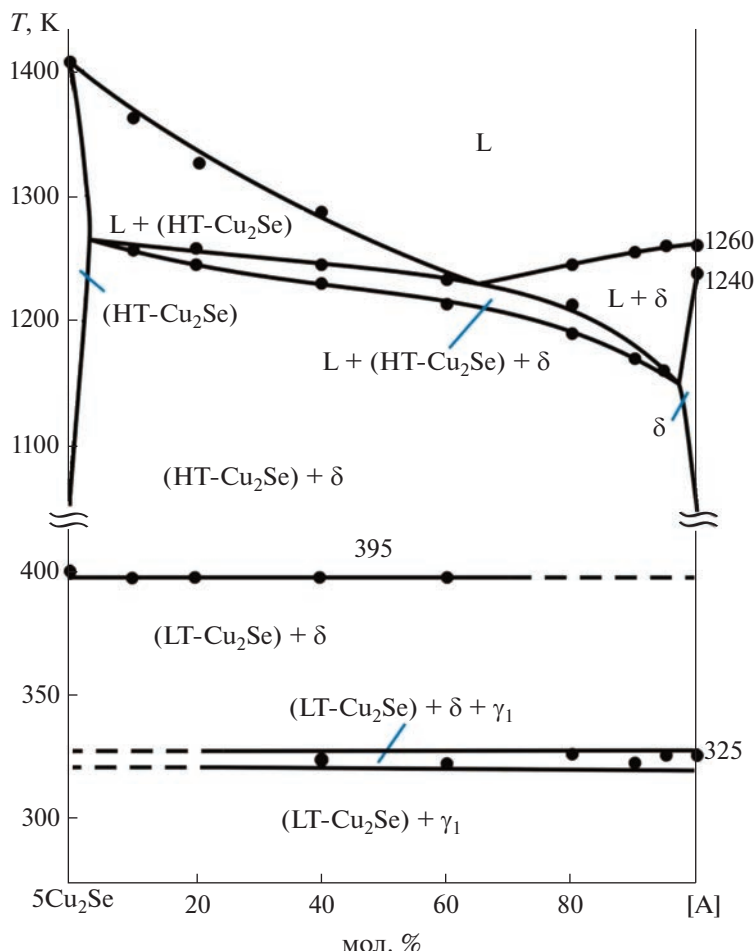


Рис. 10. Фазовая диаграмма системы Cu_2Se –[A] ([A] – сплав граничной системы Cu_8SiSe_6 – Cu_8GeSe_6 с мольным соотношением 1 : 1; см. рис. 9).

сталлизации δ -твердых растворов и фазы на основе $\text{HT-Cu}_2\text{Se}$ (рис. 10). Точки их пересечения отвечают моновариантной эвтектической реакции $L \rightarrow (\text{HT-Cu}_2\text{Se}) + \delta$, при завершении которой формируется двухфазная область $(\text{HT-Cu}_2\text{Se}) + \delta$. Термические эффекты при низких температурах (395, 323–326 К) отвечают фазовым переходам Cu_2Se и δ -фазы.

Разрез Cu_8SiSe_6 –[B] ([B] – сплав граничной системы $5\text{Cu}_2\text{Se}$ – Cu_8GeSe_6 состава 33.3 мол. % Cu_8GeSe_6) проходит через поля первичной кристаллизации $(\text{HT-Cu}_2\text{Se})$ и δ -фазы (рис. 11). Ниже ликвидуса наблюдается монотектическое эвтектическое равновесие $L \rightarrow (\text{HT-Cu}_2\text{Se}) + \delta$, при завершении которого формируется двухфазная область $(\text{HT-Cu}_2\text{Se}) + \delta$. Горизонталь при 395 К соответствует фазовому переходу $(\text{HT-Cu}_2\text{Se}) \leftrightarrow (\text{LT-Cu}_2\text{Se})$. Далее в температурном интервале 325–336 К за счет фазового перехода δ -фазы происходит ее распад на γ_1 - и γ_2 -фазы, вследствие чего образу-

ются трехфазное $(\text{LT-Cu}_2\text{Se}) + \gamma_1 + \gamma_2$ и двухфазные $(\text{LT-Cu}_2\text{Se}) + \gamma_1$, $(\text{LT-Cu}_2\text{Se}) + \gamma_2$ поля.

Разрез Cu_8SiSe_6 –[C] ([C] – сплав граничной системы $5\text{Cu}_2\text{Se}$ – Cu_8GeSe_6 состава 66.7 мол. % Cu_8GeSe_6). Картина фазовых равновесий по этому разрезу почти идентична таковой для предыдущей системы (рис. 12).

Анализ вышеуказанных разрезов показывает, что они находятся в полном соответствии с проекцией поверхности ликвидуса и отражают фазовые равновесия в субсолидусной части фазовой диаграммы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены новые данные по фазовым равновесиям в системе Cu_2Se – Cu_8SiSe_6 – Cu_8GeSe_6 , включающие диаграмму твердофазных равновесий при 300 К, проекцию поверхности ликвидуса, а также T - x -диаграммы граничной

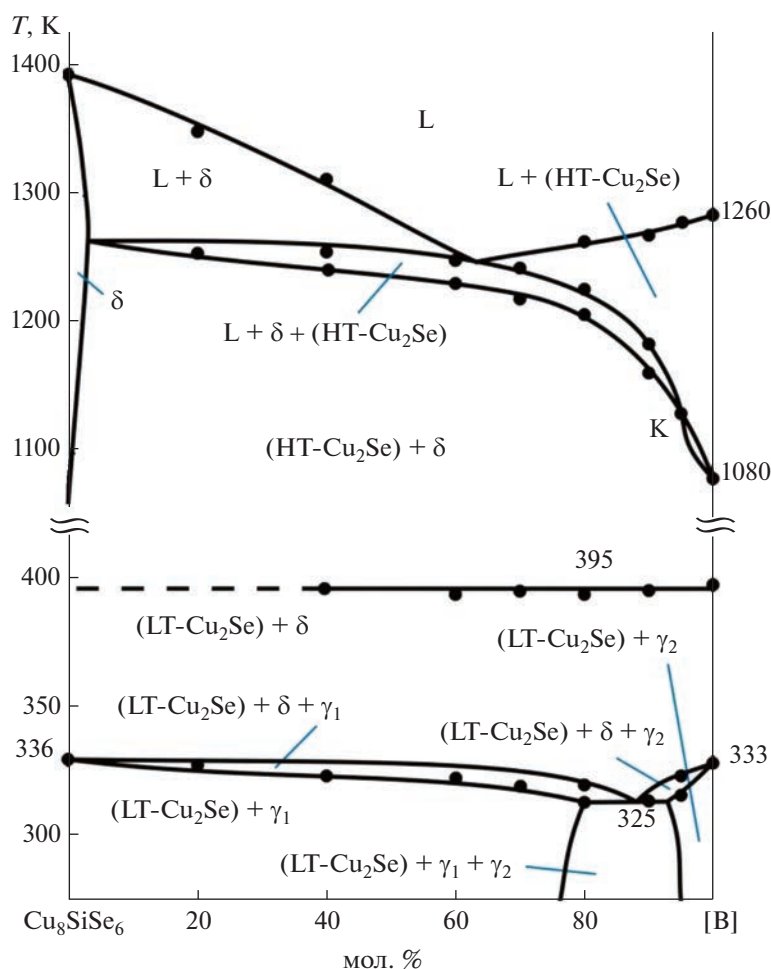


Рис. 11. Фазовая диаграмма системы Cu_8SiSe_6 -[B] ([B] – сплав граничной системы $5\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ состава 33.3 мол. % Cu_8GeSe_6 ; см. рис. 9).

системы $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ и трех внутренних сечений. В системе $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ выявлены непрерывные высокотемпературные твердые растворы (δ -фаза) с кубической структурой. Установлено, что образование твердых растворов сопровождается уменьшением температур полиморфных переходов исходных соединений и установлением эвтектоидного равновесия при 325 К. Растворимость на основе $\text{LT-Cu}_8\text{SiSe}_6$ и $\text{LT-Cu}_8\text{GeSe}_6$ составляет соответственно ~ 50 (γ_1 -фаза) и ~ 15 мол. % (γ_2 -фаза) при комнатной температуре. Показано, что поверхность ликвидуса системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ состоит из двух полей, отвечающих первичной кристаллизации (HT- Cu_2Se) и δ -фаз. С помощью программного обеспечения Toras V3.0 определены типы и параметры кристаллических решеток выявленных новых фаз.

Полученные новые фазы переменного состава представляют интерес как потенциальные экологически безопасные термоэлектрические и ионо-

проводящие материалы, а представленные данные по фазовым равновесиям могут быть использованы для синтеза их образцов различных составов. Можно предположить, что соответствующие физические исследования приведут к получению материалов с улучшенными по сравнению с исходными соединениями функциональными свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Азербайджанского научного фонда (грант № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

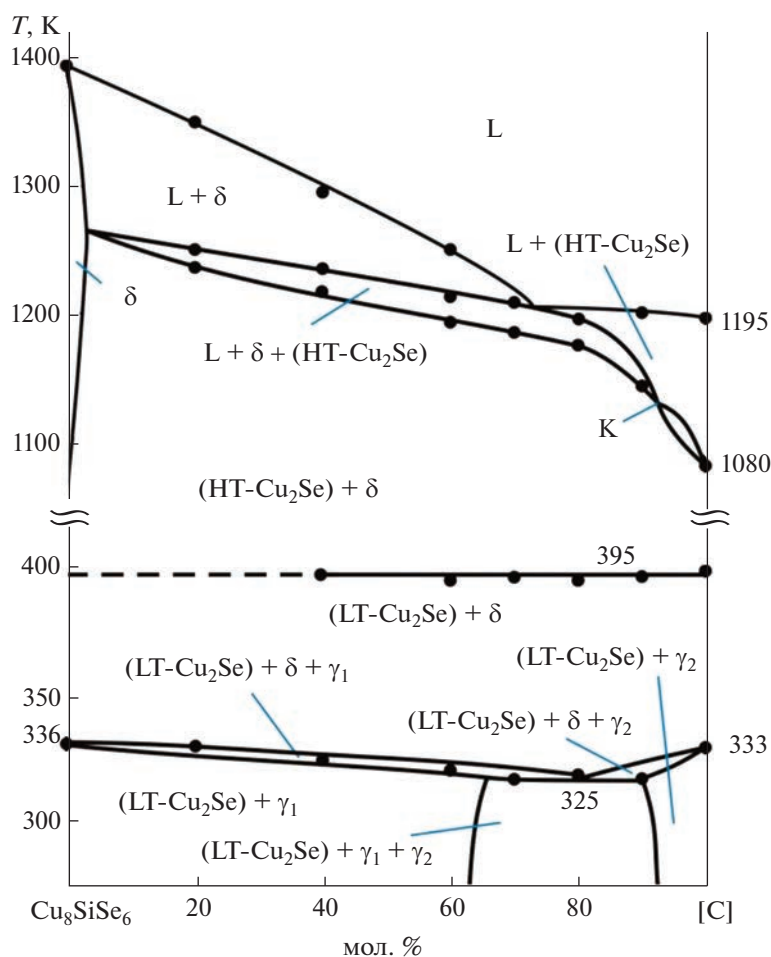


Рис. 12. Фазовая диаграмма системы Cu_8SiSe_6 -[C] ([C] – сплав граничной системы $5\text{Cu}_2\text{Se}$ - Cu_8GeSe_6 состава 66.7 мол. % Cu_8GeSe_6 ; см. рис. 9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ, 1993. 342 с.
2. He Q., Qian T., Zai J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 20359. <https://doi.org/10.1039/C5TA05304H>
3. Semkiv I., Ilchuk H., Pawlowski M. et al. // Opto-Electronics Rev. 2017. V. 25. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.04.002>
4. Yang C., Luo Y., Xia Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 56329. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c17548>
5. Chen T., Zhang L., Zhang Z. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 13. P. 56329. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13313>
6. Studenyak A., Pogodin V., Studenyak V. et al. // Solid State Ionics. 2020. V. 345. P. 115183. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115183>
7. Иванов Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. СПб.: Изд-во С. Петерб. Ун-та, 2000. Т. 1. С. 616.
8. Heep B.K., Weldert K.S., Krysiak Y. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 11. P. 4833. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00767>
9. Ayoola O.M., Buldum A., Farhad S. et al. // Energies. 2022. V. 15. P. 7288. <https://doi.org/10.3390/en15197288>
10. Sardarly R.M., Ashirov G.M., Mashadiyeva L.F. et al. // Mod. Phys. Lett. B. 2022. V. 36. № 32. P. 2250171. <https://doi.org/10.1142/S0217984922501718>
11. Pogodin A.I., Filep M.J., Studenyak V.I. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 926. P. 166873. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166873>
12. Zhou L., Minafra N., Zeier W.G. et al. // Acc. Chem. Res. 2021. V. 54. № 12. P. 2717. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00874>
13. Lin S., Li W., Pei Y. // Mater. Today. 2021. V. 48. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007>
14. Li Z., Liu C., Zhang X. et al. // Org. Electron. 2017. V. 45. P. 247. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.03.029>
15. Jin Z., Xiong Y., Zhao K. et al. // Mater. Today Phys. 2021. V. 19. P. 100410. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100410>

16. *Fan Y., Wang G., Wang R. et al.* // J. Alloys Compd. 2020. V. 822. P. 153665.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153665>
17. *Shen X., Yang C., Liu Y. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 2. P. 2168.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b19819>
18. *Jin M., Lin S., Li W. et al.* // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 7. P. 2603.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00393>
19. *Jiang B., Qiu P., Eikeland E. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 4. P. 943.
<https://doi.org/10.1039/C6TC05068A>
20. *Yang C., Luo Y., Li X. et al.* // RSC Advances. 2021. V. 11. № 6. P. 3732.
<https://doi.org/10.1039/D0RA10454J>
21. *Li W., Lin S., Ge B. et al.* // Adv. Sci. 2016. V. 3. P. 1600196.
<https://doi.org/10.1002/advs.201600196>
22. *Jiang Q., Li S., Luo Y. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 54653.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c15877>
23. *West D.R.F.* Ternary Phase Diagrams in Materials Science. Boca Raton: CRC Press, 2013. 240 p.
<https://doi.org/10.1201/9781003077213>
24. *Saka H.* Introduction to Phase Diagrams in Materials Science and Engineering. London: World Scientific Publishing Company, 2020. 188 p.
<https://doi.org/10.1142/11368>
25. *Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1649.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
26. *Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
27. *Imataliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 13. P. 1703.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
28. *Новоселова А.В., Лазарев В.Б.* Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник. М.: Наука, 1979. 340 с.
29. *Hahn H., Schulze H., Sechser L.* // Naturwissenschaften. 1965. V. 52. № 15. P. 451.
<https://doi.org/10.1007/BF00627053>
30. *Gorochov O.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1968. № 6. P. 2263.
31. *Алиева З.М., Багхери С.М., Алвердиев И.Дж. и др.* // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 10. С. 1063.
32. *Bagheri S.M., Imataliyeva S.Z., Mashadiyeva L.F. et al.* // Int. J. Adv. Sci. Tech. res. 2014. V. 4. № 2. P. 291.
33. *Алвердиев И.Дж., Багхери С.М., Алиева З.М. и др.* // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 8. С. 801.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517080027>
34. *Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 611. P. 395.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.112>
35. *Alverdiyev I.J., Aliev Z.S., Bagheri S.M. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 691. P. 255.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>
36. *Маишадиева Л.Ф., Алиева З.М., Мирзоева Р.Дж. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 606.
37. *Bayratova U., Poladova A., Mashadiyeva L.* // New Materials, Compounds and Applications. 2022. V. 6. № 3. P. 276.
38. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. Massalski T.B. ASM International. Materials Park. Ohio, 1990. P. 3589.
<https://doi.org/10.1002/adma.19910031215>
39. *Шпак О., Козут Ю., Федорчук А. и др.* // Научн. вестн. Средневроп. нац. ун-та им. Леси Украинки. Сер.: Хим. науки. 2014. Т. 21. № 298. С. 39.
40. *Олексеюк И.Д., Пискач Л.В., Парасюк О.В.* // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 3. С. 516.
41. *Ishii M., Onoda M., Shibata K.* // Solid State Ionics. 1999. V. 121. № 1–4. P. 11.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00305-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00305-1)
42. *Tomashik V.* Non-Ferrous Metal Ternary Systems. Semiconductor Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2006. P. 288.
https://doi.org/10.1007/10915981_23
43. *Onoda M., Ishii M., Pattison P. et al.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 146. P. 355.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8362>
44. *Мороз В.* // Изв. Акад. наук СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. С. 1830.
45. *Глазов В.М., Бурханов А.С., Салеева Н.М.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 5. С. 917.
46. *Луцык В.И., Воробьева В.П., Шодорова С.Я.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 13. С. 2331.