

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.97;811:546.56.23

### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ И $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

© 2020 г. В. А. Рзагулиев<sup>а</sup>, А. Н. Мамедов<sup>а, б</sup>, О. Ш. Керимли<sup>а</sup>, Ш. Г. Мамедов<sup>а, \*</sup><sup>а</sup>Институт катализа и неорганической химии им. академика М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ1143 Азербайджан<sup>б</sup>Азербайджанский технический университет, пр-т Г. Джавида, 25, Баку, AZ1073 Азербайджан

\*e-mail: azxim@mail.ru

Поступила в редакцию 26.05.2020 г.

После доработки 13.06.2020 г.

Принята к публикации 16.07.2020 г.

Впервые методами дифференциального термического (с привлечением термодинамических расчетов), рентгенофазового и микроструктурного анализа, а также определением микротвердости и плотности изучено фазообразование в разрезах  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  квазитройной системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Cu}_2\text{Se}$ . Существование новых четверных соединений не установлено. Выявлено, что оба разреза являются квазибинарными и относятся к простому эвтектическому типу с ограниченной растворимостью на основе исходных селенидов. Координаты эвтектических точек: 40 мол. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $T = 910$  К и 50 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ ,  $T = 780$  К. Растворимость на основе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  составляет 10 мол. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в системе  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и 15 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  в системе  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . Методом направленной кристаллизации Бриджмена–Стокбаргера выращены монокристаллы соединения  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и твердых растворов  $(\text{Cu}_2\text{SnSe}_3)_{1-x}(\text{Ag}_8\text{SnSe}_6)_x$  ( $x = 0.02-0.15$ ). Установлено, что эти растворы кристаллизуются в моноклинной сингонии и с увеличением содержания  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  параметры элементарной ячейки увеличиваются ( $a = 6.968-6.985$ ,  $b = 12.051-12.078$ ,  $c = 6.945-6.968$  Å,  $\beta = 109.20^\circ-109.30^\circ$ , пр. гр.  $Cc$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho = 5.75-5.86$  г/см<sup>3</sup>).

**Ключевые слова:** ДТА, РФА, селениды серебра и олова, диаграммы состояния, термодинамика, твердый раствор

DOI: 10.31857/S0044457X20120132

#### ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимодействия между полупроводниковыми соединениями, в частности между халькогенидами серебра и меди, обладающей суперионной проводимостью, представляет большой научный и практический интерес. Согласно представлениям А.Ф. Иоффе [1], усложнение состава твердых растворов приводит к улучшению ряда физических свойств, например термоэлектрической эффективности. В связи с этим представляет интерес изучение характера фазового равновесия в системах  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

Селениды  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  исследованы в работах [2–21]. Эти соединения конгруэнтно плавятся при 1170, 973 и 1017 К соответственно. По данным [5–7, 12, 16, 17],  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  имеют по одному полиморфному превращению при 410 и 356 К соответственно. Литературные сведения о кристаллической структуре низкотемпературной модификации  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$  противоречивы [22, 23]. Согласно [24], низкотемпе-

ратурная модификация  $\text{Ag}_2\text{Se}$  имеет псевдокубическую структуру с параметром решетки  $a = 4.978$  Å, а высокотемпературная модификация  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами решетки  $a = 7.067$ ,  $b = 7.80$ ,  $c = 4.34$  Å [25, 26] или  $a = 4.333$ ,  $b = 7.162$ ,  $c = 7.764$  Å [5, 12], пр. гр.  $P2_12_1$ .

Низкотемпературная модификация  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  относится к кубической ( $a = 11.12$  Å), а высокотемпературная модификация  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  – к орторомбической сингонии ( $a = 7.9168$ ,  $b = 7.8219$ ,  $c = 11.045$  Å, пр. гр.  $Pmn2_1$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 7.072$  г/см<sup>3</sup> [15–19]). Это соединение изоструктурно  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  и  $\beta\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  [17]. Среднее межатомное расстояние  $\text{Ag}-\text{Se}$  в структуре  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  составляет 2.59–2.82 Å.

Соединение  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  имеет кубическую решетку, период которой изменяется ( $a = 5.688-5.696$  Å) в пределах области гомогенности [15, 16, 27]. Согласно [28], это соединение имеет моноклинную структуру с параметрами решетки  $a = 6.5936$ ,  $b = 12.1593$ ,  $c = 6.6084$  Å,  $\beta = 108.056^\circ$ , пр. гр.  $Cc$ .

Исходные соединения  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для применения в нелинейных оптических приборах и фотоэлементах [29–34]. Учитывая перспективность исходных соединений, изучение взаимодействия между ними имеет как научное, так и практическое значение.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи были приготовлены исходные соединения и серия сплавов. Материалами для синтеза  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  служили селен марки “в. ч.”, электрическая медь марки “в. ч.” и серебро чистотой выше 99.999%. Соединения были получены сплавлением элементарных компонентов, которые взвешивали с точностью 0.0001 г. Сплавление проводили в запаянных и откачанных до  $10^{-3}$  мм рт. ст. кварцевых ампулах. Подъем температуры производили медленно с часовыми выдержками при температурах плавления  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (1170, 1017 и 973 К соответственно). После окончания синтеза давали выдержку в течение 2–3 ч при 1060 К для  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , 920 К для  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  и 900 К для  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . Охлаждение проводили в режиме выключенной печи. Для изучения фазового равновесия в системах  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  синтезировано по 11 сплавов различного состава через 5–10 мол. % из полученных исходных соединений сплавлением в запаянных и откачанных ампулах с выдержкой 40–45 мин при температуре на 50–60°C выше температуры плавления. Сплавы закалывали в воде, а затем проводили гомогенизирующий отжиг в течение 250–340 ч при 740 К в случае системы  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и 850 К в случае системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

Сплавы исследовали методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализа, металлографии. ДТА проводили на пирометре Курнакова с применением хромель-алюмелевой термопары. Записывали кривые нагревания и охлаждения для каждого образца. Скорость нагревания составляла 8–10 град/мин, охлаждение проводили в выключенной печи. Точки солидуса фиксировали по началу отклонения дифференциальной записи на кривой нагревания, точки ликвидуса – по началу отклонения дифференциальной записи на кривой охлаждения. По максимальному отклонению дифференциальной записи при нагревании контролировали температуру ликвидуса, найденную по кривым охлаждения, и соответственно по максимальному отклонению при охлаждении – температуру, полученную по кривой нагревания. Навеска образца составляла 2–3 г.

Рентгенфазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре D2 PILSENER фирмы

Брюкер ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, диапазон съемки –  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ ). Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 (оптимальная нагрузка составляла 0.02 кг), а микроструктуру образцов изучали на микроскопе МИМ-7, в качестве травителя использовали разбавленный раствор азотной кислоты. Погрешность измерения тепловых эффектов составляла  $\pm 2^\circ$ , вычисления параметров решетки –  $\pm 0.001 \text{ \AA}$ , измерения микротвердости –  $\pm 0.005 \text{ МПа}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ДТА построили  $T-x$ -диаграммы систем  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (рис. 1, 2). Как видно на рис. 1, разрез  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки составляют 40 мол. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и 910 К. Растворимость на основе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  при эвтектической температуре равна 15 мол. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , а при 300 К – 10 мол. %  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Растворимость на основе селенида серебра практически не обнаружена. Разность ионных и атомных радиусов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Ag}^+$  равна 8.87%, что укладывается в рамки 15%-ного правила Юм-Розери [35]. Несмотря на близость геометрических параметров, взаимная растворимость узкая, что, по видимому, связано с разностью кристаллических структур  $\text{Ag}_2\text{Se}$  (кубическая) и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (моноклинная). Ликвидус разреза состоит из ветвей первичной кристаллизации  $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  и  $\gamma$ -твердых растворов на основе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . Фазовый переход  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se} \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_2\text{Se}$  протекает при 410 К. Аналогичный характер фазообразования наблюдается и в разрезе  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . Как видно из рис. 2, разрез является квазибинарным сечением квазитройной системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Cu}_2\text{Se}$  и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 50 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $T = 780 \text{ К}$ . Взаимная растворимость между компонентами ограниченная: 15 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  на основе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и 5 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  на основе кубического  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Температура фазового перехода  $\alpha\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6 \rightleftharpoons \beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  при увеличении  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  уменьшается, т.е. имеет эвтектоидный характер концентрации.

Для микроскопического исследования с синтезированных сплавов были срезаны плоские образцы, поверхность которых сначала шлифовали, а затем полировали с помощью алмазной пасты. Для выявления характеристики материала с поверхности удаляли полированный слой травлением составом 50%  $\text{HNO}_3$  + 50%  $\text{H}_2\text{O}$ . Микрофотографии поверхностей каждого образца снимали с помощью металлографического микроскопа МИМ-7, работающего на отраженном свете. Микрофотографии поверхностей образцов

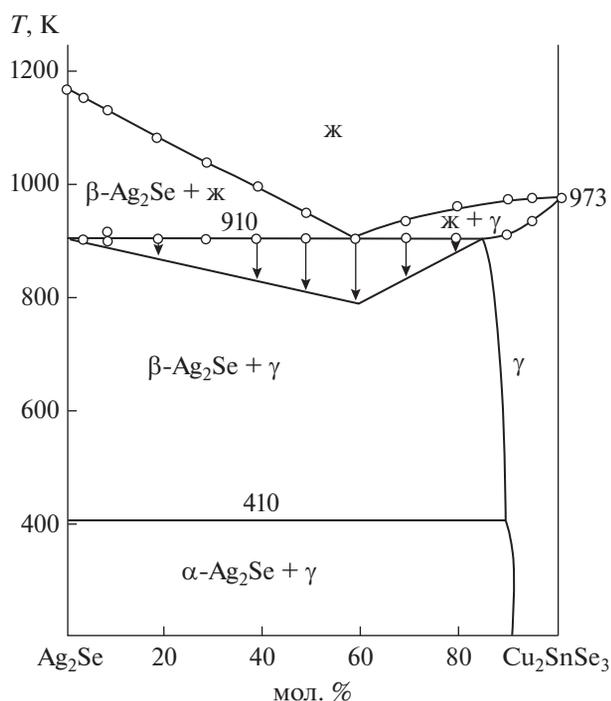


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

$(\text{Cu}_2\text{SnSe}_3)_{1-x}(\text{Ag}_8\text{SnSe}_6)_x$  (рис. 3) показывают, что все полученные сплавы однофазны и характеризуются крупноблочными структурами без каких-либо включений. Структура, размеры и расположение зерен у каждого образца отличаются. Монокристаллы из области твердых растворов  $(\text{Cu}_2\text{SnSe}_3)_{1-x}(\text{Ag}_8\text{SnSe}_6)_x$  ( $x = 0.02$  и  $0.15$ ) были получены направленной кристаллизацией расплава по методу Бриджмена–Стокбаргера. Для этого синтезированные поликристаллические образцы состава  $\text{Cu}_{1.98}\text{Ag}_{0.02}\text{SnSe}_3$  и  $\text{Cu}_{1.85}\text{Ag}_{0.15}\text{SnSe}_3$  помещали в ампулы длиной 12 см с внутренним диаметром 0.5 см. Эвакуированные до давления  $10^{-3}$  мм рт. ст. ампулы с соответствующими составами перемещали внутри вертикальной печи, имеющей две температурные зоны. В верхней зоне ( $T_1$ ) температура поддерживается на 50–60 К выше, а во второй ( $T_2$ ) – на 50–60 К ниже точки плавления соответствующего состава. В верхней ( $T_1$ ) зоне печи образцы в ампуле находятся в расплавленном состоянии. Когда острый кончик ампулы переходит точку температуры плавления, в зоне с меньшей температурой ( $T_2$ ) образуются зародыши кристаллов  $\text{Cu}_{1.98}\text{Ag}_{0.02}\text{SnSe}_3$  и  $\text{Cu}_{1.85}\text{Ag}_{0.15}\text{SnSe}_3$ . Перемещение ампулы со скоростью 0.2–0.3 см/ч оказалось подходящим для выращивания образцов, образовавшихся зародышей указанных образцов. На рис. 4 показаны полученные таким способом монокристаллы  $\text{Cu}_{1.98}\text{Ag}_{0.02}\text{SnSe}_3$  и  $\text{Cu}_{1.85}\text{Ag}_{0.15}\text{SnSe}_3$ , пригодные для рентгеноструктурных и физических исследований. Образование в системе  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-$

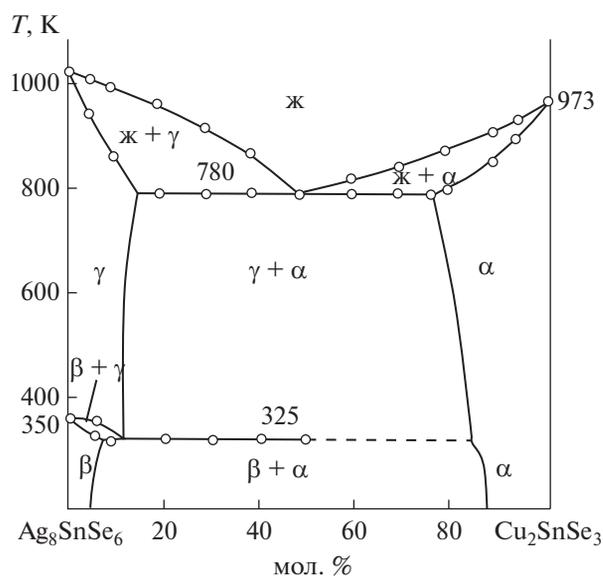


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  ограниченной области растворимости подтверждено и данными РФА (рис. 5). Установлено, что дифракционные картины сплавов, содержащих  $\leq 15$  мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , качественно идентичны дифрактограмме  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , т.е. они являются твердыми растворами замещения на основе этого соединения ( $\alpha$ -фаза), а дифрактограммы сплавов с содержанием  $\leq 5$  мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  аналогичны дифрактограммам чистого  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  ( $\beta$ -фаза). Порошковые рентгенограммы сплавов состава 5–85 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  состоят из совокупности линий  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, что находится в соответствии с фазовой диаграммой (рис. 2). Рентгенограммы  $\alpha$ -фазы индиферированы в моноклинной сингонии (табл. 1). В пределах области гомогенности  $\alpha$ -фаз концентрационные зависимости параметров их кристаллических решеток практически линейны.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Границы твердых растворов, образующихся в квазибинарных разрезах  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , уточняли с помощью температурно-концентрационной зависимости свободной энергии Гиббса. Из литературного анализа следует, что соединения  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  существенно отличаются по составу, структуре и параметрам кристаллической решетки. Поэтому в уравнении Гиббса–Гельмгольца использовали асимметричный вариант модели регулярных твердых растворов немалекулярных соединений [36–39]. В частности, уравнения Гиббса–Гельмгольца для

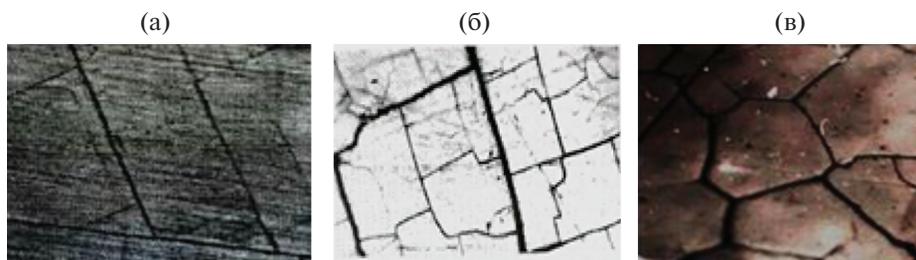


Рис. 3. Микроструктуры  $\text{Cu}_{1.95}\text{Ag}_{0.05}\text{SnSe}_3$  (а),  $\text{Cu}_{1.85}\text{Ag}_{0.15}\text{SnSe}_3$  (б) и  $\text{Ag}_{7.6}\text{Cu}_{0.4}\text{SnSe}_6$  (в) ( $\times 360$ ).



Рис. 4. Микроснимки монокристаллов  $\text{Cu}_{1.98}\text{Ag}_{0.02}\text{SnSe}_3$  (а) и  $\text{Cu}_{1.85}\text{Ag}_{0.15}\text{SnSe}_3$  (б), выращенных направленной кристаллизацией расплава.

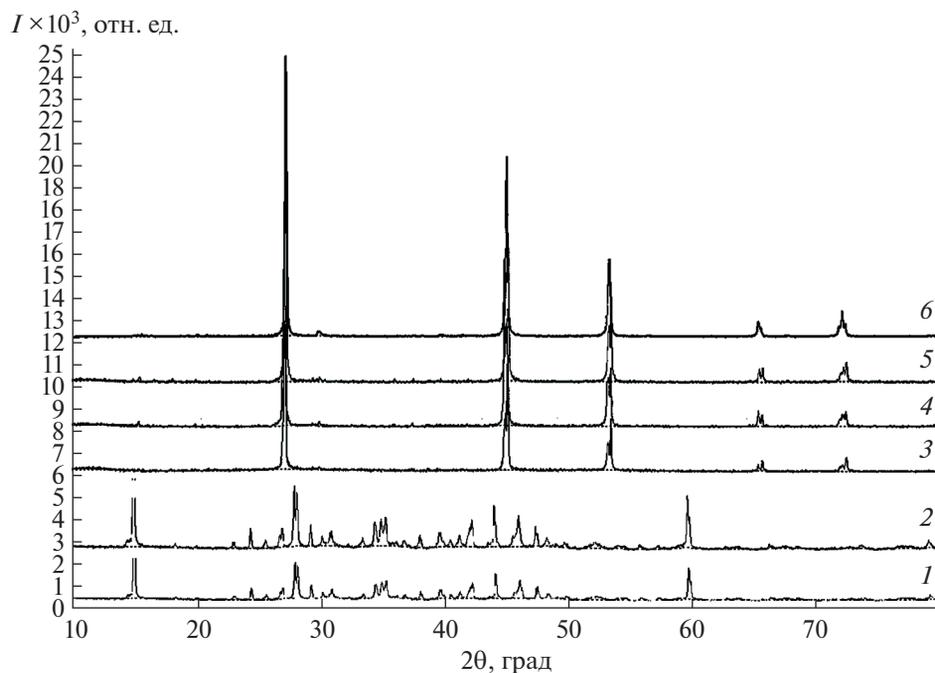


Рис. 5. Дифрактограммы сплавов системы  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ : 1 –  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ ; 2 – 5 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ; 3 – 85 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ; 4 – 90%  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ; 5 – 95 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ; 6 –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ .

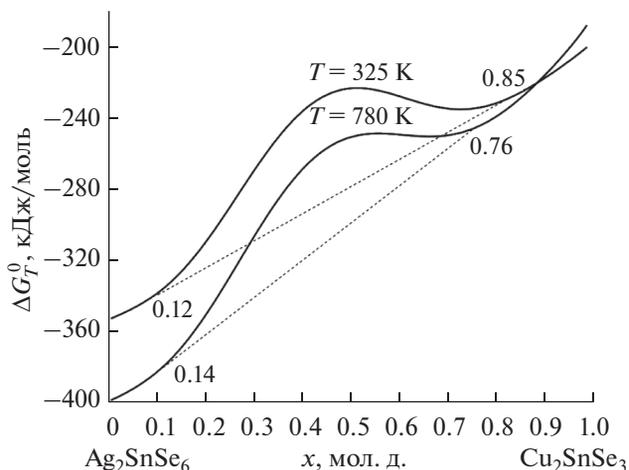


Рис. 6. Зависимости свободной энергии образования твердых растворов от температуры и состава (уравнение (3)).

твердых растворов  $(1-x)\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - x\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $(1-x)\text{Ag}_2\text{Se} - x\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  имеют вид:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 = & (1-x) \left[ \Delta H_{298}^0 (\text{Ag}_8\text{SnSe}_6) - \right. \\ & \left. - T \Delta S_{298}^0 (\text{Ag}_8\text{SnSe}_6) \right] + \\ & + x \left[ \Delta H_{298}^0 (\text{Cu}_2\text{SnSe}_3) - T \Delta S_{298}^0 (\text{Cu}_2\text{SnSe}_3) \right] + (1) \\ & + (a + bT)x^m(1-x)^n + \\ & + RT \left[ (1-x) \ln f_1(x) + x \ln f_2(x) \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 = & (1-x) \left[ \Delta H_{298}^0 (\text{Ag}_2\text{Se}) - T \Delta S_{298}^0 (\text{Ag}_2\text{Se}) \right] + \\ & + x \left[ \Delta H_{298}^0 (\text{Cu}_2\text{SnSe}_3) - T \Delta S_{298}^0 (\text{Cu}_2\text{SnSe}_3) \right] + (2) \\ & + (a + bT)x^m(1-x)^n + \\ & + RT \left[ (1-x) \ln f_1(x) + x \ln f_2(x) \right]. \end{aligned}$$

В уравнениях (1) и (2)  $x$  – мольная доля  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  в твердых растворах  $(1-x)\text{Ag}_8\text{SnSe}_6 - x\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $(1-x)\text{Ag}_2\text{Se} - x\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ;  $R = 8.314$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>;

$\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  – стандартные энтальпии и энтропии образования соединений. Их значения взяты из работ [40, 41];  $\Delta H_{298}^0 (\text{Ag}_8\text{SnSe}_6) = -207.6$  кДж моль<sup>-1</sup>,  $\Delta H_{298}^0 (\text{Cu}_2\text{SnSe}_3) = -320.4$  кДж моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S_{298}^0 (\text{Ag}_8\text{SnSe}_6) = -31.33$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>,  $\Delta S_{298}^0 (\text{Cu}_2\text{SnSe}_3) = 100.35$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>;  $ax_m(1-x)^n$  представляет энтальпии смешения твердых растворов в рамках асимметричного варианта модели регулярных растворов. Для нахождения постоянных значений в этой формуле применяли многоцелевой генетический алгоритм [42]. Для осуществления процесса итерации использовали следующие условия в совокупности с экспериментальными данными ДТА:

$$x = 0-1; \quad a > 0; \quad b > 0; \quad m > n > 1; \\ 325 \text{ K} < T < 780 \text{ K} \text{ и } 410 \text{ K} < T < 910 \text{ K}.$$

Последние слагаемые в уравнениях (1) и (2) представляют конфигурационную энтропию смешения  $((2)T\Delta S)$  твердых растворов с учетом немолькулярной природы соединений  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Функции  $f_1(x)$  включают в качестве постоянных стехиометрические коэффициенты разноименных атомов в молекулах соединений [43].

В частности, уравнение (1) после выставления термодинамических величин и параметров модели регулярных растворов имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 (\text{кДж/моль}) = & x(-207.6 + 0.03133T) + \\ & + (1-x)(-320.4 - 0.10035T) + 8.314T/1000 \times (3) \\ & \times (1-x)(8 \ln(1-x) + 2x \ln(x)) + 31000x^4(1-x)^5. \end{aligned}$$

Зависимости свободной энергии смешения твердых растворов от состава для температур 325

Таблица 1. Кристаллографические данные твердых растворов  $(\text{Cu}_2\text{SnSe}_3)_{1-x}(\text{Ag}_8\text{SnSe}_6)_x$ , сингония моноклинная,  $Z = 4$ , пр. гр.  $Cc$

Состав	Параметр решетки, Å			β, град
	a	b	c	
$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$	6.968	12.051	6.945	109.20
$\text{Cu}_{1.98}\text{Ag}_{0.02}\text{SnSe}_3$	6.969	12.056	6.948	109.21
$\text{Cu}_{1.97}\text{Ag}_{0.03}\text{SnSe}_3$	6.970	12.058	6.951	109.23
$\text{Cu}_{1.95}\text{Ag}_{0.05}\text{SnSe}_3$	6.972	12.062	6.954	109.23
$\text{Cu}_{1.92}\text{Ag}_{0.08}\text{SnSe}_3$	6.974	12.065	6.957	109.25
$\text{Cu}_{1.90}\text{Ag}_{0.10}\text{SnSe}_3$	6.978	12.072	6.960	109.27
$\text{Cu}_{1.85}\text{Ag}_{0.15}\text{SnSe}_3$	6.985	12.078	6.968	109.30

и 780 К для твердых растворов  $(1-x)\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-x\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  представлены на рис. 6, из которого следует, что в средних областях концентрации твердые растворы неустойчивы и распадаются на две фазы. Границы гомогенности определены по положению общей касательной на рис. 6 исходя из равенства химического потенциала компонента в гетерогенной смеси твердых растворов двух разных модификаций (рис. 1 и 2). Расчеты выполнены и визуализированы с помощью программы OriginLab2019 и [www.matematika.ru](http://www.matematika.ru).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые построены  $T-x$ -фазовые диаграммы квазибинарных разрезов  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  квазитройной системы  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Cu}_2\text{Se}$ . Установлено, что диаграммы их состояния относятся к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью на основе компонентов. Определены температурно-концентрационные зависимости свободной энергии Гиббса сплавов, что позволило уточнить границы твердых растворов  $(1-x)\text{Ag}_8\text{SnSe}_6-x\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ : 15 мол. %  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  на основе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и 12 мол. %  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  на основе орторомбического  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ .

Построенные фазовые диаграммы использованы для выбора состава растворов-расплавов при выращивании монокристаллов  $\alpha$ - (твердый раствор на основе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ) и  $\beta$ -фаз (твердый раствор на основе  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ ) заданного состава методом направленной кристаллизации.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иоффе А.Ф.* Физика полупроводников. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1957.
2. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др.* Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
3. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ / Под ред. Новоселовой Л.В., Лазарева В.Б. М.: Наука, 1979. 339 с.
4. *Балапаков М.Х., Якишибаев Р.А., Мухаммедьянов У.Х.* // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 4. С. 604.
5. *Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т.* Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ, 1993. 342 с.
6. *Shimato E., Okasaki N.* // J. Phys. Condens. Mater. 1993. V. 5. № 21. P. 3405.
7. *Баккулова Н.Н.* Кристаллическая структура, динамика решетки и ионный перенос в суперионных проводниках халькогенидов меди и серебра Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук. Уфа, 2005. 46 с.
8. *Tveryanovich Y.S., Razumtcev A.A., Fazletohinov T.R. et al.* // Thin Solid Films. 2018. V. 666. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.09.036>
9. *Qi Cao, Yi-Feng Cheng, Han Bi et al.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3(40). P. 20091. <https://doi.org/10.1039/C5TA049780>
10. *Prathiba P.J., Mohanraj K.H., Siva Kumar G.* // Trans. Nonferrous Met. Soc. 2015. V. 25. № 7. P. 2241.
11. *Okereke N.A., Ekounobi A.I.* // J. Optoelectron Biomed Mater. 2011. № 3. P. 51.
12. *Yusibov Yu.A., Alverdiev I.Dzh., Mashadiyeva L.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 162. <https://doi.org/10.1134/S0036023618120227>
13. *Kreutzbruck M., Mowitz B., Gruhl F.* // J. Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. № 4. P. 813.
14. *Chougale U.M., Han S.H., Rath M.C. et al.* // Mater. Phys. Mechanics. 2013. V. 17. № 1. P. 47.
15. *Olekseyuk I.D., Ostapyuk T.A., Yuhimuk T.V.* // Науковий вісник Волинського національного університету імені Лесі Українки. Розділ І. Неорганічна хімія. 2009. Т. 29. № 1. С. 35.
16. *Delgado G.E., Mora A.J., Marcano G. et al.* // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38. № 4. P. 1949. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017>
17. *Gulay L.D., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V.* // J. Alloys. Compd. 2002. V. 339. № 1. P. 113. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01970-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01970-3)
18. *Rzaguliev V.A., Kerimli O.Sh., Mamedov Sh.G.* // Proc. XXI Intern. Conf. St. Petersburg, 2019. P. 20.
19. *Рзагулиев В.А., Керимли О.Ш., Аждарова Д.С. и др.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21. № 4. С. 544. <https://doi.org/10/17308/komf.2019.21/2365>
20. *Ракитин В.В.* Физико-химический механизм синтеза и элементарные реакции с участием фотогенерированных носителей тока в кестеритах  $\text{Cu}-\text{Zn}-\text{Sn}-\text{S}(\text{Se})$ . Дис. ... канд. хим. наук. М., 2016. 133 с.
21. *Zmiy O.F., Gulay L.D., Klimovich O.S.* // Chem. Met. Alloys. 2008. № 1. P. 115. [www.Chemicaljournal.org](http://www.Chemicaljournal.org).
22. *Klymovch O.S.* // Chem. Met. Alloys. 2008. № 1. P. 288.
23. *Yu J., Yun H.* // Acta Crystallogr. E. 2011. V. 67. № 1. P. 145.
24. *Liu H.* // Nature Materials. 2012. V. 11. № 2. P. 422.
25. *Constantinesch L.W.* // Tin Solid Films. 1983. V. 28. № 1. P. 73.
26. *Асадов Ю.Г., Алиев Ю.И., Бабаев А.Г.* // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2015. Т. 46. № 3. С. 812.
27. *Sharma B.B., Ayyar R., Shing H.* // Phys. Status Solidi A. 1977. V. 40. № 3. P. 691.
28. *Marcano G., Chalbaud L.M., Rincon C. et al.* // Mater. Lett. 2002. V. 53. № 1. P. 151.
29. *Avellaneda D., Nair M.T., Nair P.K.* // J. Thermochem. Soc. 2010. V. 158. № 6. P. 346.
30. *Gurieva G., Levchenko S., Schorr S. et al.* // Thin Solid Films. 2013. V. 535. № 2. P. 384.
31. *Kim K.M., Tampo H., Shibata H.* // Thin Solid Films. 2013. V. 536. № 1. P. 11.

32. *Алферов Ж.И.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 7. С. 587.
33. *Мейтин М.* // Электроника: Наука, технология. Бизнес. 2000. № 6. С. 40.
34. *Алферов Ж.И., Андреев М., Румянцев В.Д.* // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 8. С. 937.
35. *Юм Розери.* Введение в физическое металловедение. М.: Металлургия, 1965. 275 с.
36. *Gurbanov G.R., Mamedov Sh.G., Adygezalova M.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 12. P. 1638. <https://doi.org/10.1134/S0036023617120099>
37. *Mammadov Sh.H., Mammadov A.N., Kurbanova R.C.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 217. <https://doi.org/10.1134/S003602362001012X>
38. *Mamedov A.N., Tagiev E.R., Babanly M.B.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 6. P. 543. <https://doi.org/10.1134/S002016851606008X>
39. *Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Mamedov A.N.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. № 2. P. 1135. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-6967-7>
40. *Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А.* Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: ЭЛМ, 2011. 306 с.
41. *Moroz M.V., Prokhorenko M.V., Demchenko P.Yu. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 106. P. 228.
42. *Mammadov A.N., Alverdiev I.D., Aliev Z.S. et al.* // Adv. Intell. Syst. Comput. 2020. V. 1095. P. 8. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-35249-3\\_118](https://doi.org/10.1007/978-3-030-35249-3_118)
43. *Мамедов А.Н.* Термодинамика систем с немолькулярными соединениями: расчет и аппроксимация термодинамических функций и фазовых диаграмм. LAMBERT. Academic Publ., 2015.