

Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li—Ti—Bi при 470 К: 1 — LiTiBi; 2 — Li₂TiBi.

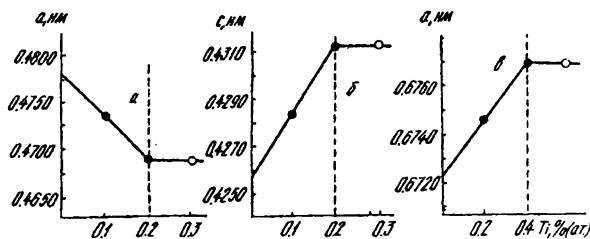


Рис. 2. Зміна параметрів ґратки для твердих розчинів BiLi_{1-x}Ti_x (а, б) і BiLi_{3-x}Ti_x (в): • — однофазний, о — двофазний зразок.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Li—Ti—Bi показано на рис. 1. Ця система характеризується наявністю області незмішуваності Li і Ti, яка простягається в потрійну область до 9 % (ат.) Bi. Було встановлено існування двох тернарних сполук складу LiTiBi та Li₂TiBi.

Сполука Li₂TiBi належить до фаз Гейслера, кристалізується в структурному типі MnCu₂Al (просторова група *Fm3m*, *a* = 0.6663(3) нм). Параметри атомів в структурі Li₂TiBi приведені в табл. 2.

Дифрактограма сполуки LiTiBi була проіндексована в ромбічній сингонії, періоди

Львівський державний університет ім. І. Франка

ґратки для цієї сполуки складають: *a* = 0.9698(6), *b* = 0.8484(5), *c* = 0.7889(4) нм.

В системі Li—Ti—Bi спостерігається розчинність Ti в бінарних інтерметалідах LiBi і Li₃Bi. Ця розчинність складає 10 % (ат.) Ti і відбувається шляхом заміщення атомів Li на Ti. Зміну параметрів ґратки в області існування твердих розчинів BiLi_{1-x}Ti_x (*x* = 0–0.2) та BiLi_{3-x}Ti_x (*x* = 0–0.4) показано на рис. 2.

Порівняння дослідженої системи із раніше вивченими Li—T—X (де T — перехідні метали, X — *p*-елементи) показує, що ця система теж характеризується утворенням невеликої кількості тернарних сполук. Відмінність полягає у наявності твердих розчинів на основі бінарних інтерметалідів. Утворення твердих розчинів, очевидно, зумовлено невеликою різницею між атомними радіусами Li та Ti.

РЕЗЮМЕ. С помощью рентгенофазового анализа построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы Li—Ti—Bi при 470 К. Установлено существование новых тернарных соединений. Интерметаллид Li₂TiBi кристаллизуется в структурном типе MnCu₂Al (пр. гр. *Fm3m*; *a* = 0.6663(3) нм). Кристаллическая структура интерметаллида LiTiBi полностью не определена, установлено, что она принадлежит к ромбической сингонии.

SUMMARY. An isothermal section of phase diagram for the Li—Ti—Bi system at 470 K has been constructed using X-ray phase analysis. The existence of two new ternary compounds has been established. The intermetallide Li₂TiBi crystallizes in the structure type MnCu₂Al (space group *Fm3m*; *a* = 0.6663(3) nm). The crystal structure of the intermetallide LiTiBi has not been determined completely; it has been found to belong to rhombic crystal system.

1. Wiles D. B., Sakthivel A., Young R. A. Program DBW 3.2S for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, Atlanta, Georgia, Institute of Technology. -1998.
2. Ternary Alloys: binary alloys, quaternary alloys; Evaluated constitutional data, phase diagrams, crystal structures and applications of Lithium alloy system / Ed. G. Effenberg, F. Aldmger, O. Bodak, Assoc. Ed. W. Pavlyuk. -VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69469. -Weinheim. -1995. -Vol. 14-15.
3. Massalski T. B. // Amer. Soc. Met. -1986. -1-2.
4. Villars P., Calvert L. D. // Ibid. -1983. -1-3.

Надійшла 25.11.98

УДК 546.87+546.23+546.15

Д. П. Белоцький, С. Г. Дремлюженко, С. М. Куликовська, Г. І. Червенюк, Б. О. Мартинюк ФАЗОВА РІВНОВАГА В СИСТЕМІ Bi—Se—I

Досліджено фазові рівноваги в системі Bi—Se—I. Вивчено розрізи BiI₃—Se, BiSeI—Se та перетини, перпендикулярні сторонам концентраційного трикутника Bi—I та Bi—Se, в області розшарування. Взаємна нерозчинність компонентів

© Д. П. Белоцький, С. Г. Дремлюженко, С. М. Куликовська, Г. І. Червенюк, Б. О. Мартинюк, 2000

системи спостерігається в рідкому стані та займає площу з боку $\text{Bi}-\text{I}$ до 10 % (мол.) селену, а з боку $\text{Bi}-\text{S}$ — до 8 % (мол.) йоду. Всі досліджувані перетини системи є політермічними, окрім BiI_3-Se , $\text{BiSeI}-\text{Se}$, $\text{Bi}-\text{BiSeI}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{BiI}_3$. Дослідження проводили на основі фізико-хімічного аналізу (ФХА), диференціально-термічним, мікроструктурним, рентгенофазовим методами та вимірами мікротвердості. Побудовано залежності $T = f(x)$ розрізів даної системи.

У бінарних системах $\text{Bi}-\text{I}$ та $\text{Bi}-\text{Se}$, котрі є сторонами концентраційного трикутника $\text{Bi}-\text{Se}-\text{I}$, має місце розшарування в рідкому стані на розрізі $\text{Bi}-\text{I}$ при вмісті йоду від 60 до 5 % (мол.) [1] та на розрізі $\text{Bi}-\text{Se}$ в інтервалі 97.8—72.3 % (мол.) селену [2].

В зв'язку з тим, що останнім часом увага дослідників прикута до складних напівпровідникових систем, доцільно вивчити вплив селену та йоду на величину області розшарування в системі $\text{Bi}-\text{Se}-\text{I}$. Питання розшарування в потрійних системах на даний час вивчені недостатньо, це значною мірою ускладнює проблему отримання матеріалів із заданими властивостями.

Дослідження проводили методами ФХА по розрізах BiI_3-Se , $\text{BiSeI}-\text{Se}$, а також розрізах, котрі перпендикулярні сторонам $\text{Bi}-\text{I}$ та $\text{Bi}-\text{Se}$ для визначення області розшарування. ДТА виконаний згідно з методикою, описаною в [3], МСА знімався на шліфах, отриманих при обробці сплавів абразивами з послідовним зменшенням абразивного зерна. Доводку шліфа проводили на замші полірувальними пастами АСМ 5/3 та АСМ 1/0. Контроль поверхні та візуальне виявлення кількісного фазового складу проводили на металомікроскопі "МІМ-7", а виміри мікротвердості — на мікротвердомірі "ПМТ-3". Якісний РФА був виконаний методом порошка в камерах Дебая-Шеррера на установці "УРС-70".

В якості вихідних матеріалів використовували вісмут $\text{Bi}-0000$, селен "ос. ч.", йод "ч." після трьохкратної сублимації.

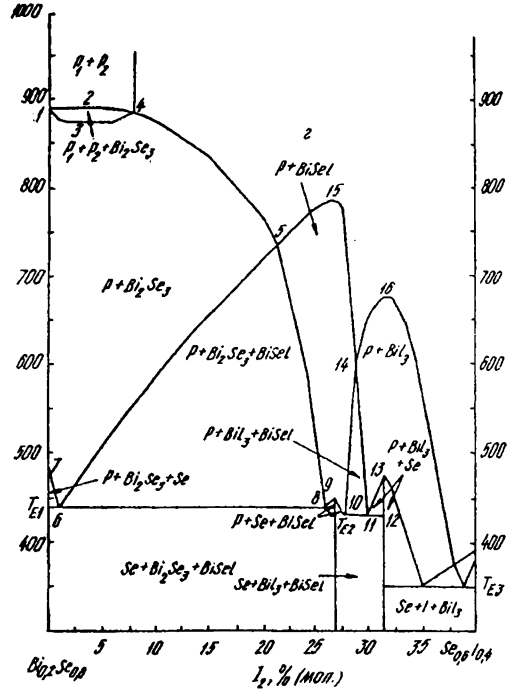
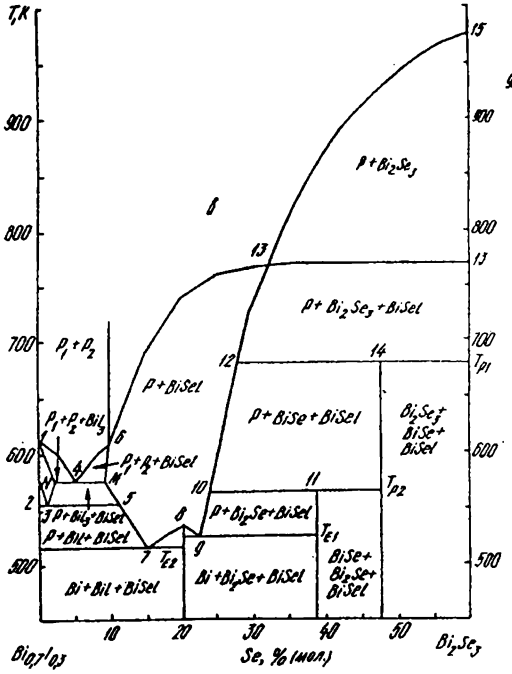
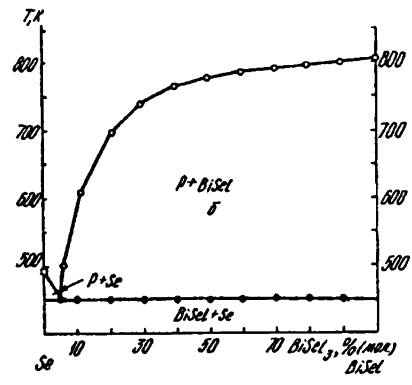
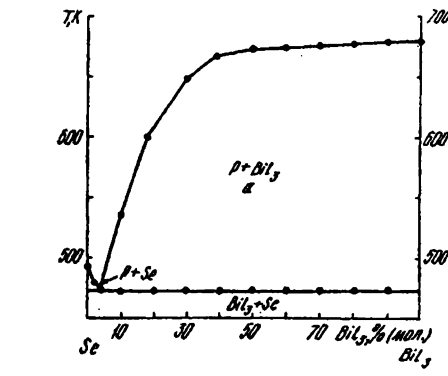
Синтез сплавів розрізів даної системи є досить складна в технологічному відношенні операція через велику пружність парів йоду та селену. Тому завантаження шихти в ампулу проводили в наступному порядку: йод, селен, вісмут. Даний порядок завантаження не порушував стехіометричного складу сплаву (в зв'язку з великою леткістю галогену). Була розроблена методика синтезу для кожної системи та групи однотипних розрізів. Температура плавлення вибиралась з урахуванням температури плавлення найбільш тугоплавкого компоненту (або сполук, котрі утворюються в середині даної системи) вище на 50°. Нагрівання проводили із середньою швидкістю 10 Kch^{-1} . Даний режим синтезу базується на певному досвіді одержання сплавів, до складу яких входить йод, щоб запобігти можливому вибуху

ампули. Витримку в розплаві проводили на протязі 12—24 год, а потім — охолодження з урахуванням особливостей кожного розрізу. Протяжність розшарування у системі визначали за гартуванням у холодній воді від $T = 600 \text{ K}$, при вивченні її ширини з боку $\text{Bi}-\text{I}$ та $T = 850 \text{ K}$ з боку $\text{Bi}-\text{Se}$. Розплав перемішували за допомогою електромагнітного вібратора.

Розріз BiI_3-Se (рисунок, а) відноситься до квазібінарного типу. Діаграма стану побудована за даними ДТА (ефекти охолодження). Основне поле первинної кристалізації належить трийодиду вісмута. Точка неваріантної рівноваги відповідає 96 % (мол.) селену та температурі плавлення 473 K. МСА показав наявність в системі двох фаз — темно-сірої та світло-сірої. Виміри мікротвердості та РФА підтвердили, що темно-сіра фаза є BiI_3 , а світло-сіра — селен.

Розріз $\text{BiSeI}-\text{Se}$ (рисунок, б) по характеру фізико-хімічної взаємодії подібний до попереднього. Крива ліквідусу, починаючи від ординати BiSeI і приблизно до 60 % (мол.) селену змінюється лінійно, а далі наступає різкий спад до евтектичної точки. Основне поле первинної кристалізації зайнято сполукою BiSeI . Евтектична точка відповідає 95 % (мол.) селену та температурі топлення 461 K. МСА, РФА та виміри мікротвердості підтвердили наявність в системі двох фаз BiSeI та Se .

Діаграма стану розрізу $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{Bi}_{0.7}\text{I}_{0.3}$ (рисунок, в), побудована за даними ДТА (ефекти охолодження) та мікроструктурних і рентгенофазових досліджень, являє собою політермічний розріз. Він перетинає поверхні первинної кристалізації Bi_2Se_3 , BiSeI , BiI_3 . Ліквідус розрізу зображений кривими 15—13, 13—6—4 та 4—1. Вказані криві відповідають температурам кристалізації компонентів Bi_2Se_3 , BiSeI та BiI_3 відповідно. Після первинного виділення Bi_2Se_3 нижче лінії 13—13' знаходиться область вторинного виділення $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{BiSeI}$. При температурах T_{P1} та T_{P2} протікає чотирьохфазне перетектичне перетворення $P_{P1} + \text{Bi}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{BiSe} + \text{BiSeI}$ та $P_{P2} + \text{BiSe} \rightarrow \text{Bi}_2\text{Se} + \text{BiSeI}$, а при температурі T_{E1} — чотирьохфазне евтектичне $P_{E1} \rightarrow \text{BiSeI} + \text{Bi}_2\text{Se} + \text{Bi}$. Солідус розрізу складається з двох частин: $T_{P1} - 14$ та $T_{P2} - 11$, відповідаючи температурам T_{P1} та T_{P2} одної евтектичної горизонталі T_{E1} в частковій системі $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{BiSeI} +$



Діаграми стану розрізів BiI_3 —Se (а); BiSeI —Se (б); Bi_2Se_3 — $\text{Bi}_0.7\text{I}_0.3$; (в); $\text{Bi}_0.2\text{Se}_0.8$ — $\text{Se}_0.6\text{I}_0.4$ (г).

$+\text{Bi}$, а в системі $\text{BiSeI} + \text{BiI}_3 + \text{Bi}$ солідусом служить евтектична горизонталь при T_{E2} .

Область розшарування в частковій системі $\text{BiSeI} + \text{BiI}_3 + \text{Bi}$ має значну ширину і її границя перетинає криву вторинного виділення $\text{BiSeI} + \text{BiI}_3$. Відповідно, обмежена розчинність в рідкому стані розповсюджується не тільки на область кристалізації компонента BiI_3 , але й на область кристалізації BiSeI та евтектики $\text{BiSeI} + \text{BiI}_3$. Точки M та N , в яких перетинається крива вторинного виділення $\text{BiSeI} + \text{BiI}_3$ та крива обмеженої розчинності в твердому стані знаходяться при однаковій температурі, тому що даний відрізок

являє собою коноду, яка характеризує рівновагу рідких розплавів P_M та P_N .

При монотектичній температурі T_M проходить чотирьохфазна монотектична реакція $P_1 \rightarrow P_2 + \text{BiSeI} + \text{BiI}_3$. Нижче лінії чотирьохфазного перетворення $5-3$ в рівновазі знаходяться три фази: рідина + $\text{BiSeI} + \text{BiI}$. При евтектичній температурі T_{E2} існує чотирьохфазна рівновага рідина + $\text{BiSeI} + \text{BiI} + \text{Bi}$. Протяжність розшарування в даному розрізі досягає 10% (мол.) селену.

При вивченні розрізів, паралельних попередньому, було встановлено, що обмежена розчинність в рідкому стані максимальна по даному перетину, а в інших відбувається її зменшення.

Розріз $\text{Bi}_{0.2}\text{Se}_{0.8}-\text{Se}_{0.6}\text{I}_{0.4}$ вивчався з метою встановлення границі області розшарування від сторони $\text{Bi}-\text{Se}$ до квазібінарного перетину BiI_3-Se . Діаграма стану (рисунок, з) побудована за даними ДТА (ефекти охолодження) і перетинає чотири поля первинної кристалізації Bi_2Se_3 , BiSeI , BiI_3 та селену. Як показав РФА, максимуми на розрізі відповідають не хімічним сполукам, а перетину даного розрізу з квазібінарними частковими систем.

Ліквідус системи відповідає ламаній лінії 1—2—4—5—15—16. Область первинного виділення сполуки Bi_2Se_3 розділена на дві частини. В межах 1—4 в системі спостерігається розшарування в рідкому стані, яке досягає 8 % (мол.) йоду. Дане явище настає при температурі, яка відповідає кривій 1—2—4. Трьохфазна область, де в рівновазі є дві рідини та кристали Bi_2Se_3 , обмежена кривими 1—2—4 та 1—3—4. Далі по лінії 4—5 проходить виділення Bi_2Se_3 з розплаву.

Первинне виділення BiSeI та BiI_3 з розплаву проходить по лініях 5—15—14 та 14—16. Точки перетину 5 і 14 є температурами вторинної кристалізації евтектик $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{BiSeI}$ та $\text{BiSeI} + \text{BiI}_3$. Між областями первинної кристалізації існують трьохфазні поля, де в рівновазі з рідиною знаходяться кристали $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{BiSeI}$, $\text{BiSeI} + \text{Se}$, $\text{BiSeI} + \text{BiI}_3$, $\text{BiI}_3 + \text{Se}$, обмежені відповідно лініями 7—6, 6—5—8, 8—9—10, 10—14—11 та 11—13. Солідусу відповідають горизонталі T_{E1} , T_{E2} та T_{E3} . У твердому стані трьохфазні поля $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{BiSeI} + \text{Se}$, $\text{BiSeI} + \text{BiI}_3 + \text{Se}$, $\text{Se} + \text{I} + \text{BiI}_3$, розділені бінарними евтектиками $\text{BiSeI} + \text{Se}$ та $\text{BiI}_3 + \text{Se}$. Від перетину BiI_3-Se зліва по лінії досліджуваного розрізу проведені теоретично.

На основі проведених досліджень встановлено, що область розшарування в потрійній системі $\text{Bi}-\text{Se}-\text{I}$ проходить з боку $\text{Bi}-\text{I}$ в глибину концентраційного трикутника до 10 % (мол.) селену.

Чернівецький державний університет

УДК 541.135.2

В. Л. Чумак, И. А. Ренский

РАСЧЕТ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ МНОГОСТУПЕНЧАТОЙ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ

Проведено кондуктометрическое исследование равновесий в растворах несимметричных электролитов в бинарных растворах итерителях. Предложен метод расчета констант ионной ассоциации различных ионных равновесий.

Л. Чумак, И. А. Ренский, 2000

ну, а з боку $\text{Bi}-\text{Se}$ — до 8 % (мол.) йоду. Крім розрізу $\text{Bi}-\text{BiSeI}$ [4], подібно по характеру фізико-хімічної взаємодії відносяться $\text{BiSeI}-\text{Se}$, BiI_3-Se .

Згідно з даними фізико-хімічного аналізу встановлено, що область розшарування в потрійній системі $\text{Bi}-\text{Se}-\text{I}$ проходить з боку $\text{Bi}-\text{I}$ в глибину концентраційного трикутника до 10 % (мол.) селену, а зі сторони $\text{Bi}-\text{Se}$ — до 8 % (мол.) йоду. Крім квазібінарного розрізу $\text{Bi}-\text{BiSeI}$ та $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{BiI}_3$, існує ще два — $\text{BiSeI}-\text{Se}$ та BiI_3-Se , які розбивають дану систему на 5 часткових систем.

РЕЗЮМЕ. Исследованы фазовые равновесия в системе $\text{Bi}-\text{Se}-\text{I}$. Изучены разрезы BiI_3-Se , $\text{BiSeI}-\text{Se}$ и перерезы, перпендикулярные сторонам концентрационного треугольника $\text{Bi}-\text{I}$ та $\text{Bi}-\text{Se}$, в области расслоения. Взаимная нерастворимость компонентов системы наблюдается в жидком состоянии и занимает площадь со стороны $\text{Bi}-\text{I}$ до 10 % (мол.) селена, а со стороны $\text{Bi}-\text{S}$ — до 8 % (мол.) йода. Все исследованные перерезы системы политермические, кроме BiI_3-Se , $\text{BiSeI}-\text{Se}$, $\text{Bi}-\text{BiSeI}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{BiI}_3$. Исследования проводили на основе физико-химического анализа (ФХА), дифференциально-термическим, микроструктурным, рентгенофазовым методами и измерениями микротвердости. Построена зависимость $T = f(x)$ разрезов данной системы.

SUMMARY. According to finding of physical and chemical analysis the limit of non-mixing in liquid state for $\text{Bi}-\text{Se}-\text{I}$ system is formed on $\text{Bi}-\text{I}$ side 10 % (mol.) selenium attain and on $\text{Bi}-\text{Se}$ — 8 % (mol.) iodine. Besides $\text{Bi}-\text{BiSeI}$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_3-\text{BiI}_3$ sections, also there are $\text{BiSeI}-\text{Se}$ and BiI_3-Se sections, which apply to pseudobinary type. These sections divide $\text{Bi}-\text{Se}-\text{I}$ system into five particular systems. Wide fields of mutual inter solubility on the basis of the components in system are not found.

1. Ролстен Р. Йодидные металлы и йодиды металлов. -М.: Металлургия, 1969.
2. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Харитонович К. Ф. // Журн. неорганической химии. -1960. -5, № 8. -С. 2011—2016.
3. Кузьмин Р. И., Журавлев Н. Н., Жданов Г. С. // Там же. -1963. -8, № 8. -С. 1906—1915.
4. Червенок Г. И., Бабюк П. Ф., Белоцкий Д. П., Червенок Т. Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. -1982. -18, № 11. -С. 1827—1829.

Надійшла 27.11.98