

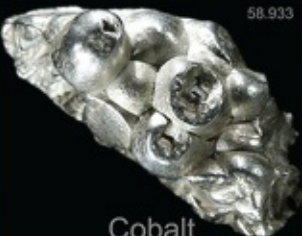





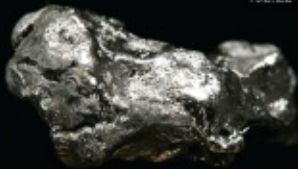
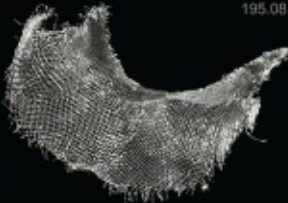

# Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

## Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том  
Vol. 26, № 4  
2024

<p>Co 27 58.933</p>  <p>Cobalt</p>	<p>Ni 28 58.693</p>  <p>Nickel</p>	<p>Cu 29 63.546</p>  <p>Copper</p>
<p>Rh 45 102.91</p>  <p>Rhodium</p>	<p>Pd 46 106.42</p>  <p>Palladium</p>	<p>Ag 47 107.87</p>  <p>Silver</p>
<p>Ir 77 192.22</p>  <p>Iridium</p>	<p>Pt 78 195.08</p>  <p>Platinum</p>	<p>Au 79 196.97</p>  <p>Gold</p>



# Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 26, № 4, 2024

Полнотекстовая версия выпуска на английском языке доступна на сайте: <https://journals.vsu.ru/kcmf>

«Конденсированные среды и межфазные границы» публикует научные статьи на русском и английском языках по актуальным проблемам конденсированного состояния и физико-химическим процессам на границах раздела фаз и в их объеме.

**Миссия журнала** – обеспечить открытый доступ к результатам оригинальных научно-исследовательских (теоретических и экспериментальных) работ на стыке современных областей химии и физики конденсированного состояния, материаловедения и нанотехнологий, химии твердого тела, неорганической химии, физической химии, а также содействовать обмену актуальной научной информацией по следующим **разделам**: атомное, электронное и кластерное строение твердых тел, жидкостей и межфазных границ; фазовые равновесия и процессы дефектообразования; структура и физико-химические свойства межфазных границ; лазерная термоядерная химия и фотостимулированные процессы на поверхности твердых тел; физико-химия тонких пленок и гетероструктур; кинетика и механизм формирования тонкопленочных структур; электрохимические процессы на межфазных границах; химия поверхностных явлений на сорбентах; приборы и новые методы исследований.

**Журнал принимает к публикации:** обзоры, оригинальные статьи, краткие сообщения от ведущих ученых России, зарубежных исследователей, преподавателей, аспирантов, студентов.

## УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский  
государственный университет»

Зарегистрирован Федеральной  
службой по надзору в сфере связи,  
информационных технологий  
и массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации  
ПИ № ФС77-78771 от 20.07. 2020 г.

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным специальностям: 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки); 1.4.4. – Физическая химия (химические науки); 1.4.6. – Электрохимия (химические науки); 1.4.15. – Химия твердого тела (химические науки); 1.3.8. – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

Индексируется и архивируется в:  
РИНЦ, RSCI, Scopus, Chemical Abstract,  
EBSCO, DOAJ, CrossRef

Адрес Редакции и Издателя:  
394018 Воронеж, Университетская пл. 1  
Тел.: +7 (432) 2208445  
<https://journals.vsu.ru/kcmf>  
E-mail: [kcmf@main.vsu.ru](mailto:kcmf@main.vsu.ru)

Дата выхода в свет 26.12.2024

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 25,7

Тираж 50 экз. Заказ 597

Отпечатано с готового  
оригинал-макета в типографии  
Издательского дома ВГУ

394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Цена – свободная

Подписной индекс  
в каталоге «Почта России» ПН134

При перепечатке ссылка  
на «Конденсированные среды  
и межфазные границы» обязательна

Материалы журнала доступны  
по лицензии Creative Commons  
“Attribution” («Атрибуция») 4.0  
Всемирная



© Воронежский государственный  
университет, 2024

## ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

**Семенов Виктор Николаевич**, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

## ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

**Эвелина Павловна Домашевская**, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Полина Волович**, д-р наук, профессор, Научно-исследовательский институт химии (Париж, Франция)

## РЕДКОЛЛЕГИЯ:

**Николай Николаевич Афонин**, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, Воронежский государственный педагогический университет, (Воронеж, Российская Федерация)

**Вера Ивановна Васильева**, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Александр Викторович Введенский**, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Виктор Владимирович Гусаров**, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, (Санкт-Петербург, Российская Федерация)

**Владимир Ефимович Гутерман**, д-р хим. наук, профессор, Южный Федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

**Борис Михайлович Даринский**, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Владимир Павлович Зломанов**, д-р хим. наук, профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

**Валентин Михайлович Иевлев**, д-р физ.-мат. наук, академик РАН, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

**Олег Александрович Козадеров**, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Андрей Игоревич Маршаков**, д-р хим. наук, профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (Москва, Российская Федерация)

**Ирина Яковлевна Миттова**, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Виктор Васильевич Никоненко**, д-р хим. наук, профессор, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация)

**Олег Владимирович Овчинников**, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Сергей Николаевич Салтыков**, д-р хим. наук, доцент, Новолипецкий металлургический комбинат (Липецк, Российская Федерация)

**Владимир Федорович Селемев**, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Павел Владимирович Середин**, д-р физ.-мат. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Евгений Анатольевич Тутов**, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Павел Павлович Федоров**, д-р хим. наук, профессор, Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация)

**Виталий Александрович Хоник**, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Андрей Борисович Ярославцев**, д-р хим. наук, академик РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

## МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

**Бабанлы Магомед Баба**, д-р хим. наук, член-корреспондент НАНА, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан)

**Тициато Беллеце**, д-р наук, Политехнический университет (Анкона, Италия)

**Рахул Марути Мане**, д-р наук, Университет Шиваджи (Колхатур, Индия)

**Нгуен Ань Тьен**, канд. хим. наук, доцент, Педагогический университет (Хошимин, Вьетнам)

**Владимир Васильевич Паньков**, д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь)

**Фриц Шольц**, д-р наук, профессор, Институт биохимии университета Грейсвальд (Грейсвальд, Германия)

**Матиас Виккледер**, д-р наук, профессор, Кёльнский университет, Институт неорганической химии (Кёльн, Германия)

**Владимир Сиваков**, д-р наук, Институт фотонных технологий им. Лейбница, (Йена, Германия)

## ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

**Вера Алексеевна Логачева**, канд. хим. наук, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

## СОДЕРЖАНИЕ

Специальный выпуск журнала

«Конденсированные среды и межфазные границы»: «Физико-химический анализ в материаловедении»

Вступительное слово редактора выпуска  
Магомеда Баба Бабанлы

Вступительное слово главного редактора  
журнала Виктора Николаевича Семенова

## ОБЗОРЫ

Бабанлы М. Б., Машадиева Л. Ф.,  
Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Тагиев Д. Б.,  
Юсубов Ю. А.

Сложные халькогениды на основе меди:  
обзор по фазовым равновесиям и термоди-  
намическим свойствам

Беккер Т. Б., Давыдов А. В., Сагатов Н. Е.

Функциональные бораты и их высокобари-  
ческие полиморфные модификации. Обзор

Васильева И. Г.

Нестехиометрия тугоплавких неорганических  
соединений с летучим компонентом через  
призму оригинальных методов  
физико-химического анализа. Обзор

Завражнов А. Ю., Брежнев Н. Ю., Некрылов И. Н.,  
Косяков А. В., Кострюков В. Ф.

Фазы со слоистыми (AB) и «дефектными»  
( $A_2B_3$ ) структурами в системах AIII–BVI  
Часть 1. Структурное своеобразие и свойства  
объемных образцов и пленок. Обзор

Луцык В. И., Зеленая А. Э., Воробьева В. П.

Фазовые превращения в системах,  
образованных оксидами титана, кремния,  
алюминия, циркония: прогноз  
и моделирование фазовых диаграмм. Обзор

Федоров П. П., Бучинская И. И.

Системы из фторидов натрия и редкозе-  
мельных элементов. Обзор

## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Васильева И. Г., Синякова Е. Ф., Громилов С. А.  
Фазовые превращения тройного сульфида  
железа-меди  $Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_{3.0}$  при варьировании  
температуры: некоторые термодинамические  
и кинетические аспекты

706

577

Зеленина Л. Н., Родионова Т. В., Чусова Т. П.,  
Сартакова А. В., Манаков А. Ю.

Физико-химическое исследование процессов  
дегидратации гидратов  $\beta$ -циклодекстринов

716

Набиев Э. Р., Оруджлу Э. Н., Агазаде А. И.,  
Гасанов А. А., Бабанлы М. Б.

Твердофазные равновесия в системе  
 $GeBi_2Te_4$ - $SnBi_2Te_4$ - $Bi_2Te_3$  при 300 К и характе-  
ристики тетрадимитоподобных слоистых  
твердых растворов

725

579

Омаров Ш. О., Пахомов Н. А.

Влияние длительности старения коагеля  
 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ : особенности фазообразования  
и эволюции адсорбционных свойств

732

620

Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Голенцова А. Н.  
Фазовое субсолидусное разграничение  
системы Ge–P–Sn

745

633

Синякова Е. Ф., Кох К. А.

Поведение основных элементов и примесей  
при направленной кристаллизации расплава  
Fe–Ni–Cu–S–(Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag, Au)

755

Федоров П. П.

Лабильные состояния – основа функциональ-  
ных материалов

772

646

## КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

Гавричев К. С., Гуськов В. Н., Гагарин П. Г.,  
Гуськов А. В.

Оценка термодинамической стабильности  
гексаалюминатов  $REMgAl_{11}O_{19}$  (RE = La, Pr,  
Nd, Sm) со структурой магнетоплюмбита  
в области высоких температур

782

687

Аннотации на английском языке

789



# Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Специальный выпуск журнала «Конденсированные среды и межфазные границы»: «Физико-химический анализ в материаловедении»

### Вступительное слово редактора выпуска Магомеда Баба Бабанлы

#### Уважаемые коллеги!

Нам доставляет большое удовольствие представить вашему вниманию специальный выпуск «Физико-химический анализ в материаловедении» журнала «Конденсированные среды и межфазные границы».

Издание специальных выпусков по важным направлениям научных исследований широко практикуется многими научными журналами и успешно способствует повышению интереса к указанным направлениям и росту наукометрических показателей журналов.

Идея данного спецвыпуска принадлежит главному редактору журнала, уважаемому профессору Семенову Виктору Николаевичу, который в конце 2023 г. любезно предложил мне стать научным редактором спецвыпуска. Я с благодарностью принял это предложение, поскольку, будучи специалистом, работающим в этой области почти полвека, глубоко убежден, что физико-химический анализ по-прежнему является одним из важнейших методологических инструментов при решении многих задач современного материаловедения. В создании и развитии этого метода, в основу которого заложен глубоко диалектический принцип взаимосвязи свойств с составом и параметрами состояния, большую роль сыграли несколько поколений выдающихся русских и советских ученых. И в наше время очень важно продолжение работ в этом направлении.

Мы благодарны всем коллегам, проявившим интерес к спецвыпуску и направившим в редакцию

журнала много интересных работ. Также выражаем нашу признательность уважаемым членам редколлегии и рецензентам за оперативную и высококачественную экспертизу поступивших работ. Особую благодарность выражаем ответственному секретарю журнала Вере Алексеевне Логачевой, а также профессорам Владимиру Павловичу Зломанову, Павлу Павловичу Федорову и Александру Юрьевичу Завражнову за поддержку и помощь на всех этапах работы над спецвыпуском.

Учитывая большое количество статей, успешно прошедших рецензирование, мы пришли к решению о публикации их в двух номерах журнала. Помимо данного номера, в ближайшее время будет опубликован первый номер журнала за 2025 г., куда вошла другая часть отобранных работ. Ряд статей достаточно высокого уровня, не соответствующих тематике спецвыпуска, рекомендованы к публикации в следующих номерах журнала.

Мы надеемся, что данный спецвыпуск внесет свой вклад в развитие исследований, связанных с применением физико-химического анализа в материаловедении, сделает новые достижения в этом очень важном направлении доступными для специалистов, работающих в различных областях химии, физики и материаловедения конденсированных сред. Также надеемся, что предлагаемый спецвыпуск послужит дальнейшему укреплению позиций нашего журнала и повышению его наукометрических данных.

### Вступительное слово главного редактора журнала Виктора Николаевича Семенова

В настоящем специальном выпуске публикуются обзорные труды, посвященные развитию физико-химических основ исследования и создания новых перспективных материалов на основе твердых веществ.

Открывающая спецвыпуск работа наших азербайджанских коллег из научной школы М. Б. Бабанлы посвящена анализу целого ряда систем

$A^I - B^{III, IV, V} - C^{VI}$  и наиболее важных в прикладной перспективе тройных соединений в этих системах. В рамках данной темы критически проанализированы как работы авторов данной азербайджанской научной школы, вышедшие в свет в период с 70-х гг. по настоящее время, так и публикации – преимущественно новейшие – иных авторов из самых разных стран. Основной интерес к иссле-



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



дованиям выбранных систем связан с разнообразными и зачастую выдающимися полупроводниковыми свойствами тройных соединений в этих системах. При получении полной картины по фазовым диаграммам, структурам и свойствам авторы уделяют большое внимание особенностям химии элементов, которые нетривиально проявляются в структурах и свойствах твердых фаз. В частности, сведения по системам  $A^I - B^{III} - C^{VI}$  впервые дополнены подробным исследованием поведения таллия в качестве элемента  $B^{III}$ . Показано, что этот элемент, совместно с Cu и Ag ( $A^I$ ) и халькогенами ( $C^{VI}$ ) может образовывать как структуры, характерные для галлия и индия ( $CuInS_2$ ,  $CuGaSe_2$  и др.), так и давать целые ряды совершенно своеобразных фаз типа  $Tl_2S \cdot nCu_2Ch$ , где  $Ch = S, Se, Te$ , а  $n = 1, 3, 4, 9, \dots$ . Эти фазы образуют структуры, в которых таллию и меди всегда отвечают самые низкие положительные степени окисления ( $Tl^+$ ,  $Cu^+$ ). При этом возможны и другие ряды соединений, в которых часть атомов таллия (либо меди) может иметь более высокую степень окисления.

Пионерская публикация новосибирских авторов (Т. Б. Беккер и др., ИГМ СО РАН, ННИГУ) посвящена исследованию систем с новыми оптическими свойствами. Отличительной чертой этой авторской работы является совместное применение высоких давлений ( $\sim 3$  ГПа) в сочетании с высокой температурой (до  $900^\circ C$ ) как для исследования фазовых диаграмм многокомпонентных боратных систем, так и для препаративных задач. Исследование Т. Б. Беккер и др. примечательно еще и филигранной работой по установлению сложной стехиометрии перспективных боратов. Так, для нового соединения в системе Na, Ba, B // O, F с необычно высокой диэлектрической проницаемостью установлена формула  $NaBa_{12}(BO_3)_7F_4$ , которая полностью коррелирует с расшифрованной структурой этого вещества.

Новизна подходов и методов не является исключением и для важной статьи еще одного новосибирского ученого – И. Г. Васильевой (ИНХ СО РАН). В этой работе апробирован и успешно применен метод высокоскоростного термического анализа (ВТА). Этот метод может использоваться при температурах до  $2500^\circ C$  и давлений до 10 атм, что было показано, в частности, для исследования систем  $Ree - S$  и  $Ree - Sb$  ( $Ree$  – редкоземельный элемент), а также для построения соответствующих фазовых диаграмм с учетом нестехиометрии

этих фаз. В этой же работе в очередной раз показана перспективность и такого авторского метода, как *дифференцирующее растворение* (ДР).

Специфика работы Завражного А. Ю. и его коллег (ВГУ, Воронеж) выделяется, прежде всего, благодаря особому своеобразию структур описываемых соединений. В публикации критически проанализированы и согласованы данные по двум большим группам очень необычных в плане строения и свойств неорганических веществ, обозначаемых как соединения  $A^{III}B^{VI}$  ( $A_1^{III}B_1^{VI}$  и  $A_2^{III}B_3^{VI}$ ). Важнейшая особенность этих соединений (прежде всего,  $A_2^{III}B_3^{VI}$ ) заключается в появлении в них такого рода структурных единиц как *стехиометрические вакансии*, для которых при различных фазовых переходах характерны явления упорядочения-разупорядочения. Как известно, нетривиальные структуры всегда порождают нетривиальные свойства. С учетом этого в статье анализируются перспективы применения как нанослойных покрытий, так и объемных монокристаллов фаз  $A_1^{III}B_1^{VI}$  и  $A_2^{III}B_3^{VI}$ .

Интересны, информативны и хорошо написаны (как трудно сочетать в публикации три этих качества!) основные труды известного специалиста в области фазовых диаграмм П. П. Федорова (ИОФ РАН, Москва). Не стала исключением и статья «Системы из фторидов натрия и редкоземельных элементов. Обзор», написанная в соавторстве с И. И. Бучинской. К особенностям этой работы можно отнести внимание к, казалось бы, не слишком существенным моментам, которые – в действительности – могут чудовищно исказить картину образующихся в конкретной системе твердых фаз и равновесий с их участием. К таким кажущимся мелочам следует отнести и не слишком большие отклонения составов от «идеальной стехиометрии», и рассмотрение ряда фазовых диаграмм (например,  $NaF - TbF_3$ ) как близких бифуркации, и подавление пирогидролита фторидов странными, на первый взгляд, способами (например, при одновременном пиролизе тефлона и бифторида бария).

В завершение хотелось бы также отметить, что каждый из представленных здесь обзоров основан преимущественно на трудах собственных авторских коллективов. Вместе с тем, никак нельзя сказать о том, что эти ученые много лет «варились в собственном соку», поскольку сравнение с лучшими мировыми достижениями в этих публикациях также описывается и анализируется.

*Уважаемые коллеги! Выход в свет данного спецвыпуска совпадает с новогодними праздниками. Пользуясь случаем, от души поздравляем Вас с Новым 2025 годом, желаем всем крепкого здоровья, благополучия, личного счастья и больших творческих успехов в научной деятельности.*

*От имени редакционной коллегии журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» профессор, член-корреспондент Национальной Академии наук Азербайджана Магомед Бабанлы и главный редактор журнала профессор Виктор Николаевич Семенов*



## Обзор

Обзорная статья

УДК 544.31:546.56'22/24

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12367>

## Сложные халькогениды на основе меди: обзор по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам

М. Б. Бабанлы<sup>1,2✉</sup>, Л. Ф. Машадиева<sup>1</sup>, С. З. Имамалиева<sup>1</sup>, Д. М. Бабанлы<sup>1,3</sup>, Д. Б. Тагиев<sup>1</sup>, Ю. А. Юсиров<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии,  
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

<sup>2</sup>Бакинский государственный университет,  
ул. З. Халилова, 23, Баку AZ-1148, Азербайджан

<sup>3</sup>Французско-Азербайджанский Университет (UFAZ),  
ул. Низами, 183, Баку AZ-1010, Азербайджан

<sup>4</sup>Гянджинский государственный университет,  
пр. Г. Алиева, 187, Гянджа AZ-2000, Азербайджан

### Аннотация

Сложные халькогениды на основе меди, благодаря разнообразным физическим и физико-химическим свойствам, экологической безопасности и доступности, относятся к числу важнейших функциональных материалов современной техники и технологии. Разработка новых подобных материалов и улучшение прикладных характеристик известных соединений в значительной степени связана с применением подходов, основанных на принципах физико-химического анализа и, в частности, взаимосвязи «состав-структура-свойство».

В данном обзоре обобщены имеющиеся данные по фазовым равновесиям в тройных системах Cu-Tl(B<sup>IV</sup>, B<sup>V</sup>)-X (B<sup>IV</sup>-Si, Ge, Sn; B<sup>V</sup>-As, Sb, Bi; X-S, Se, Te) и термодинамическим свойствам их промежуточных фаз. Рассмотрены также подобные данные для более сложных систем, образующих твердые растворы различных типов замещения на основе известных тройных халькогенидов меди. Значительная часть представленных комплексов взаимосогласованных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам рассмотренных систем получена нашей группой в течение последних 10-15 лет. Несмотря на то, что эти данные охватывают лишь малую часть вышеуказанных систем, они открывают большие возможности для манипуляции состава и структуры, включая стратегию энтропийной инженерии. Авторы считают исключительно важным дальнейшее развитие фундаментальных исследований по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам сложных халькогенидов меди и широкое использование их результатов при выборе составов сплавов для физических измерений.

**Ключевые слова:** экологические безопасные материалы, сложные халькогениды меди, фазовая диаграмма, твердые растворы, термодинамические свойства

**Источник финансирования:** Работа выполнена при финансовой поддержке Азербайджанского научного Фонда – Грант № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

**Для цитирования:** Бабанлы М. Б., Машадиева Л. Ф., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Тагиев Д. Б., Юсиров Ю. А. Сложные халькогениды на основе меди: обзор по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4), 579–619. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12367>

**For citation:** Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Tagiyev D. B., Yusibov Yu. A. Complex copper-based chalcogenides: a review of phase equilibria and thermodynamic properties. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 579–619. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12367>

✉ Бабанлы Магомед оглы, e-mail: babanlymb@gmail.com

© Бабанлы М. Б., Машадиева Л. Ф., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Тагиев Д. Б., Юсиров Ю. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



## 1. Введение

Благодаря своим разнообразным физическим и физико-химическим свойствам халькогениды металлов применяются или считаются перспективными для применения в различных областях современных высоких технологий в качестве полупроводниковых, термоэлектрических, фотоэлектрических, оптических, магнитных и др. материалов [1–9]. Открытие в начале нашего столетия нового квантового состояния материи – топологического изолятора [10] дало новый импульс исследованиям в области физики, химии и материаловедения халькогенидов. Оказалось, что многие слоистые халькогениды обладают свойствами топологического изолятора [11–17], а некоторые из них сочетают в себе свойства топологического изолятора и магнетика [18–21] и чрезвычайно перспективны для разнообразных применений, включая спинтронiku, устройства квантовой памяти и обработки информации, а также системы безопасности и медицину [13, 14].

В последние десятилетия пристальное внимание исследователей привлекают также халькогениды на основе меди как экологические безопасные и доступные функциональные материалы [5–9, 22–30]. Многие из этих соединений наряду с уникальными электронными свойствами обладают высокой ионной проводимостью и считаются хорошими кандидатами для применения в качестве твердотельных электродов, селективных мембран, датчиков, сенсоров и т. д. Среди интенсивно изучаемых подобных материалов следует особо отметить синтетические аналоги природных халькогенидных минералов меди [31–37]. Эти соединения весьма привлекательны как смешанные ионно-электронные проводники, термоэлектрики, фотовольтаики, фотокатализаторы и оптические материалы.

Кроме того, по данным ряда работ последних лет некоторые халькогениды на основе меди являются перспективными для применения в медицине [22, 38–40]. Следует также отметить, что многие халькогениды меди существуют в природе в виде минералов и представляют большой интерес для геохимии Земли [41, 42].

Анализ данных ряда работ [22, 34–37] по сложным халькогенидам меди показывает возможность значительного улучшения их функциональных свойств манипуляцией структуры и состава, включая концепцию энтропийной инженерии. Последнее подразумевает термодинамическую стабилизацию фаз с благоприят-

ными прикладными характеристиками путем усложнения состава и структурного разупорядочения [35].

Решение важнейших проблем материаловедения особенно в так называемых сплавных системах, к которым относятся халькогениды, в значительной мере связано с применением метода физико-химического анализа [43, 44]. На начальном этапе разработки новых материалов применение этого метода заключается в получении надежных картин фазовых равновесий в соответствующих системах, которые позволяют не только выявить новые соединения или фазы переменного состава, но и установить их характер образования, термическую устойчивость, области первичной кристаллизации и гомогенности, наличие фазовых переходов т. д. [14, 37, 45–47]. Совокупность этих данных лежит в основе разработки методов синтеза и выращивания кристаллов с заданным составом и свойствами.

Применение физико-химического анализа весьма эффективно также для дизайна известных материалов и оптимизации их свойств. Оно основывается на известной взаимосвязи «состав-структура-свойство». Для оптимизации функциональных показателей тех или иных соединений стехиометрического состава важно установление характера физико-химического взаимодействия в сложных системах, включающих такие соединения – структурные или формульные аналоги, так как в них можно ожидать образование твердых растворов различных типов (катионных, анионных и обоих типов одновременно) замещения [14, 37, 48]. Это открывает возможность управления свойствами путем варьирования структуры и состава.

Оптимизация технологических параметров указанных и многих других процессов требует их более глубокого термодинамического анализа, проведения соответствующих термодинамических расчетов. Эффективность таких расчетов непосредственно связана с надежностью и точностью данных по термодинамическим свойствам веществ, участвующих в рассматриваемых процессах [47, 49].

Из вышеизложенного следует важность широкого применения физико-химического анализа для решения проблем материаловедения халькогенидов, в частности, проведения комплексных исследований фазовых равновесий и термодинамических свойств соответствующих систем. Некоторые аспекты подобных комплексных исследований рассмотрены нами в рабо-

тах [47, 50, 51]. Учитывая широкое использование указанного подхода при изучении сложных халькогенидных систем на основе меди, рассмотренных в данном обзоре, отметим лишь, что его суть состоит в использовании метода ЭДС в комплексе экспериментальных методов исследования фазовых равновесий. Метод ЭДС, являясь одним из наиболее точных равновесных методов химической термодинамики, позволяет органически сочетать исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств. Указанный подход использован нами с начала 80-х годов прошлого столетия для исследования тройных таллий содержащих халькогенидных систем [51–55], а в последующие годы – также для других систем [50, 56–59].

Целью данного обзора является демонстрация важности применения метода физико-химического анализа и, в частности, развития исследований по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам многокомпонентных халькогенидных систем на основе меди для разработки научных основ получения новых сложных фаз с регулируемым составом, структурой и свойствами.

В трех разделах статьи приводятся результаты исследования фазовых равновесий в тройных и четверных системах, составленных из халькогенидов меди и  $p^1$  -  $p^3$ -элементов. В начале каждого раздела дана общая характеристика, представлены кристаллографические данные наиболее характерных соединений соответствующего класса и приведен краткий обзор их функцио-

нальных свойств. Далее приведены и обсуждены данные по фазовым равновесиям в рассматриваемых тройных и четверных системах, а также фундаментальным термодинамическим характеристикам промежуточных фаз.

## 2. Халькогениды меди-таллия и фазы на их основе

Наиболее характерными халькогенидами меди с  $p^1$ -элементами являются соединения типа халькопирита с общей формулой  $\text{CuV}^{\text{III}}\text{X}_2$  ( $\text{V}^{\text{III}}$ -Al, Ga, In, Tl; X-S, Se, Te) [1, 22]. В то же время таллий с медью образует ряд халькогенидов (см. подраздел 2.1), в которых он находится в более характерной для него степени окисления ( $1+$ ):  $\text{CuTlX}$ ,  $\text{Cu}_3\text{TlX}_2$ ,  $\text{Cu}_9\text{TlX}_5$  и др. На рис. 2.1 представлены кристаллические структуры соединений  $\text{CuTlS}_2$  и  $\text{CuTlS}$ , а в табл. 2.1 – кристаллографические данные халькогенидов меди-таллия.

Кристаллическая структура соединения  $\text{CuTlS}$  установлена в [60] методами порошковой и монокристаллической рентгеновской дифракции. Показано, что оно кристаллизуется в тетрагональной сингонии в структурном типе  $\text{PbFCl}$ . Слои  $\text{Cu}_2\text{S}_2$ , образованные тетраэдрами  $\text{CuS}_4$  с общими ребрами, зажаты между двойными фольгами атомов Tl. Атомы Cu располагаются внутри слоев в центрах тетраэдров, а атомы Tl – в квадратных двумерных сетках и определяют параметр  $a$ . Каждый атом Tl лежит в чаше пирамиды и связан с четырьмя атомами серы в основании.

Халькогениды меди с элементами подгруппы галлия, а также твердые растворы и допиро-

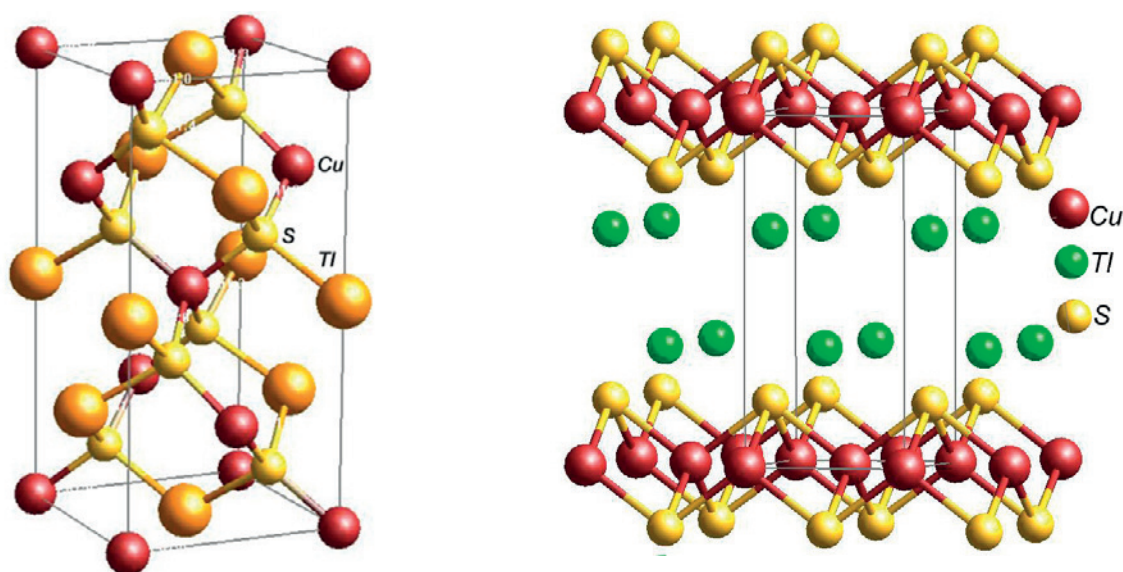


Рис. 2.1. Кристаллические структуры  $\text{CuTlS}_2$  и  $\text{CuTlS}$



**Таблица 2.1.** Кристаллографические параметры халькогенидов меди-таллия

Соединение	Сингония, Пр.гр и параметры решетки, нм	Источник
$\text{CuTlS}_2$	Тетрагональная, $I\bar{4}2d$ , $a = 0.5576$ , $c = 1.1256$	[94]
$\text{CuTlS}$	Тетрагональная, $P4/nmm$ , $a = 0.3922(2)$ , $c = 0.8123(6)$	[60]
	Тетрагональная, $P4/mmm$ , $a = 0.3912$ , $c = 0.8164$	[94]
$\text{Cu}_3\text{TlS}_2$	Моноклинная, $C2/m$ , $a = 1.463$ , $b = 0.3863$ , $c = 0.8298$ , $\beta = 111.72^\circ$	[89]
$\text{Cu}_7\text{TlS}_4$	Тетрагональная, $I4/m$ , $a = 1.01792(18)$ , $c = 0.38567(9)$	[90]
$\text{CuTlSe}_2$	Тетрагональная, $I\bar{4}2d$ , $a = 0.583$ , $c = 1.162$	[100]
$\text{CuTlSe}$	Тетрагональная, $P4/nmm$ , $a = 0.4087(6)$ , $c = 0.8195(19)$	[100]
$\text{Cu}_3\text{TlSe}_2$	Моноклинная, $C2/m$ , $a = 1.52128$ , $b = 0.40115$ , $c = 0.83944$ , $\beta = 111.7^\circ$	[88]
$\text{Cu}_2\text{TlSe}_2$	Тетрагональная, $I4/mmm$ , $a = 0.380$ , $c = 1.377$	[100]
$\text{Cu}_7\text{TlSe}_4$	Тетрагональная, $I4/m$ , $a = 1.04453(18)$ , $c = 0.39735(8)$	[90]
$\text{CuTl}_4\text{Te}_3$	Тетрагональная, $I4/mcm$ , $a = 0.8929(1)$ , $c = 1.2603(1)$	[106]
$\text{Cu}_2\text{TlTe}_2$	Тетрагональная, $I4/mmm$ , $a = 0.4001$ , $c = 1.4208$	[100]
$\text{Cu}_3\text{TlTe}_2$	Тетрагональная, $P4_2/nm$ , $a = 0.8427(4)$ , $c = 1.4492(6)$	[105]

ванные фазы на их основе, являются превосходными материалами [22] для применения в фотоэлектрических [62–70], оптоэлектронных [71–73] и термоэлектрических [70, 75–80] устройствах, а также в качестве люминесцентных материалов [81–83].

Использование этих материалов в качестве поглотителей солнечной энергии связано с тем, что ширина их запрещенной зоны хорошо коррелирует с максимальной плотностью мощности фотонов в спектре солнечного света и при этом демонстрирует долговременную стабильность и устойчивость к радиации [22, 84]. В ряде работ для повышения их эффективности предлагается изменение объемного или поверхностного состава путем сульфидизации [65, 67, 68], регулирования соотношений составляющих атомов, добавление легирующих компонентов [61, 63, 66] и другие стратегии [22]. Отметим, что именно сульфидированием слоев  $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$  достигнута рекордная эффективность (23.35 %) солнечного элемента [85]. Тонкопленочные солнечные элементы на основе  $\text{Cu}(\text{Ga}, \text{In})\text{Se}_2$  считаются перспективными также для получения электроэнергии на космических станциях [86].

Халькогениды меди с  $p^1$ -элементами, имеющие широкий диапазон энергии запрещенной зоны и своеобразные оптические свойства, весьма привлекательны для применения в оптоэлектронных и светоизлучающих устройствах [22, 72, 73]. Авторы [81] сообщают о разработке квантовых точек – светодиодов, демонстрирующих красный цвет с узким пиком излучения путем контроля содержания меди в фазах  $\text{Cu}(\text{GaIn})\text{S}_2$ .

Селениды и теллуриды меди-таллия представляют интерес как термоэлектрические материалы с аномально низкой теплопроводностью [22, 75, 76, 80, 87].

В обзорных работах [22, 66] обсуждены основные причины относительно низкой эффективности фотоэлектрических и термоэлектрических систем на основе халькогенидов меди-галлия (индия, таллия) и пути оптимизации методов получения их нанокристаллов с заданными характеристиками.

### 2.1. Фазовые равновесия в системах $\text{Cu-Tl-X}$

Результаты работ по фазовым равновесиям в указанных системах, выполненных до начала 90-х годов прошлого столетия, обобщены в [91]. Ниже приведены и обсуждены результаты наиболее важных работ указанного периода, а также исследований, выполненных в последующие годы нашей группой.

**Система  $\text{Cu-Tl-S}$ .** Квазибинарный разрез  $\text{Cu}_2\text{S-Tl}_2\text{S}$  этой системы почти одновременно изучен двумя авторскими коллективами [92, 93]. Согласно [92] (рис. 2.2), в системе образуются три тройных соединения:  $\text{Cu}_9\text{TlS}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{TlS}_2$  и  $\text{CuTlS}$ . Первые два плавятся с разложением по перитектическим реакциям при 706 и 693 К, соответственно, а последнее – конгруэнтно при 689 К. На фазовой диаграмме, построенной в [93], нашли отражение два конгруэнтно плавящихся соединения  $\text{CuTlS}$  и  $\text{Cu}_8\text{Tl}_2\text{S}_5$ . Несколько позже в работе [94] приведены кристаллографические данные для соединений  $\text{CuTlS}_2$  и  $\text{CuTlS}$  (табл. 2.1). Фазовая диаграмма, представленная в [92], подтвер-

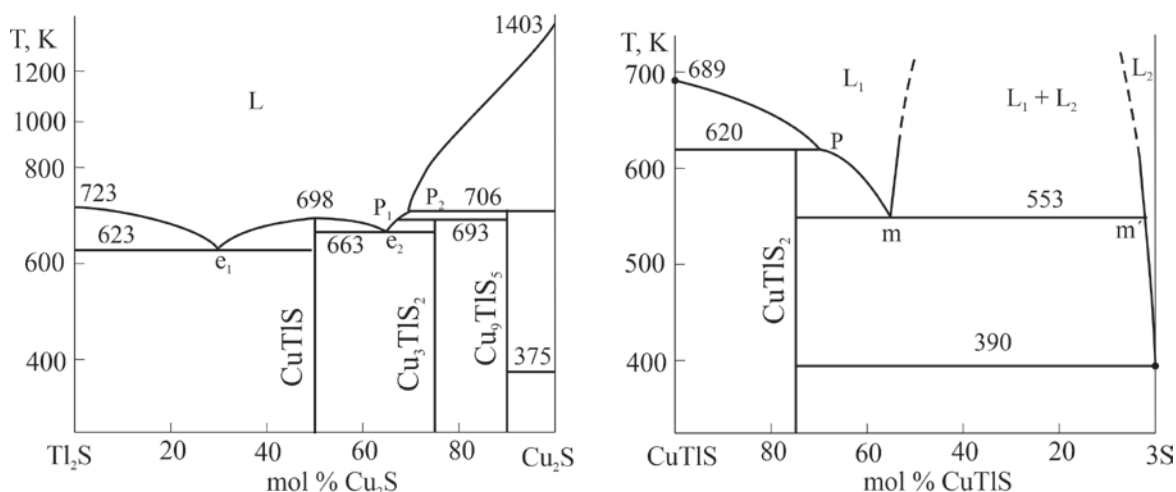


Рис. 2.2. Фазовые диаграммы квазибинарных систем  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Tl}_2\text{S}$  и  $\text{CuTlS}-\text{S}$

ждена авторами [95]. Квазибинарными являются также разрезы  $\text{CuTlS}-\text{S}$  и  $\text{CuTlS}-\text{Tl}$ . Первый характеризуется образованием соединения  $\text{CuTlS}_2$  с инконгруэнтным плавлением при 620 К [96] (рис. 2.2), а второй – наличием широкой области расслаивания и вырожденной эвтектики [97].

В работе [98] представлена полная  $T$ - $x$ -у-диаграмма системы  $\text{Cu}-\text{Tl}-\text{S}$ , включающая диаграмму твердофазных равновесий при 300 К и проекцию поверхности ликвидуса (рис. 2.3). Как видно, система характеризуется наличием четырех тройных соединений практически постоянного состава. Поверхность ликвидуса состоит из 10 полей первичной кристаллизации, включая четыре тройных соединения. Характерной особенностью системы является наличие трех широких областей расслаивания двух жидких фаз и области расслаивания трех жидких фаз.

**Система  $\text{Cu}-\text{Tl}-\text{Se}$ .** Квазибинарный разрез  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{Se}$  (рис. 2.4) этой системы характеризуется образованием тройных соединений  $\text{CuTlSe}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Tl}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{TlSe}_2$ ,  $\text{Cu}_8\text{Tl}_2\text{Se}_5$  и  $\text{Cu}_9\text{TlSe}_5$  [99]. По данным [91] квазибинарными являются также разрезы  $\text{CuTlSe}-\text{TlSe}$ ,  $\text{CuTlSe}-\text{Tl}$  и  $\text{CuTlSe}-\text{Se}$ . Первый образует диаграмму состояния простого эвтектического, второй – монотектического типа, а третий характеризуется образованием инконгруэнтно плавящегося при 550 К тройного соединения  $\text{CuTlSe}_2$  (рис. 2.4)

В литературе имеются сведения о синтезе и кристаллической структуре около десяти селенидов меди с таллием [91, 100]. Однако до настоящего времени полная картина фазовых равновесий в системе  $\text{Cu}-\text{Tl}-\text{Se}$  не получена. На рис. 2.5 представлен фрагмент диаграммы твердофазных равновесий, построенный нами по данным работ [91,

102], а на рис. 2.6 – проекция поверхности ликвидуса подсистемы  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Tl}$ . Она, также как и соответствующая сульфидная, характеризуется наличием широких областей двойного и тройного расслаивания и конгруэнтно триангулируется на три элементарных треугольника.

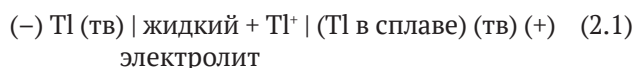
**Система  $\text{Cu}-\text{Tl}-\text{Te}$ .** Фазовые равновесия в этой системе изучены по разрезу  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}_3$  [103, 104]. Показано, что он не квазибинарен в силу инконгруэнтного плавления  $\text{Tl}_2\text{Te}_3$ , но стабилен ниже солидуса и характеризуется образованием тройных соединений  $\text{CuTlTe}_2$  и  $\text{Cu}_3\text{TlTe}_3$  с инконгруэнтным плавлением при 573 и 673 К соответственно. По данным [95, 101] разрез  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}$ , в отличие от аналогичных сульфидной и селенидной систем, является неквазибинарным и нестабильным в субсолидусе. Он характеризуется образованием тройных соединений  $\text{Cu}_9\text{TlTe}_5$  и  $\text{Cu}_3\text{TlTe}_2$  с инконгруэнтным плавлением.

Имеются сведения также о теллуридах меди-таллия с составами  $\text{Cu}_2\text{TlTe}_2$  и  $\text{CuTl}_4\text{Te}_3$  [91, 100, 105, 106] (табл. 2.1).

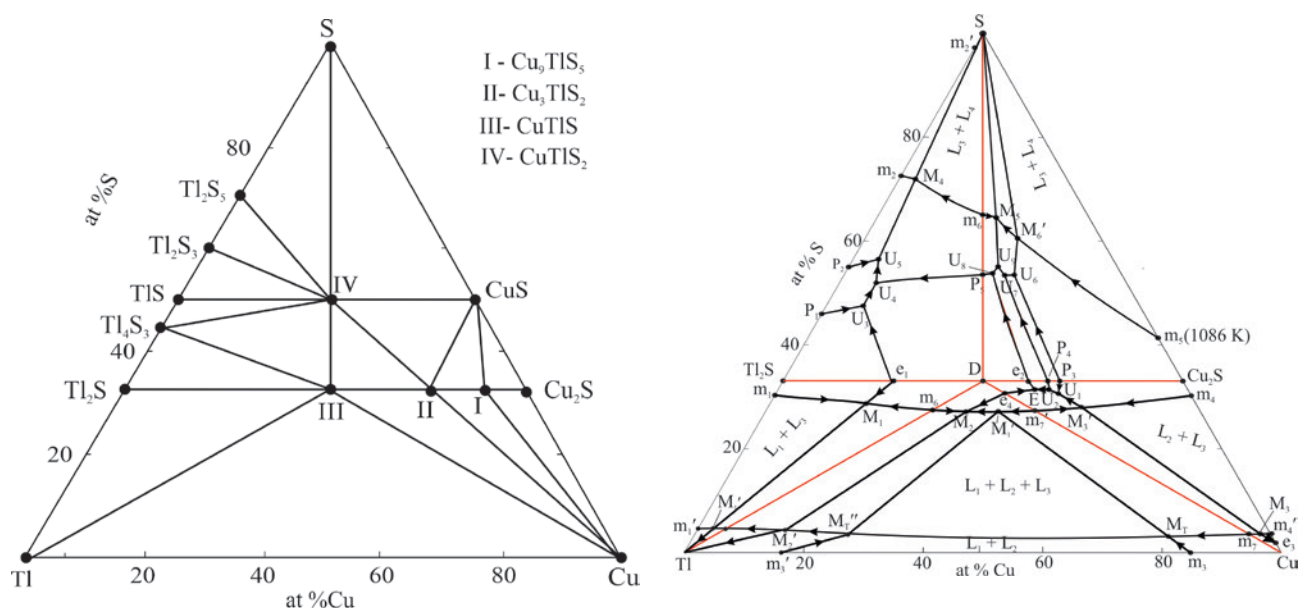
В работах [104, 107] представлен фрагмент диаграммы твердофазных равновесий  $\text{Cu}-\text{Tl}-\text{Te}$  при 300 К (рис. 2.5), на котором нашли отражение все вышеуказанные тройные соединения.

## 2.2. Термодинамические свойства халькогенидов меди-таллия

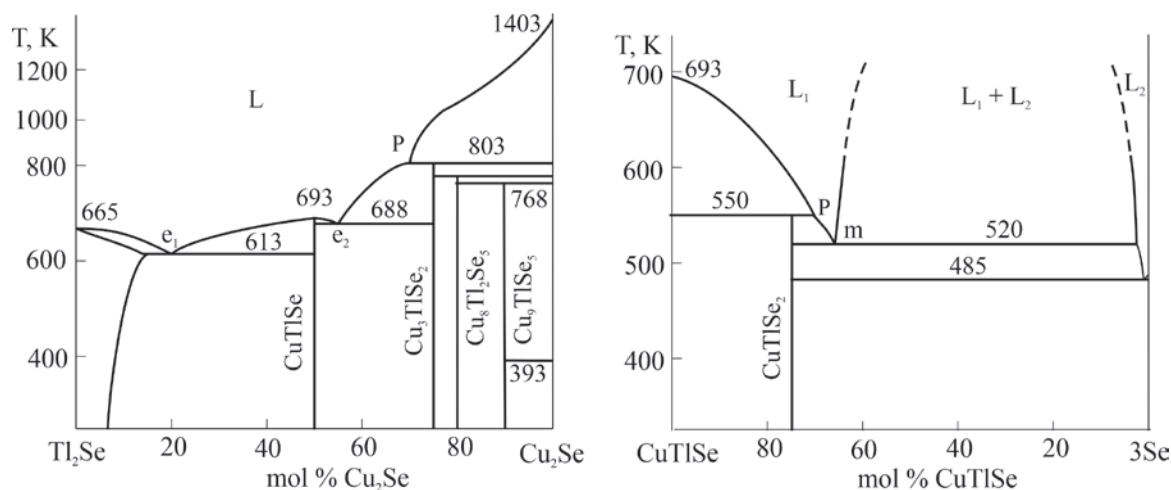
Термодинамические свойства халькогенидов меди-таллия изучены в ряде работ [91, 98, 101, 104, 107-109] методом электродвижущих сил (ЭДС). В них измерены ЭДС концентрационных цепей двух типов:



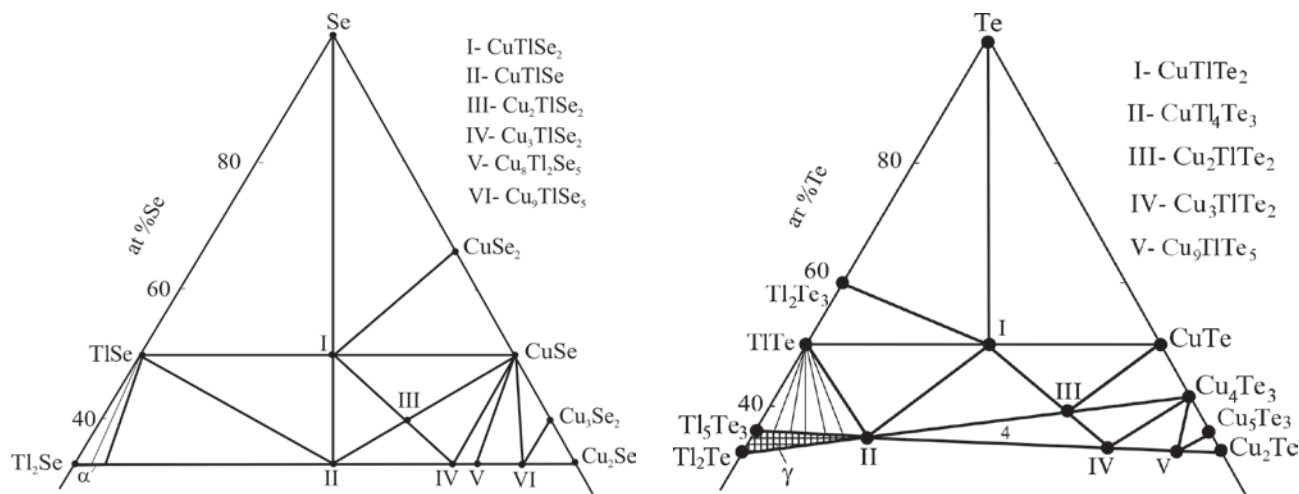




**Рис. 2.3.** Диаграмма твердофазных равновесий при 300 К и проекция поверхности ликвидуса системы Cu-Tl-S. Красные линии – квазибинарные разрезы



**Рис. 2.4.** Фазовые диаграммы квазибинарных систем  $\text{Cu}_2\text{Se-Tl}_2\text{Se}$  и  $\text{CuTlSe-Se}$



**Рис. 2.5.** Фрагменты диаграмм твердофазных равновесий систем  $\text{Cu-Tl-Se}$  и  $\text{Cu-Tl-Te}$  при 300 К

(–) Cu (тв) | Cu<sub>4</sub>RbCl<sub>3</sub>I<sub>2</sub> (тв) | (Cu в сплаве) (тв) (+) (2.2)

в широком интервале температур, начиная от комнатной. Методики составления цепей типов (2.1) и (2.2), проведения экспериментов и обработки их результатов подробно описаны в [51, 109, 110]. Следует отметить, что различные модификации метода ЭДС с жидким [61–59, 109–115] и твердым электролитом [50, 51, 113, 116–120] успешно применяются для исследования термодинамических свойств и фазовых равновесий разнообразных неорганических систем.

В работах [98, 107, 109] представлены результаты термодинамического исследования халькогенидов меди-таллия измерением ЭДС концентрационных цепей типа (2.1). Позже, в [101, 104, 108] термодинамическое исследование указанных систем проведено измерением ЭДС концентрационных цепей типа (2.2) относительно медного электрода. Следует отметить, что термодинамические данные, полученные в вышеуказан-

ных двух сериях работ, являются независимыми: в них использованы результаты измерений ЭДС концентрационных цепей различных типов, на основании их данных вычислены парциальные термодинамические функции разных компонентов (таллия или меди) исследуемых систем, которые характеризуют совершенно различные потенциалобразующие реакции.

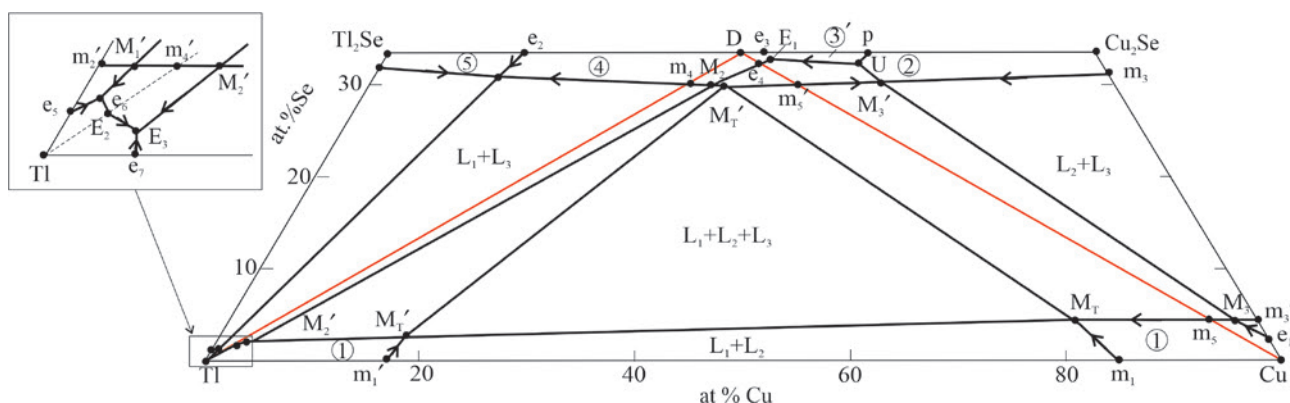
Полученные две серии значений стандартных интегральных термодинамических функций халькогенидов меди-таллия приведены в табл. 2.2.

Из табл. 2.2 видно, что значения стандартных термодинамических функций образования тройных соединений, полученные двумя модификациями метода ЭДС, в основном, удовлетворительно согласуются между собой. Это подтверждает как обратимость концентрационных цепей типов (2.1) и (2.2), так и надежность использованных при расчетах термодинамических данных для бинарных халькогенидов меди и таллия.

**Таблица 2.2.** Стандартные интегральные термодинамические функции халькогенидов меди - таллия

Соединение	$-\Delta_f G^0$ (298 K)	$-\Delta_f H^0$ (298 K)	$S_{298}^0$ Дж/(моль·K)	Источник
	кДж/моль			
CuTlS <sub>2</sub>	91.5±0.5	98.6±4.0	172.7±2.8	[51, 98]
	94.3±0.7	93.6±1.4		[108]
CuTlS	84.1±1.5	82.1±4.9	132.4±6.2	[51, 98]
	90.3±0.7	88.3±2.1		[108]
Cu <sub>3</sub> TlS <sub>2</sub>	152.7±1.8	145.8±12.3	251.8±5.8	[51, 98]
	163.8±2.6	159.2±9.8		[108]
Cu <sub>9</sub> TlS <sub>5</sub>	354.6±4.5	339.7±30.8	529.0±19.0	[51, 98]
	373.8±3.9	371.8±21.4		[108]
CuTlSe <sub>2</sub>	96.3±0.2	97.9±1.0	176.1±5.1	[101]
	96.5±0.6	97.2±1.3		[51]
CuTlSe	84.5±0.2	81.4±0.9	149.9±2.8	[101]
	84.2±1.3	80.5±3.9		[51]
Cu <sub>2</sub> TlSe <sub>2</sub>	119.1±0.3	118.6±1.5	216.2±6.8	[101]
Cu <sub>3</sub> TlSe <sub>2</sub>	150.8±3.7	150.7±9.8		[51]
Cu <sub>9</sub> TlSe <sub>5</sub>	333.6±10.1	350.5±28.6		[51]
CuTlTe <sub>2</sub>	75.1±0.4	72.6±1.3	208±4	[104]
Cu <sub>2</sub> TlTe <sub>2</sub>	99.2±0.5	94.3±2.1	249±6	[104]
	94.8±0.9	92±7	237±3	[107]
Cu <sub>3</sub> TlTe <sub>2</sub>	122.0±0.6	115.2±2.7	288±8	[104]
	117.1±1.2	117±5	263±4	[107]
Cu <sub>9</sub> TlTe <sub>5</sub>	264.3±2.6	253.8±9.8	637±15	[104]
	244.0±2.4	2431±14	621±7	[107]
CuTl <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>	201.4±1.4	203.8±2.6	433±9	[104]





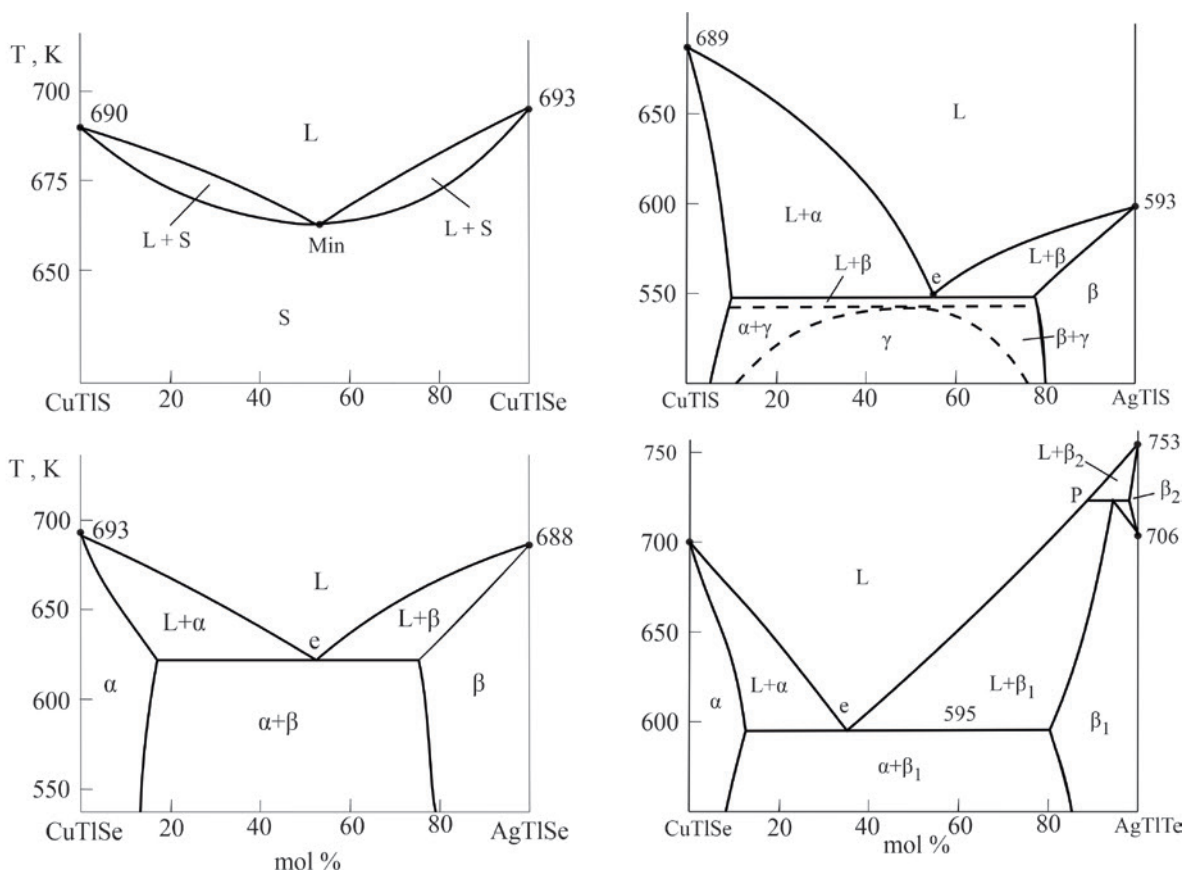
**Рис. 2.6.** Проекция поверхности ликвидуса подсистемы Cu-Cu<sub>2</sub>Se-Tl<sub>2</sub>Se-Tl. Красные линии – квазибинарные разрезы

### 2.3. Сложные системы на основе соединений CuTlX

В работах [121–124] приведены результаты исследования фазовых равновесий в квазибинарных системах, составленных из соединений CuTlX и их серебросодержащих аналогов, а также во взаимной AgTlS+CuTlSe  $\leftrightarrow$  AgTlSe+CuTlS и квазитройной CuTlS-CuTlSe-AgTlTe системах. Показано, что система CuTlS-CuTlSe характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов [121],

а системы типа CuTlX-AgTlX [122–124] – ограниченной взаимной растворимостью компонентов и эвтектическим равновесием (рис. 2.7).

В системе CuTlS-AgTlS выявлена новая фаза переменного состава с широкой областью гомогенности [122]. По данным [123, 124] в вышеуказанных взаимной и квазитройной системах существуют широкие поля гомогенности твердых растворов с одновременными Cu  $\leftrightarrow$  Ag и халькоген замещениями.



**Рис. 2.7.** Некоторые квазибинарные системы на основе соединений CuTlX

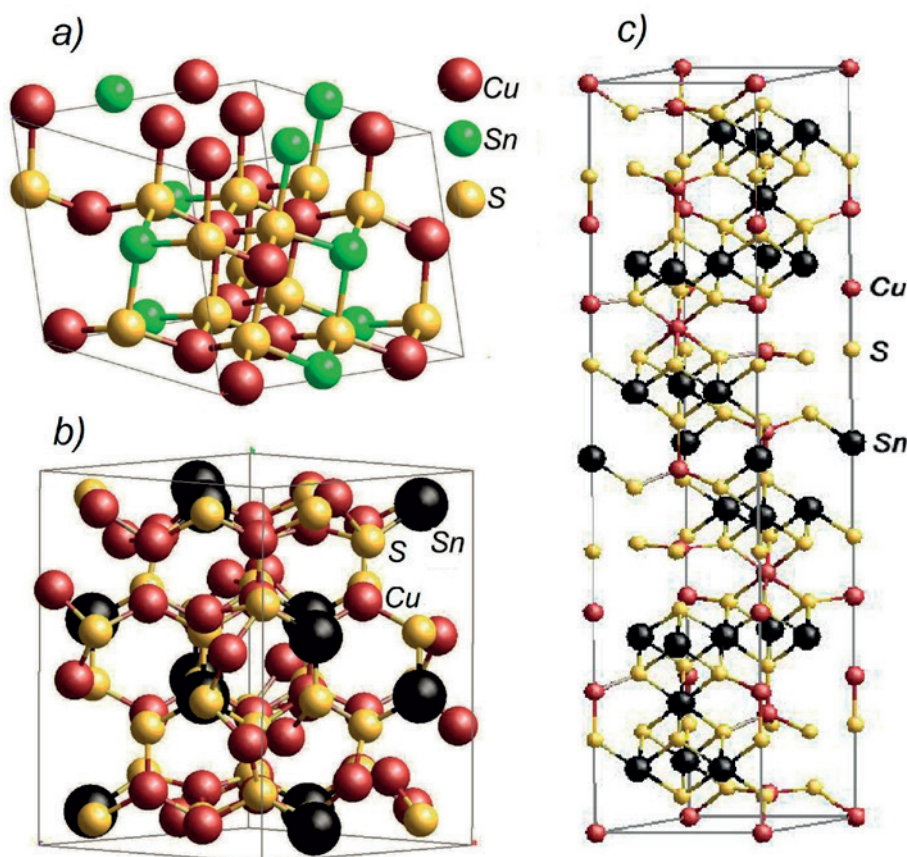
### 3. Халькогениды меди с Si, Ge, Sn

Тройные соединения систем Cu-B<sup>IV</sup>-X (B<sup>IV</sup>-Si, Ge, Sn; X- S, Se, Te) имеют тенденцию к кристаллизации в большом количестве фаз и структурных форм, что приводит к различным функциональным свойствам и возможностям применения [22]. В кремний- и германийсодержащих системах (подразделы 3.1 и 3.2) наиболее характерными и изученными являются соединения типов Cu<sub>2</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>3</sub> и Cu<sub>8</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>6</sub>. Первую группу соединений можно считать синтетическими аналогами минерала мохит (Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>), а вторую – минерала аргиродит (Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>). Система Cu-Sn-S (подраздел 3.3) характеризуется образованием ряда тройных соединений с разнообразными составами и структурами. На рис. 3.1 представлены кристаллические структуры некоторых сульфидов меди-олова, а в табл. 3.1 – кристаллографические данные халькогенидов меди с p<sup>2</sup>-элементами.

Соединения типа Cu<sub>2</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>3</sub> имеют различные структурные формы, такие как кубическая сфалеритоподобная (пр. гр. F4̄3m), моноклинная сфалеритовая сверхструктура; орторомбическая структура (пр. гр. Imm2) и гексагональная струк-

тура типа вюрцита (пр. гр. P63/mc) (рис. 3.1). В орторомбической фазе катионы упорядочены так, что все позиции катионов в каждой плоскости заняты одним и тем же элементом и следуют упорядоченной последовательности из двух плоскостей с катионами Cu и одной плоскости с катионами Ge. Напротив, в кубической структуре цинковой обманки катионы Cu и Ge распределены по катионным позициям случайным образом с факторами заполнения 2/3 и 1/3 для Cu и Ge соответственно [22, 115].

Все соединения семейства аргиродитов имеют тетраэдрическую плотноупакованную структуру, содержащую слабосвязанные катионы A<sup>+</sup> [35, 36]. Катионы же B<sup>4+</sup> тетраэдрически координированы 4-мя анионами и образуют полианионы [BX<sub>4</sub>]<sup>8-x</sup>. Эти полианионы, наряду с анионами X<sup>2-</sup>, образуют жесткий каркас с вакансиями для катионов A<sup>+</sup> (рис. 3.2). Характерной особенностью соединений семейства аргиродита является наличие полиморфных фазовых переходов при относительно низких температурах (≤ 530 K) [37]. Низкотемпературные модификации имеют различные упорядоченные низкосимметричные

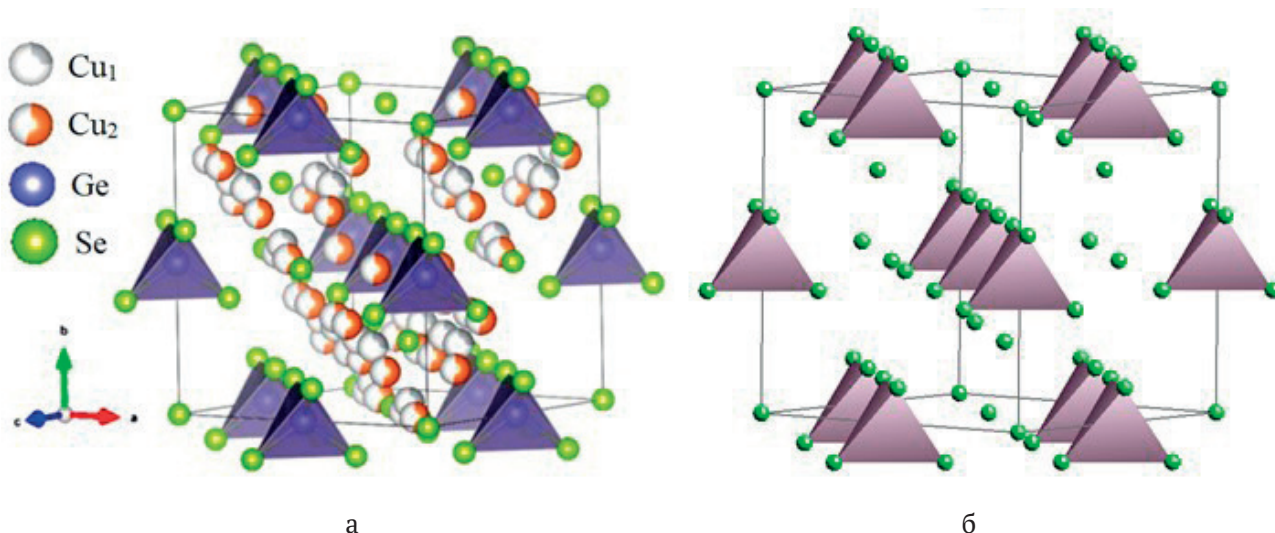


**Рис. 3.1.** Кристаллические структуры сульфидов меди-олова: моноклинная Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (a), орторомбическая Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> (b) и гексагональная Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> (c)



**Таблица 3.1.** Кристаллографические параметры тройных соединений систем Cu-B<sup>IV</sup>-X

Соединение	Сингония, Пр.гр, параметры решетки, нм	Источник
Cu <sub>2</sub> SiS <sub>3</sub>	Моноклинная, <i>C1c1</i> , $a = 0.6332$ , $b = 1.123$ , $c = 0.6273$ , $\beta = 107.49^\circ$	[159]
HT-Cu <sub>8</sub> SiS <sub>6</sub>	Кубическая, <i>F-43m</i> , $a = 0.976$	[37]
RT-Cu <sub>8</sub> SiS <sub>6</sub>	Орторомбическая, <i>Pmn2<sub>1</sub></i> , $a = 0.70445$ (3), $b = 0.69661$ (3), $c = 0.98699$ (5)	[37]
Cu <sub>2</sub> SiSe <sub>3</sub>	Моноклинная, <i>C1c1</i> , $a = 0.6669$ (1), $b = 1.1797$ (1), $c = 0.6633$ (1), $\beta = 107.67^\circ$	[159]
HT-Cu <sub>8</sub> SiSe <sub>6</sub>	Кубическая, <i>F-43m</i> , $a = 0.1017$	[37]
Cu <sub>2</sub> SiTe <sub>3</sub>	Кубическая, <i>F-43m</i> , $a = 0.593$	[160]
Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	Моноклинная, <i>C1c1</i> , $a = 0.6449$ , $b = 1.1319$ , $c = 0.6428$ , $\beta = 108.37$	[125]
Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub> HT	Кубическая, <i>F-43m</i> , $a = 0.99567$	[37]
RT-Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>	Орторомбическая, <i>Pmn2<sub>1</sub></i> , $a = 0.70445$ , $b = 0.69661$ , $c = 0.98699$	[37]
HT-Cu <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub>	Орторомбическая, <i>Imm2</i> , $a = 1.1878$ , $b = 0.3941$ , $c = 0.5485$	[168]
RT-Cu <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub>	Моноклинная, <i>Cm</i> , $a = 0/6772$ , $b = 0/3956$ , $c = 0/3958$ , $\beta = 125/83^\circ$	[164]
HT-Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	Кубическая, <i>F-43m</i> , $a = 1.1020$	[168]
IT-Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	Гексагональная, <i>P6<sub>3</sub>mc</i> , $a = 0.7280$ , $c = 1.167$	[165]
RT-Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	Гексагональная, <i>P6<sub>3</sub>mcm</i> , $a = 1.26438$ , $c = 1.17570$	[168]
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>	Моноклинная, <i>Cc</i> , $a = 0.6653$ , $b = 1.1537$ , $c = 0.6665$ , $\beta = 109.39^\circ$	[179]
Cu <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub>	Орторомбическая, <i>Pnma</i> , $a = 1.3558$ , $b = 0.7681$ , $c = 0.6412$	[178]
Cu <sub>4</sub> Sn <sub>7</sub> S <sub>16</sub>	Гексагональная, <i>R-3m</i> , $a = 0.7372$ , $c = 3.601$	[180]
Cu <sub>4</sub> Sn <sub>15</sub> S <sub>32</sub>	Кубическая, <i>F-43m</i> , $a = 1.0393$	[182]
HT-Cu <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub>	Кубическая, <i>K(F)</i> , $a = 0.56878$	[183]
RT-Cu <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub>	Моноклинная, <i>Cc</i> , $a = 0.65936$ , $b = 1.21593$ , $c = 0.66084$ , $\beta = 108.56^\circ$	[183]
Cu <sub>2</sub> SnTe <sub>3</sub>	Кубическая, <i>F-43m</i> , $a = 0.60490$	[189]

**Рис. 3.2.** Кристаллическая решетка HT-Cu<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> (а) и анионный каркас без ионов Cu<sup>+</sup> (б)

структуры, которые подробно описаны в литературе [35–37]. В них катионы A<sup>+</sup> упорядоченно расположены в определенных позициях. В результате искажения жесткого анионного каркаса кристаллической решетки происходит переход низкотемпературных модификаций в высокотемпе-

ратурные неупорядоченные модификации. Несмотря на относительное разнообразие кристаллических структур низкотемпературных фаз, все высокотемпературные аргиродиты имеют высокосимметричную кубическую структуру с пр.гр. *F-43m* (табл. 3.1). Неупорядоченные высокотем-

пературные кубические фазы считаются аристократическим типом данного структурного семейства, а разнообразные низкотемпературные частично или полностью упорядоченные фазы – гетто типом [37].

На рис. 3.2 представлены схематическая кристаллическая структура НТ-  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  и ее анионная подрешетка. В элементарной ячейке, содержащей 4 формульные единицы, 32 катиона  $\text{Cu}^+$  статистически распределены в 2 кристаллографических позициях с кратностью 24 ( $\text{Cu}1$ ) и 48 ( $\text{Cu}2$ ). Число катионов  $\text{Cu}^+$  более чем в 2 раза меньше этих катионных позиций, поэтому в НТ-  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  и других изоструктурных с ним высокотемпературных фазах они разупорядочены и подвижны как в жидкости.

Соединения семейства мохита, особенно  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  и сплавы на их основе, привлекли значительный исследовательский интерес как экологически безопасные и доступные термоэлектрические материалы [126–136]. Показано, что допированный различными элементами  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  [126–134], а также композиты на его основе [130–132] демонстрируют хорошие термоэлектрические показатели. Улучшаются термоэлектрические характеристики также  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , допированного различными элементами [133–135], а также твердые растворы на его основе [136].

Исследования показали, что соединения типа  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_3$  весьма перспективны также для применения в качестве фотовольтаических и оптоэлектронных материалов [22, 34, 137–144]. Более подробно изучены фотоэлектрические и оптические свойства соединения  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  и сплавов на его основе [139–142]. Обзоры [22, 137] охватывают многочисленные работы по синтезу, структурной трансформации, морфологической инженерии и перестройки энергии запрещенной зоны наночастиц систем  $\text{Cu-Sn-S}$  (Se) и обсуждены перспективы разработки солнечных элементов на их основе. В них отмечены также другие фотоэлектрические применения, такие как фотоэлектрокаталитическое производство водорода и деградация красителей наночастиц  $\text{Cu-Sn-S}$  (Se) и т. д.

По мнению авторов другого обзора [138] тройное соединение  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , состоящее из нетоксичных и доступных элементов, является наиболее предпочтительным фотоэлектрическим материалом для применения в солнечных элементах благодаря его оптимальным структурным и оптическим свойствам.

Медьсодержащие аргиродиты также представляют большой интерес как эффективные ионные проводники, термоэлектрические, фотоэлектри-

ческие и нелинейно-оптические материалы [35–37]. Эти соединения, являясь типичными суперионными полупроводниками с двумя независимыми структурными единицами (жесткий анионный каркас и слабосвязанные катионы  $\text{Cu}^+$ ), могут служить очень хорошими базовыми соединениями для разработки высокоэффективных термоэлектрических материалов путем раздельной настройки электрических и термических свойств [35]. Следует отметить, что лишь малая часть исследований в области термоэлектрических аргиродитов посвящена изучению соединений стехиометрического состава [35, 145, 146]. Большинство же работ сосредоточены на получении нано- и монокристаллов, тонких пленок, поликристаллов с высокой плотностью сложных фаз и композиционных материалов на их основе [35, 147–149]. Для повышения термоэлектрических показателей исследователи чаще усложняют состав замещением атомами – аналогами, добавлением легирующих примесей или создают дефицит отдельных элементов в стехиометрическом составе [37].

В работе [150] сообщается о получении тонкопленочных слоев  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  и  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  для оптоэлектронных приложений. Авторы [151] отмечают, что замена Ag на Cu в изоструктурных соединениях семейства аргиродита вызывает явное усиление генерации вторичной гармоник. Этот результат открывает возможность синтеза высококачественных инфракрасных нелинейно-оптических материалов на их основе.

### 3.1. Фазовые равновесия в системах $\text{Cu-Si-X}$

**Система  $\text{Cu-Si-S}$**  изучена по квазибинарному разрезу  $\text{Cu}_2\text{S-SiS}_2$  [152–154]. В [152] построена  $T$ - $x$  диаграмма этого разреза в области составов 0–50 мол. %  $\text{SiS}_2$ . Показано образование конгруэнтно плавящегося при 1468 К соединения  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ . В работе [153] данный разрез изучен во всей области составов и выявлены 2 тройных соединения –  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ . Установлено, что первое плавится конгруэнтно при 1473 К, а второе – с разложением по перитектической реакции при 1173 К. Последний вариант фазовой диаграммы этой системы представлен авторами [154]. По их данным соединения  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  плавятся конгруэнтно при 1459 и 925 К. На рис. 3.3 представлена  $T$ - $x$  диаграмма, построенная нами на основе данных [153, 154] с учетом уточненных в [155] температур плавления и полиморфных переходов соединений.

**Система  $\text{Cu-Si-Se}$**  также изучена только по квазибинарному разрезу  $\text{Cu}_2\text{Se-SiSe}_2$ . В работе [156] выявлены тройные соединения  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$

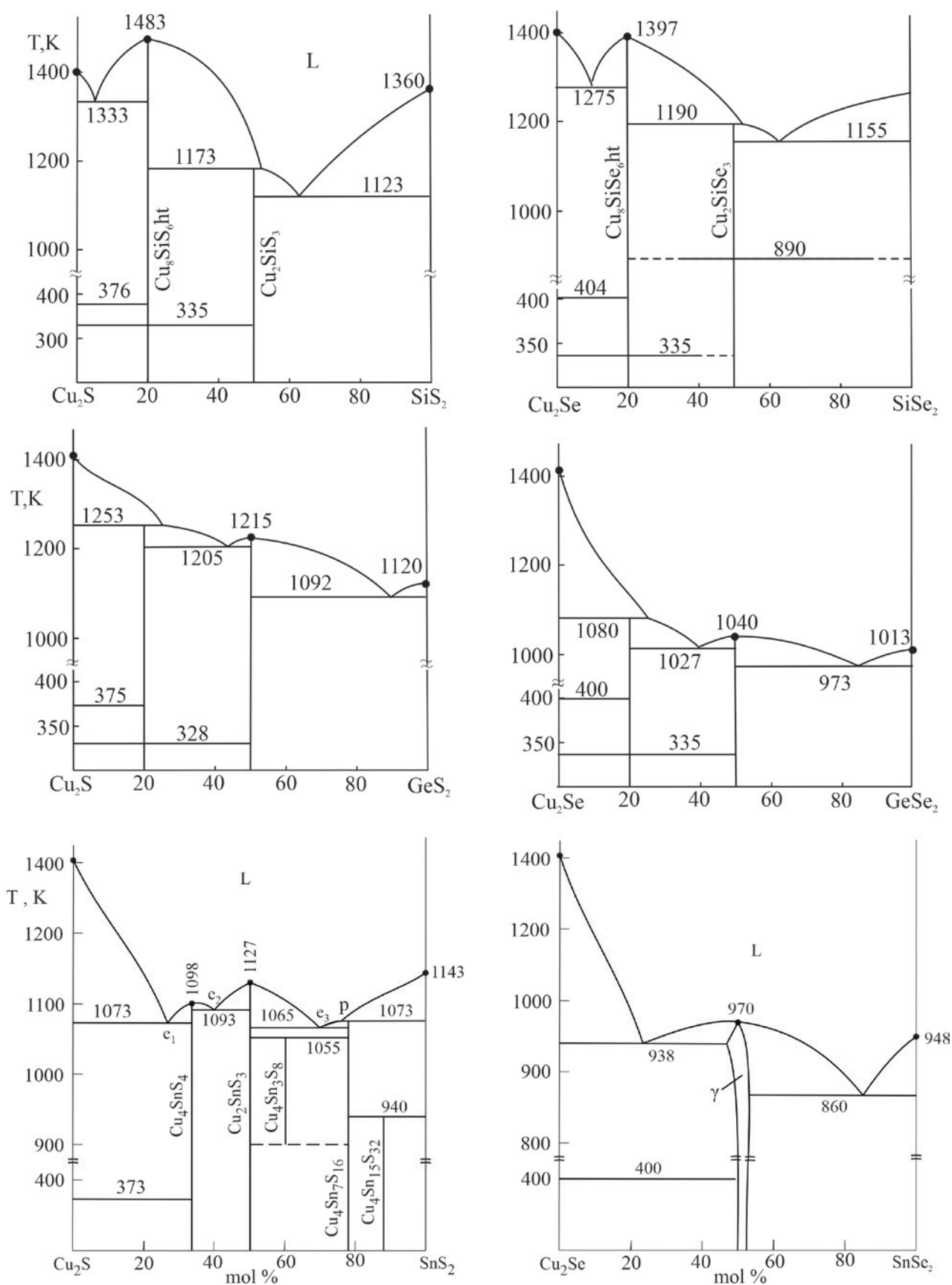


Рис. 3.3. Фазовые диаграммы квазибинарных систем  $\text{Cu}_2\text{X}-\text{BIVX}_2$



и  $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3$ , которые плавятся конгруэнтно при 1380 К и инконгруэнтно при 1190 К и претерпевают полиморфные превращения при 335 и 890 К соответственно. Данные [156] для подсистемы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  подтверждены в [157] (рис. 3.3).

**Система Cu-Si-Te.** Полная  $T$ - $x$ -у диаграмма этой системы построена авторами [158]. Показано, что она характеризуется образованием одного тройного соединения –  $\text{Cu}_2\text{SiTe}_3$ , плавящегося с разложением по перитектической реакции.

Кристаллографические данные халькогенидов меди-кремния [37, 159, 160] приведены в табл. 3.1.

### 3.2. Фазовые равновесия в системах Cu-Ge-X

**Система Cu-Ge-S.** Квазибинарный разрез  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  этой системы изучен в ряде работ [91, 161–164]. Согласно [161] в нем образуются тройные соединения  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  с инконгруэнтным плавлением при 1253 и 1213 К.  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  претерпевает полиморфное превращение при 328 К. Автором [162] представлен новый уточненный вариант  $T$ - $x$  диаграммы этой системы (рис. 3.3), который отличается от данных [161] только тем, что соединение  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  плавится конгруэнтно при 1215 К и образует эвтектики с  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  и  $\text{GeS}_2$ .

В работе [164] построено изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Cu-Ge-S при 800 К, на котором нашли отражение оба вышеуказанные тройные соединения. В [91] представлены диаграмма твердофазных равновесий при 300 К (рис. 3.4) и схематическая проекция поверхности ликвидуса. Последняя отражает поля первичной кристаллизации 11 фаз, в том числе тройных соединений  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ .

**Система Cu-Ge-Se.** По данным [165] характер фазовых равновесий по разрезу  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  аналогичен с соответствующей сульфидной системой: тройные соединения  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  плавятся инконгруэнтно при 1080 К и 1037 К. На фазовой диаграмме, представленной в [166], подтверждено существование соединения  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  с конгруэнтным плавлением при 1033 К, а соединение  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  представлено как  $\text{Cu}_6\text{GeSe}_5$ . Позже система была повторно изучена в области составов 15–60 мол. %  $\text{GeSe}_2$  [167]. Показано, что температура конгруэнтного плавления  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  равна 1053 К, а  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  плавится инконгруэнтно при 1083 К. В обзорной статье [168] предпочтение отдано данным работы [167]. Позже эти данные подтверждены в [169] (рис. 3.4).

**Система Cu-Ge-Te** изучена в ряде работ [91, 170–172]. Показано, что разрезы  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{GeTe}$  [170, 171] и  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Cu}_3\text{Ge}$  [172] практически квазибинарны. Первый относится к эвтектическому типу, а второй характеризуется наличием монотектического и вырожденного эвтектического равновесий. Первый вариант полной  $T$ - $x$ -у диаграммы системы Cu-Ge-Te построен в [170]. На ней не нашло отражение ранее указанное в ряде работ [91] соединение  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ . В представленной в [171] второй версии фазовой диаграммы эта ошибка устранена. Показано, что это соединение образуется по перитектической реакции при 773 К. Также показано, что в отличие от данных [170], в системе имеются 2 области расслаивания, причем одна из них возникает в центре концентрационного треугольника. Наконец, третья версия фазовой диаграммы системы представлена в [91, 172]. Она, в основном, подтверждает данные [171], но сильно отличается от нее по протяженности полей первичной кристаллизации фаз и наличием одной широкой области расслаивания.

### 3.3. Фазовые равновесия в системах Cu-Sn-X

**Система Cu-Sn-S.** Некоторые политермические разрезы этой системы были изучены в 1974 году [174]. Показано, что разрезы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  квазибинарны. Первый относится к эвтектическому типу, а во втором образуются 4 промежуточные фазы:  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ . В несколько позже опубликованной работе [175] в системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  выявлены тройные соединения  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . Такие же результаты получены авторами [176]. Позже разрез  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  повторно изучен в [177], представлена фазовая диаграмма, отражающая сульфиды меди-олова  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ . Структурные исследования [175–181] подтвердили существование соединений  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . Нами не обнаружены кристаллографические данные для остальных двух вышеупомянутых соединений. В тоже время авторы [182] сообщили о синтезе соединения  $\text{Cu}_4\text{Sn}_{15}\text{S}_{32}$  с кубической структурой, которое по составу близко указанному в [174]  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ , также с кубической структурой. С учетом совокупности вышеуказанных данных нами построена фазовая диаграмма системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  (рис. 3.3), отражающая пять тройных соединений. По видимому, эта система нуждается в дальнейшем исследовании. На рис. 3.4 представлена

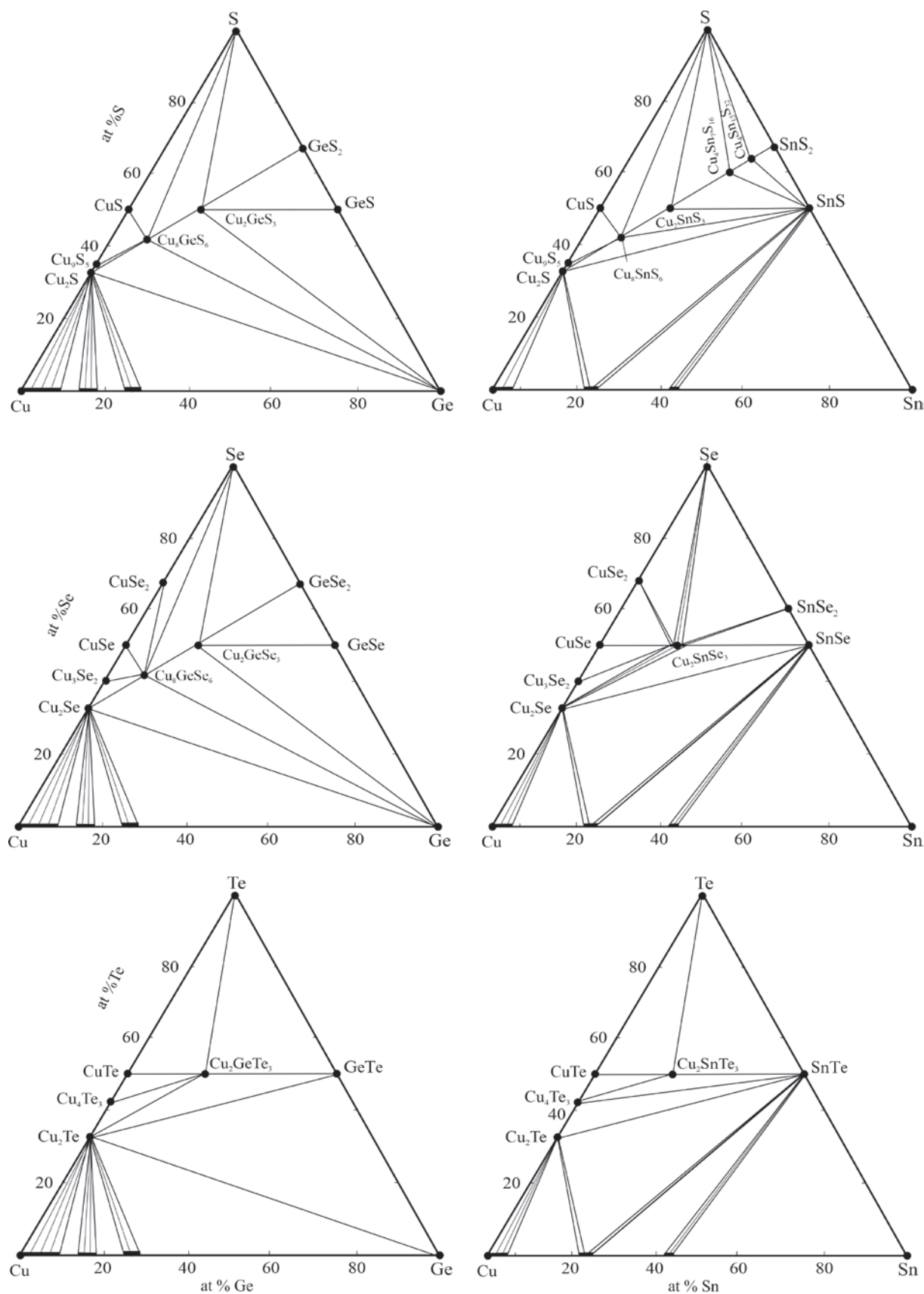


Рис. 3.4. Диаграммы твердофазных равновесий систем Cu-Ge-X и Cu-Sn-X при 300 К-

диаграмма твердофазных равновесий системы Cu-Sn-S, построенная нами с учетом данных работ [175–178].

**Система Cu-Sn-Se.** Результаты работ по этой системе обобщены в [91, 183]. Единственное тройное соединение этой системы –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  образуется на квазибинарном разрезе  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$ , плавится конгруэнтно при 963 K и кристаллизуется в кубической структуре [184] (рис. 3.3). Другой квазибинарный разрез  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}$  этой системы относится к эвтектическому типу [184]. Повторное исследование указанных разрезов [185] привело к близким с данными [184] результатам. В [185] показана квазибинарность разрезов  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$  и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-SnSe}$ , которые также относятся к эвтектическому типу. В работе [186] представлена проекция поверхности ликвидуса и некоторые политермические сечения системы Cu-Sn-Se. Авторы [91] указали на некоторые недостатки работы [186] и представили второй вариант проекции поверхности ликвидуса. По данным [91] в системе имеются 2 широкие области расслаивания и связанные с ними неинвариантные синтетические и три монотектических равновесия. Диаграмма твердофазных равновесий системы Cu-Sn-Se, построенная в [91], представлена на рис. 3.4. Как видно, соединение  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  имеет заметную область гомогенности по стабильному сечению  $\text{CuSe-SnSe}$  (g-фаза) и образует конноды со всеми фазами в области составов  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Se}$ .

**Система Cu-Sn-Te.** В работах [187, 188] представлена полная  $T$ - $x$ - $y$  диаграмма этой системы, характеризующаяся наличием одного тройного соединения состава  $\text{Cu}_2\text{SnTe}_3$ . Оно имеет кубическую структуру и плавится инконгруэнтно при 680 K. Позже в [91] приведена несколько отличная от данных [187, 188] версия проекции поверхности ликвидуса. Изотермическое сечение фазовой диаграммы при 300 K по данным [91, 187, 188] представлено на рис. 3.4. Подробный обзор по системе приведен в [189].

### 3.4. Термодинамические свойства тройных соединений систем Cu-B<sup>IV</sup>-X

Термодинамические свойства меди-кремния практически не изучены. Известны работы [155, 190], в которых методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены термодинамические функции фазовых переходов соединений  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  и  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$ .

Стандартные термодинамические функции халькогенидов меди-германия определены измерением ЭДС концентрационных цепей типа (2.2) [50, 51, 191–194].

При планировании экспериментов по системам Cu-Ge-S и Cu-Ge-Se авторы [191] исходили из того, что соединения  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  и  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  имеют полиморфные переходы в температурном интервале измерений ЭДС. Эксперименты показали, что температурные зависимости ЭДС для электрод-сплавов, содержащих соединения  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  и  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  имеют вид двух прямых с точкой излома при температуре их полиморфного превращения. Из данных измерений ЭДС были вычислены парциальные молярные функции меди для двух модификаций указанных соединений, которые были использованы для расчета термодинамических функций образования (табл. 3.2) и полиморфных переходов (табл. 3.3).

Термодинамические свойства халькогенидов меди-олова изучены методом ЭДС с твердым электролитом [50, 51, 196], а соединения  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  – также классическим вариантом метода ЭДС с жидким электролитом [51] (табл. 3.3). Как видно, термодинамические функции  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , полученные двумя модификациями метода ЭДС, хорошо согласуются между собой. Также видно, что численные значения термодинамических функций сульфидов меди-олова по [196] значительно ниже данных [50, 51]. Для соединений  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  и  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  данные [196] ниже даже суммы соответствующих величин для  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{SnS}_2$ , что термодинамически невозможно. Аналогичная ситуация наблюдается также для соединений  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  и  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  [193]. По нашему мнению, это связано с неверным составлением авторами [193, 196] потенциалобразующих реакций. Результаты нового калориметрического исследования  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [197] также находятся в хорошем соответствии с данными, полученными методом ЭДС [193] (табл. 3.2).

Из табл. 3.3 видно, что значения теплот и энтропий полиморфных переходов соединений  $\text{Cu}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$ , полученные обоими методами, за исключением  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ , находятся в хорошем соответствии. Относительно высокие погрешности данных, полученных методом ЭДС, связаны с тем, что в этом методе парциальные энтальпия и энтропия рассчитываются косвенно из коэффициента температурной зависимости ЭДС [51, 110].



**Таблица 3.2.** Стандартные интегральные термодинамические функции тройных соединений систем Cu-B<sup>IV</sup>-X

Фаза	$-\Delta_f G^0$	$-\Delta_f H^0$	$S^0$ Дж/(моль·К)	Источник
	кДж/моль			
Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	211.3±2.4	213.7±2,3	190.3±5.5	[194]
RT-Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>	438.9±2.5	425.9±4.2	536.3±13.1	[191]
HT-Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>	*445.3±3.1	420.8±5.6	552.1±15.8	[191]
Cu <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub>	176.8±3.1	173.9±3.1	233.3±5.1	[192]
	80.7±1.5	86.7±6.9	-	[193]
RT- Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	341.1±3.3	327.4±4,5	596.7±11.6	[191]
	105.1±1.9	114.5±9.2	143±2	[193]
HT- Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	*348.1±3.7	315.6±5.0	632.3±12.5	[191]
Cu <sub>2</sub> Sn <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	659.9±4.3	650.9±29.7	560.3±74.7	[50, 51]
	165.4±1.5	141.6±6.3	639.8±18.3	[196]
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>	239.6±1.5	242.6±12.0	196.3±21.9	[50, 51]
	169.3±1.3	150.0±5.5	278.6±15.7	[196]
		263.79 ± 2.28		[197]
Cu <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub>	316.4±2.4	327.7±18.8	266.5±28.2	[50, 51]
	261.3±2.4	220.8±9.4	414.4±20	[196]
Cu <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub>	189.5±2.6	187.5±4.8	251.6±5.0	[50, 195]
	198.4±0.6	198.5±2.9	237±5	[51]
Cu <sub>2</sub> SnTe <sub>3</sub>	117.7±1.4	116.2±2.4	264±6	[50, 51]

**Примечание:** звездочкой отмечены данные, относящиеся к 400 К

**Таблица 3.3.** Температуры и термодинамические функции фазовых переходов некоторых тройных соединений систем Cu-B<sup>IV</sup>-X

Соединение	$T_{пл.}$	$\Delta H_{ф.п.}$ КДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{ф.п.}$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Метод, источник
Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>	328	5.1±2.4	15.5±7.5	ЭДС, [191]
	330	15.5±0.6	47.1±1.9	ДСК, [155]
Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	335	11.9±2.8	35.5±8.4	ЭДС, [191]
	330	11.2±0.5	34.0±1.4	ДСК, [190]
Cu <sub>8</sub> SiS <sub>6</sub>	336	14.9±0.6	44.2±1.8	ДСК, [155]
Cu <sub>8</sub> SiSe <sub>6</sub>	325	14.7±0.6	45.3±1.8	ДСК, [190]

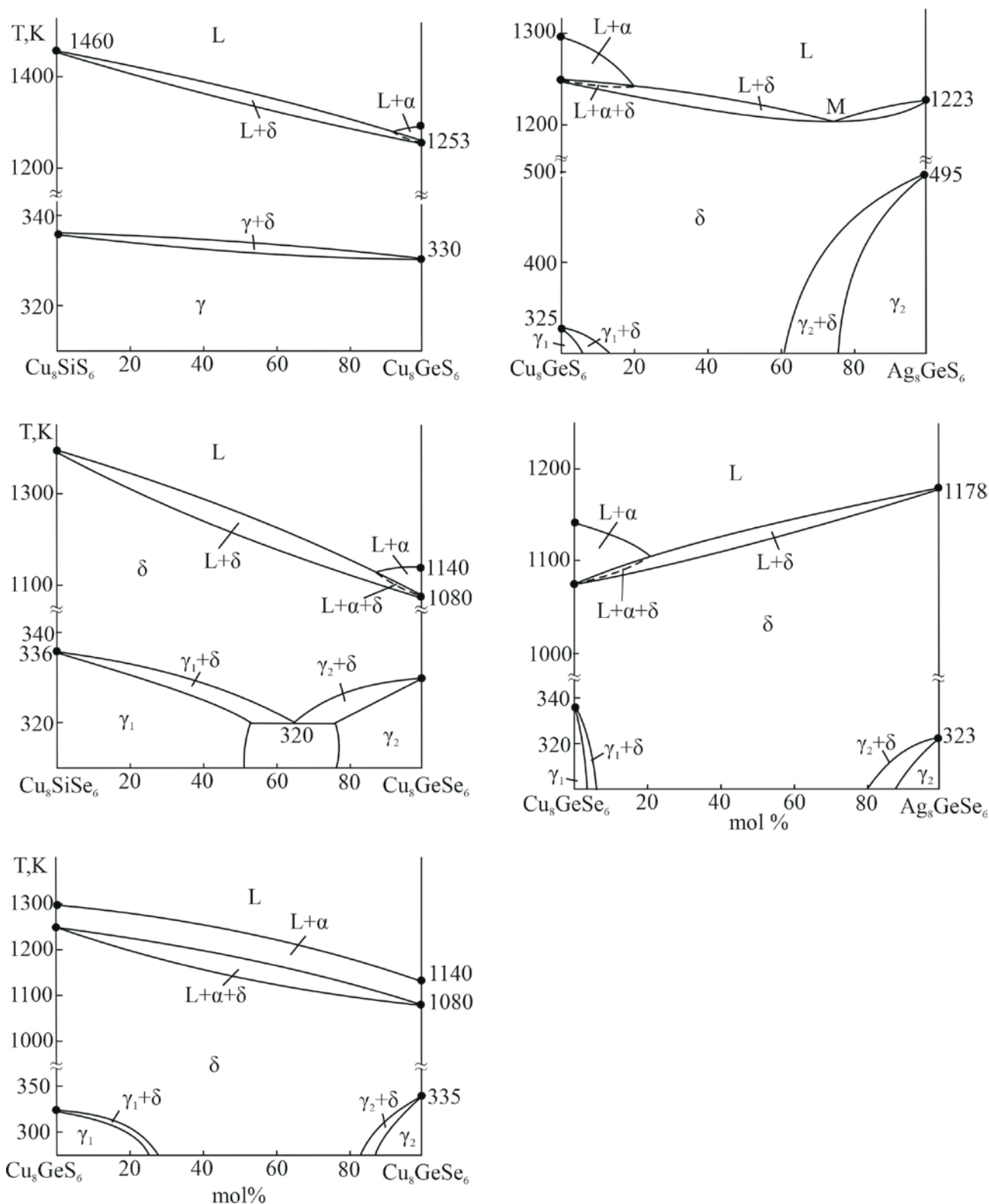
### 3.5. Фазовые равновесия в четверных системах, состоящих из халькогенидов меди и p<sup>2</sup>-элементов

Для поиска твердых растворов с различными типами замещения на основе тройных соединений систем Cu-B<sup>IV</sup>-X наибольший интерес представляют концентрационные плоскости  $2Cu_2X + B^{IV}X' \leftrightarrow 2Cu_2X' + (B^{IV})'X_2$  (I),  $Cu_2X-B^{IV}X_2-(B^{IV})'X_2$  (II) и  $Cu_2X-Ag_2X-B^{IV}X_2$  (III), (где B<sup>IV</sup> и (B<sup>IV</sup>)' – Si, Ge, Sn; X и X' – S, Se, Te) соответствующих четверных систем. В последнее десятилетие нами были изучены некоторые системы указанных типов (Cu<sub>2</sub>Se-GeSe<sub>2</sub>-SnSe<sub>2</sub> [198], Cu<sub>2</sub>S-Cu<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>-Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> [155], Cu<sub>2</sub>Se-Cu<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>-Cu<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> [157],  $2Cu_2S+GeSe_2 \leftrightarrow 2Cu_2Se+GeS_2$  [199, 200], Cu<sub>2</sub>S-Ag<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub> [37] и Cu<sub>2</sub>Se-Ag<sub>2</sub>Se-GeSe<sub>2</sub> [37]), а также

отдельные политермические разрезы [201–205], составленные из тройных соединений-аналогов типов A<sup>I</sup>B<sup>IV</sup>X<sub>6</sub> и A<sup>I</sup>B<sup>IV</sup>X<sub>3</sub>. На рис. 3.5 представлены изотермические сечения фазовых диаграмм этих систем при комнатной температуре, на рис. 3.6 – разрезы на основе соединений Cu<sub>8</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>6</sub>, а на рис. 3.7 – разрезы на основе Cu<sub>2</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>3</sub>. Эти диаграммы наглядно демонстрируют образование неограниченных или широких твердых растворов на основе тройных соединений обоих типов. В ряде работ [200–205] приведены результаты комплексного исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств вышеуказанных и некоторых подобных систем.

**Системы  $2Cu_2X + B^{IV}X' \leftrightarrow 2Cu_2X'$ .** Из систем данного типа в полном объеме изучена только





**Рис. 3.6.** T-x диаграммы некоторых систем, составленных из соединений типа  $\text{Cu}_8\text{GeX}_6$



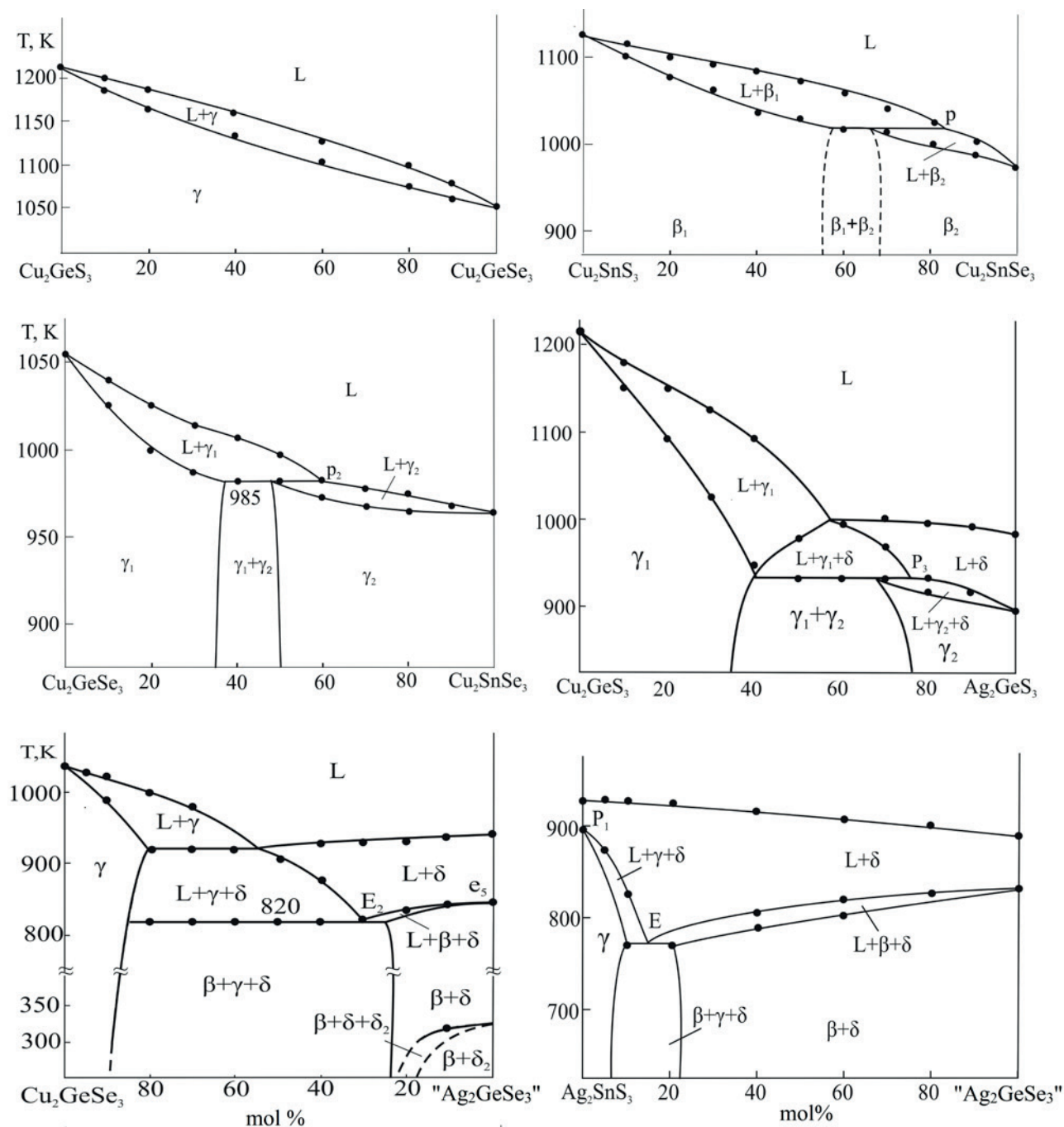
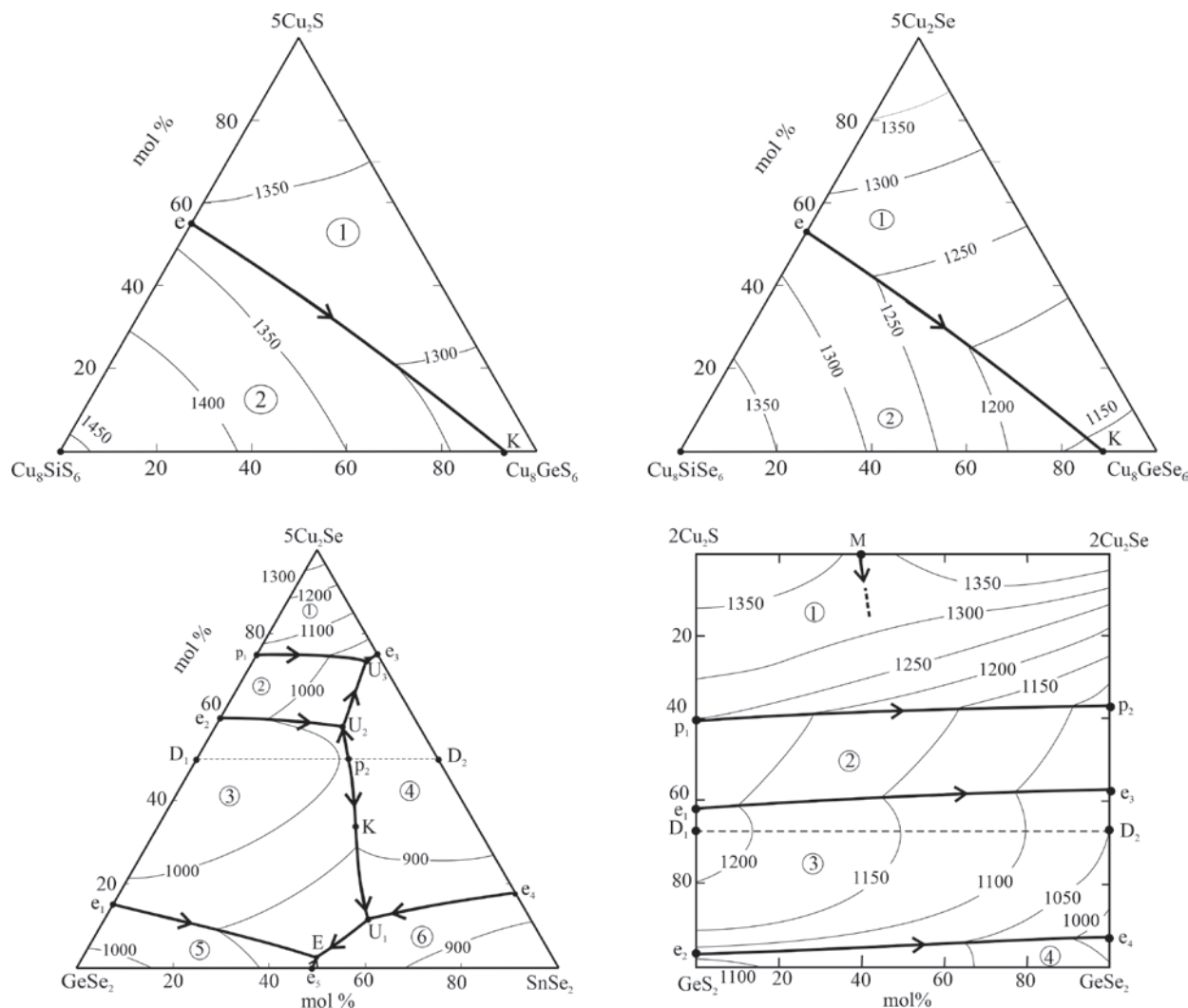


Рис. 3.7. T-x диаграммы некоторых систем, составленных из соединений типа  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_3$

взаимная система  $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Se} + \text{GeS}_2$  [199, 200]). Система характеризуется образованием непрерывных или широких областей халькогензамещенных твердых растворов на основе соединений  $\text{Cu}_8\text{GeX}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_3$  (рис. 3.6–3.8). В системе  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ – $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  это сопровождается понижением температур полиморфных переходов исходных тройных соединений и стабилизацией их высокотемпературных кубических модификаций при комнатной температуре и ниже.

На рис. 3.8 представлена проекция поверхности ликвидуса системы  $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Se} + \text{GeS}_2$ . Она может быть использована для выращивания кристаллов твердых растворов на основе тройных соединений направленной кристаллизацией из раствор-расплавов в широком диапазоне составов.

**Системы  $\text{Cu}_2\text{X}$ – $\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ – $(\text{B}^{\text{IV}})'\text{X}_2$ .** На рис. 3.6 представлены  $T$ - $x$  диаграммы разрезов  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ – $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  [155] и  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$ – $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  [157]. Как видно, обе системы частично квазибинарны и характеризуются образованием непрерывных рядов твердых растворов между высокотемпературными кубическими модификациями исходных тройных соединений. Однако они сильно отличаются по характеру фазовых равновесий в субсолидусной области. В сульфидной системе непрерывные ряды твердых растворов образуются также между RT-модификациями исходных изоструктурных соединений, кристаллизующихся в орторомбической решетке с пр.гр.  $\text{Pna}2_1$  или  $\text{Pmn}2_1$  (табл. 3.1). В системе  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$ – $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  на основе RT-модификаций исходных соединений образуются ограниченные области твердых растворов ( $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -фаза), и



**Рис. 3.8.** Проекция поверхностей ликвидуса некоторых четверных систем, составленных из халькогенидов меди и  $p^2$ -элементов

устанавливается эвтектоидное равновесие при температуре (320 K).

Для системы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$  [198] построена проекция поверхности ликвидуса, а для двух систем данного типа – их фрагменты  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_8\text{SiS}_6-\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  [155] и  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  [157] (рис. 3.8). В указанных работах также построены различные изотермические и вертикальные сечения фазовых диаграмм рассмотренных систем.

**Системы  $\text{Cu}_2\text{X}-\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ .** Имеются данные по двум вертикальным разрезам фазовых диаграмм:  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  [204] и  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  [203] (рис. 3.6). Они характеризуются понижением температур фазовых переходов и существенным расширением областей гомогенности d-фаз с кубической структурой вплоть до комнатной температуры и ниже. Обе системы частично квазибинарны, вблизи инконгруэнтно плавящихся медных аргиродитов из расплавов первично кристаллизуются фазы  $\text{HT}-\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{S}(\text{Se})$ , которые по составу находятся вне  $T$ - $x$  плоскостей данных разрезов.

Резюмируя вышерассмотренные материалы по данному разделу, отметим, что во всех системах  $\text{Cu}-\text{B}^{\text{IV}}-\text{X}$  подробно изучены квазибинарные разрезы  $\text{Cu}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ , на которых образуются соединения типов  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_3$  и  $\text{Cu}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$  (рис. 3.3). Из них только разрез  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  характеризуется более сложным взаимодействием. На нем образуются, по меньшей мере, пять тройных соединений. В то же время полные  $T$ - $x$ -у диаграммы известны только для систем  $\text{Cu}-\text{Si}-\text{Te}$ ,  $\text{Cu}-\text{Ge}-\text{Te}$ ,  $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Se}$  и  $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Te}$  с относительно несложным взаимодействием компонентов. Следует также отметить, что термодинамические свойства большинства халькогенидов меди-германия и меди-олова изучены методом ЭДС и для них получены взаимосогласованные комплексы стандартных интегральных термодинамических функций. Важными с точки зрения оптимизации функциональных свойств соединений  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_3$  и  $\text{Cu}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$  являются работы, посвященные изучению ряда четверных систем, составленных из халькогенидов меди и  $p^2$ -элементов.

#### 4. Халькогениды меди с элементами подгруппы мышьяка

Тройные системы  $\text{Cu}-\text{As}(\text{Sb}, \text{Bi})$ -халькоген давно находятся в сфере пристального внимания исследователей по двум причинам. Во-первых, в указанных системах, особенно в сульфидных, образуются множество кристаллических

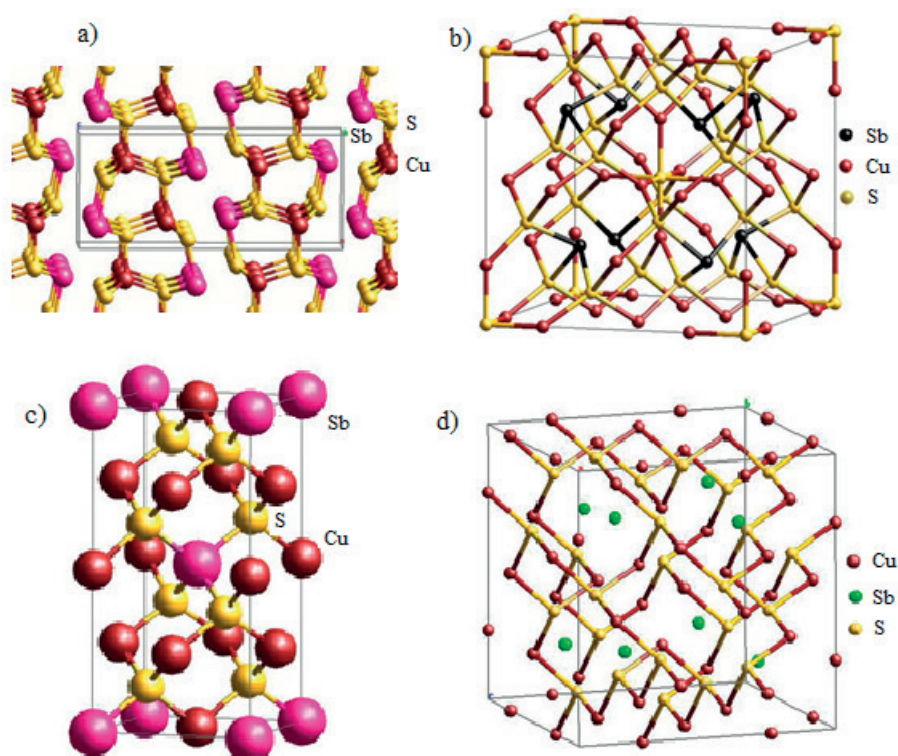
фаз с разнообразными структурными формами [22], что приводит к различным функциональным свойствам и потенциальным применениям. Согласно данным многочисленных работ [22, 206–236] тройные соединения этих систем являются ценными экологически безопасными функциональными материалами, обладающими фотоэлектрическими, оптическими и термоэлектрическими и др. свойствами. Во-вторых, многие тройные соединения этих систем встречаются в природе в виде минералов: энэргит и люционит  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ; теннантит  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ , тетраэдрит  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ; халькостибит  $\text{CuSbS}_2$ ; синнергит  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ ; лаутит  $\text{CuAsS}$  и т. д. Они представляют большой интерес для минералогии и геохимии и дают ценную информацию о физических условиях на Земле в момент их возникновения [41, 42].

На рис. 4.1 представлены кристаллические структуры некоторых из вышеуказанных минералов. Соединение  $\text{CuSbS}_2$  кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр.  $Pnma$ ) и имеет слоистую структуру, состоящую из цепочек  $\text{SbS}_2$  и  $\text{CuS}_3$  вдоль оси  $b$ , образованных за счет сцепления квадратных пирамид  $\text{Sb}$  и тетраэдрических звеньев  $\text{CuS}_4$ . Эти две бесконечные цепочки связаны между собой и создают слои, перпендикулярные оси  $c$ . Расстояние между ними ( $2.051 \text{ \AA}$ ) позволяет интеркалировать небольшие атомы, ионы или молекулы [22]. Тетраэдрит  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  имеет кубическую сфалеритоподобную структуру (пр. гр.  $I\bar{4}3m$ ). Шесть из 12 атомов  $\text{Cu}$  занимают тригональные плоские позиции 12e, а остальные распределены по тетраэдрическим позициям 12d. При этом считается [22], что четыре из шести тетраэдрических позиций заняты  $\text{Cu}^+$ , а две другие позиции заняты ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . В то же время тригональные плоские позиции заняты исключительно ионами  $\text{Cu}^+$ . Атомы  $\text{Sb}$  также занимают тетраэдрическую позицию, но связаны только с тремя атомами  $\text{S}$ , что приводит к пустоте в структуре и неподеленной паре электронов, как в  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ . Сочетание таких факторов, как большое число атомов в элементарной ячейке, большой ангармонизм и низкоэнергетические колебания атома  $\text{Cu}$  вне тригональной планарной единицы  $[\text{CuS}_3]$  приводят к аномально низкой теплопроводности этого материала, что важно для термоэлектриков.

В табл. 4.1 приведены кристаллографические данные наиболее характерных тройных соединений систем  $\text{Cu}-\text{B}^{\text{V}}-\text{X}$ .

Сульфиды меди-мышьяка и меди-сурьмы, а также сложные фазы на их основе [206–212] счи-





**Рис. 4.1.** Кристаллические структуры сульфидов меди-сурьмы: орторомбический  $\text{CuSbS}_2$  (a), кубический  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (b), тетрагональный  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  (c) и орторомбический  $\text{Cu}_3\text{SbS}_5$  (d)

таются многообещающими кандидатами для использования в качестве поглотителей  $p$ -типа в солнечных элементах из-за широкой доступности и экологической безопасности сырья, подходящей ширины запрещенной зоны и высокого коэффициента поглощения. Подходящая ширина запрещенной зоны этих фаз указывает на перспективу их применения также в качестве широкозонных полупроводников в фотоэлектрических устройствах третьего поколения. Наибольшее число работ [213–221] посвящено халькогениду  $\text{CuSbS}_2$ , который рассматривается в качестве материала-заменителя  $\text{CuInS}_2$  из-за его аналогичных оптических свойств и дополнительным преимуществом – большим содержанием в Земле и более низкой стоимостью сурьмы по сравнению с индием.

В недавно опубликованном обзоре [222] соединение  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  охарактеризовано как устойчивый и экономический эффективный фотовольтаический материал.

Синтетические аналоги ряда халькогенидных минералов меди с мышьяком и сурьмой [223–228], а также растворы и композиционные материалы на их основе [228–231], обладая низкой теплопроводностью и анизотропной кристаллической структурой, проявляют

многообещающие термоэлектрические свойства. Так, в обзоре [228] отмечено, что к 2015 году для ряда природных и легированных тетраэдритных материалов были достигнуты значения  $zT$  порядка  $\sim 1.0$  при  $\sim 723$  K, что сравнимо с обычными термоэлектрическими материалами  $p$ -типа. В последние годы возрос интерес к халькогенидам меди-висмута как термоэлектрическим материалам с очень низкой теплопроводностью [232–235].

Авторами [236] предложена новая концепция для повышения стабильности и эффективности медных термоэлектриков, заключающаяся в получении композитов типа «халькогенид меди-тетраэдрит меди». По мнению авторов, предлагаемое решение позволяет успешно блокировать чрезмерную миграцию меди и стабилизировать состав и свойства материала в течение последующих термических циклов.

Следует также отметить, что по данным ряда работ халькогениды меди-висмута, в частности  $\text{CuBiS}_2$ , демонстрирует хорошие фототермические свойства и противораковый эффект [22, 38]. Благодаря высокому коэффициенту ослабления рентгеновских лучей, эти соединения обладают способностью визуализировать компьютерную томографию [39].

**Таблица 4.1.** Кристаллографические параметры тройных соединений систем Cu-B<sup>V</sup>-S(Se)

Соединение	Сингония. Пр.гр и параметры решетки, нм	Источ-ник
Cu <sub>5</sub> AsS <sub>4</sub>	Ромбическая, <i>Pmn2<sub>1</sub></i> , $a = 7.399$ , $b = 6.428$ , $c = 6.145$	[238]
Cu <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Кубическая, <i>I-43m</i> , $a = 1.0168$	[239]
Cu <sub>6</sub> As <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	Триклинная, $a = 9.064$ , $b = 9.830$ , $c = 9.078$ , $\alpha = 90^\circ$ , $\beta = 109^\circ 30'$ , $\gamma = 107^\circ 48'$	[240]
CuAsS	Ромбическая, <i>Pnma</i> , $a = 11.356$ , $b = 3.754$ , $c = 5.453$	[237]
Cu <sub>4</sub> As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Моноклинная, <i>C12/m1</i> , $a = 10.35$ , $b = 14.65$ , $c = 33.34$ , $\beta = 96^\circ$	[238]
HT-Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>4</sub>	Кубическая, <i>Fm3m</i> , $a = 0.5535$	[251]
RT-Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>4</sub>	Тетрагональная, <i>I-42m</i> , $a = 5.53$ , $c = 10.83$	[251]
CuAsSe <sub>2</sub>	Моноклинная, $a = 5.117$ , $b = 12.293$ , $c = 9.464$ , $\beta = 98.546^\circ$	[248]
Cu <sub>4</sub> As <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	Ромбоэдрическая, <i>R3</i> , $a = 14.0401$ , $c = 9.6021$	[248]
Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>3</sub>	Кубическая, <i>Pm-3m</i> , $a = 5.758$	[250]
Cu <sub>7</sub> As <sub>6</sub> Se <sub>13</sub>	Гексагональная, <i>R3</i> , $a = 14.025$ , $c = 9.61$ , $\gamma = 120$	[250]
CuSbS <sub>2</sub>	Орторомбическая, <i>Pnma</i> ; $a = 6.018(1)$ , $b = 3.7958(6)$ , $c = 14.495(7)$	[264]
RT-Cu <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	Моноклинная, <i>P21/c</i> ; $a = 7.808(1)$ , $b = 10.233(2)$ , $c = 13.268(2)$ , $\beta = 90.31(1)^\circ$	[266]
HT-Cu <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	Ромбическая, <i>Pnma</i> ; $a=7.828(3)$ , $b = 10.276(4)$ , $c = 6.604(3)$	[266]
Cu <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub>	Тетрагональная, <i>I42m</i> ; $a = 5.391(1)$ , $c = 10.764(1)$	[267]
Cu <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Кубическая, <i>I-43m</i> , $a = 10.308(1)$	[265]
Cu <sub>14</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Кубическая, <i>I-43m</i> , $a = 10.448(1)$	[261]
HT-Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>4</sub>	Тетрагональная, <i>I42m</i> , $a = 0.5631$ , $c = 1.1230$	[272]
RT-Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>4</sub>	Кубическая, <i>Fm3m</i> , $a = 0.5637$	[100]
HT-Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub>	Кубическая, <i>F43m</i> , $a = 0.560$	[100]
RT-Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub>	Орторомбическая, <i>Pnma</i> , $a = 0.79668$ , $b = 1.06587$ , $c = 0.68207$	[273]
CuSbSe <sub>2</sub>	Орторомбическая, <i>Pnma</i> , $a = 0.640$ , $b = 0.395$ , $c = 1.533$	[100]
CuSb <sub>3</sub> Se <sub>5</sub>	Моноклинная, <i>C2/m</i> ; $a = 1.36499$ , $b = 0.40711$ , $c = 1.49215$ , $\beta = 90.31^\circ$	[274]
Cu <sub>3</sub> BiS <sub>3</sub>	Орторомбическая, <i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i> , $a = 0.7723$ , $b = 1.0395$ , $c = 0.6715$	[100]
CuBiS <sub>2</sub>	Орторомбическая, <i>Pnma</i> , $a = 0.6134(1)$ , $b = 0.39111(8)$ , $c = 1.4548(8)$ ,	[264]
CuBi <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	Моноклинная, <i>c2m</i> , $a = 13.221$ , $b = 4.023$ , $c = 14.077\text{\AA}$	[281]
CuBi <sub>3</sub> S <sub>8</sub>	Моноклинная, <i>C2/m</i> ; $a = 1.3214$ , $b = 0.4025$ , $c = 1.4087$ , $\beta = 115.6^\circ$	[100]
HT-Cu <sub>3</sub> BiSe <sub>3</sub>	Кубическая, <i>F43m</i> , $a = 0.5865$	[277]
RT-Cu <sub>3</sub> BiSe <sub>3</sub>	Моноклинная, $a = 1.366$ , $b = 0.417$ , $c = 1.486$ , $\alpha = 119.1^\circ$	[100]
CuBiSe <sub>2</sub>	Кубическая, <i>Fm3m</i> , $a = 0.569$	[100]
CuBi <sub>3</sub> Se <sub>5</sub>	Триклинная, <i>P1</i> , $a = 0.4168$ , $b = 0.7182$ , $c = 1.3388$ , $\alpha = 85.4^\circ$ , $\beta = 81.3^\circ$ , $\gamma = 73^\circ$	[278]

**4.1. Фазовые равновесия в системах Cu-As-X**

**Система Cu-As-S.** Многочисленные работы о фазовых равновесиях и свойствах тройных фаз в системе Cu-As-S охватывающие период до начала 90-х годов прошлого века обобщены в [91, 237]. Показано, что имеющиеся данные по разрезу Cu<sub>2</sub>S-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> фазовой диаграммы противоречивы и отличаются друг от друга как по числу и составам тройных соединений, так и по температурам и характеру их плавления. В частности,

в [241] показано, что данная система квазиби-нарна и характеризуется образованием тройных соединений Cu<sub>5</sub>AsS<sub>4</sub>, Cu<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>, Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, Cu<sub>4</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и Cu<sub>6</sub>As<sub>4</sub>S<sub>9</sub>. Авторы [237] с учетом данных ряда работ представили несколько отличный от [238] вариант фазовой диаграммы, согласно которой в системе существуют 3 тройных соединения: Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, Cu<sub>4</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и Cu<sub>6</sub>As<sub>4</sub>S<sub>9</sub>. Следует отметить, что фаза Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub> по составу находится вне плоскости данного разреза, что ставит под сомне-

ние данные [237] о его квазибинарности. В работе [242] представлен новый обзор литературы по системе Cu–As–S, проведена критическая оценка и термодинамическое моделирование фазовой диаграммы.

В работах [243–246], опубликованных нашей группой, представлены результаты комплексного исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств системы Cu–As–S. На диаграмме твердофазных равновесий (рис. 4.3) нашли отражение тройные соединения  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$  и  $\text{CuAsS}$  – синтетические аналоги известных минералов. По данным [246], в отличие от ранее предложенных вариантов фазовой диаграммы разрез  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$  лишь частично квазибинарный (рис. 4.2). Это связано с тем, что ниже солидуса в области составов 0–40 мол. %  $\text{As}_2\text{S}_3$  данный разрез проходит через трехфазные поля  $\text{Cu}_2\text{S}+\text{II}+\text{IV}$  и  $\text{II}+\text{III}+\text{IV}$  (рис. 4.3). В [246] проведен детальный сравнительный анализ результатов авторов по этому разрезу с литературными данными.

Ликвидус этой системы (рис. 4.4) состоит из 14 полей первичной кристаллизации фаз, из которых два (CuS и S) вырождены у серного угла концентрационного треугольника. Эта часть фазовой диаграммы схематически показана в увеличенном виде. Система характеризуется наличием двух широких областей расслаивания, образованных проникновением соответствующих областей граничной системы Cu–S вглубь концентрационного треугольника. На рис. 4.4 приведена еще одна область расслаивания, исходящая из бинарной системы As–S. Однако границы этой области точно не установлены и отмечены пунктирами.

**Система Cu–As–Se.** Фазовые равновесия в этой системе изучены по квазибинарному разрезу  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$  [247–250]. Данные этих работ значительно отличаются друг от друга. По данным [247] в системе по перитектической реакции при 773 К образуется соединение  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ , область гомогенности которого простирается от 66.7 до 82 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . При перитектическом взаимодействии  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$  с расплавом образуется соединение  $\text{CuAsSe}_2$ , которое стабильно в интервале температур 550–720 К. В [247] не подтверждено соединение  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{Se}_9$ , ранее указанное в [249]. Второй вариант фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$  построен авторами [248]. Показано существование тройных соединений  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ . Первое существует в интервале температур 700–770 К, второе и

третье плавятся с разложением по перитектической реакции при 746 и 683 К. Еще один вариант  $T$ - $x$  диаграммы этой системы представлен в [250]. На ней нашло отражение только одно тройное соединение  $\text{CuAsSe}_2$ , плавящееся инконгруэнтно при 725 К.

По данным [249] практически квазибинарными являются также разрезы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4-\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_3\text{As}$  и  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4-\text{Se}$ . Первые два относятся к эвтектическому типу, а последующие характеризуются наличием монотектического и эвтектического равновесий.

В [250] представлена проекция поверхности ликвидуса системы Cu–As–Se, на которой нашли отражение 2 тройных соединения  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  и  $\text{CuAsSe}_2$ . Выявлены две области несмешиваемости, исходящие из бинарной системы Cu–Se. В работе также показано наличие в системе широкой области стеклообразования, примыкающей к бинарной системе As–Se.

Согласно [251] соединение  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  плавится инконгруэнтно при 773 К и претерпевает фазовый переход при 715 К. Низкотемпературная модификация имеет тетрагональную, а высокотемпературная – кубическую структуру.

В работах [252–254] представлены результаты исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств системы Cu–As–Se. Установлено, что она характеризуется наличием пяти тройных соединений:  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_9$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  и  $\text{CuAsSe}$  (рис. 4.3). Из них только первые два находятся на квазибинарном разрезе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 4.2). На рис. 4.4 представлена построенная нами с учетом данных [252–254] проекция поверхности ликвидуса. Она отражает поля первичной кристаллизации всех вышеуказанных селенидов меди–мышьяка. В подсистеме  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  наблюдается сложное взаимодействие компонентов, эта область диаграммы детально описана в [254].

**Система Cu–As–Te.** Согласно имеющимся данным [91], в этой системе тройные соединения не образуются.

#### 4.2. Фазовые равновесия в системах Cu–Sb–X

**Система Cu–Sb–S.** Исследования в области фазовых равновесий в системе Cu–Sb–S начались в начале прошлого века. Результаты многочисленных работ в разные годы были обобщены в монографии [91] и работах [256, 257].

Отметим некоторые работы, посвященные изучению разреза  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Авторы [258] показали, что этот разрез квазибинарный и образует



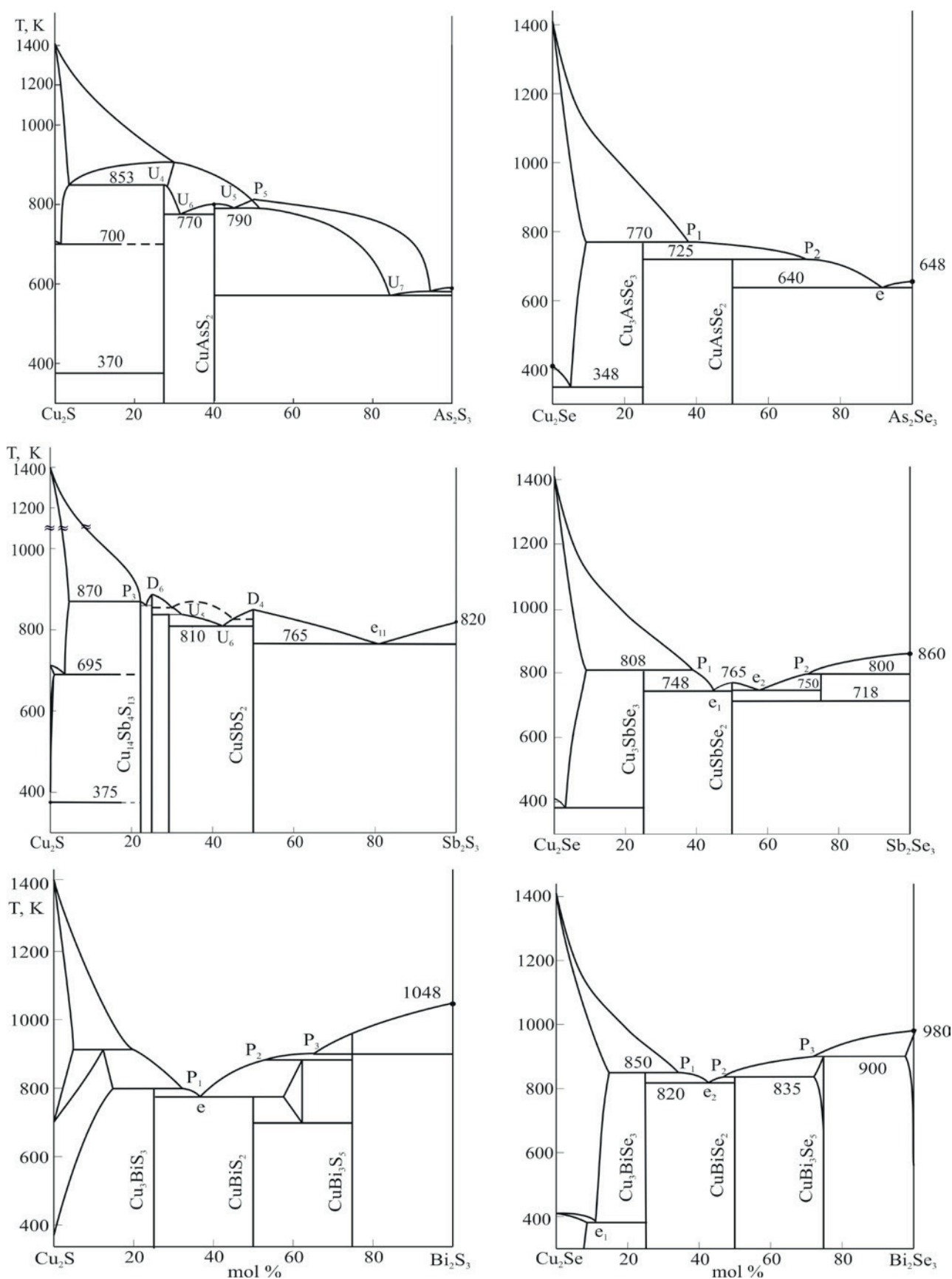
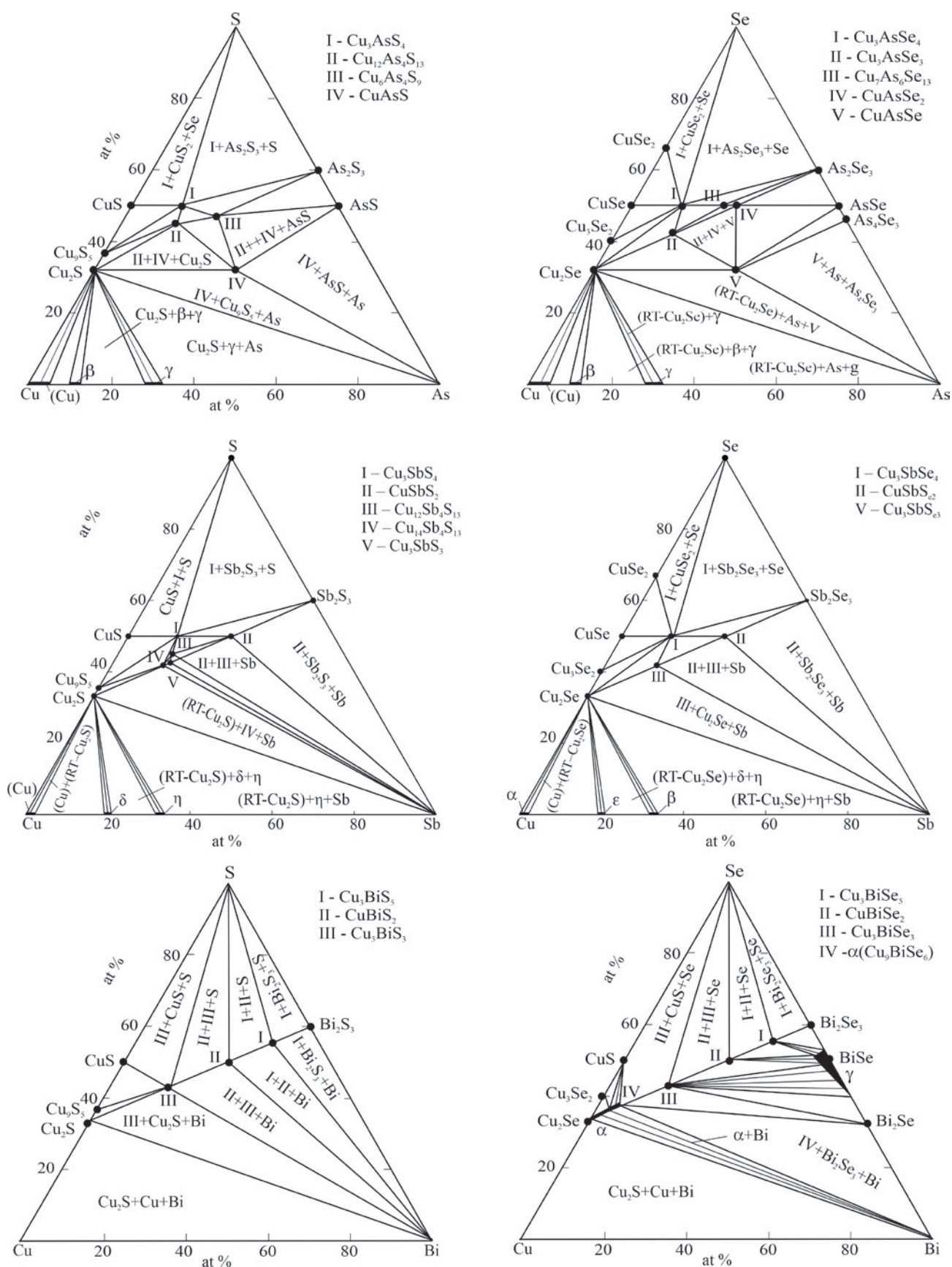


Рис. 4.2. Фазовые диаграммы систем  $\text{Cu}_2\text{X}-\text{B}^{\text{V}}\text{X}_3$


 Рис. 4.3. Диаграммы твердофазных равновесий систем Cu-B<sup>V</sup>-X при 300 K

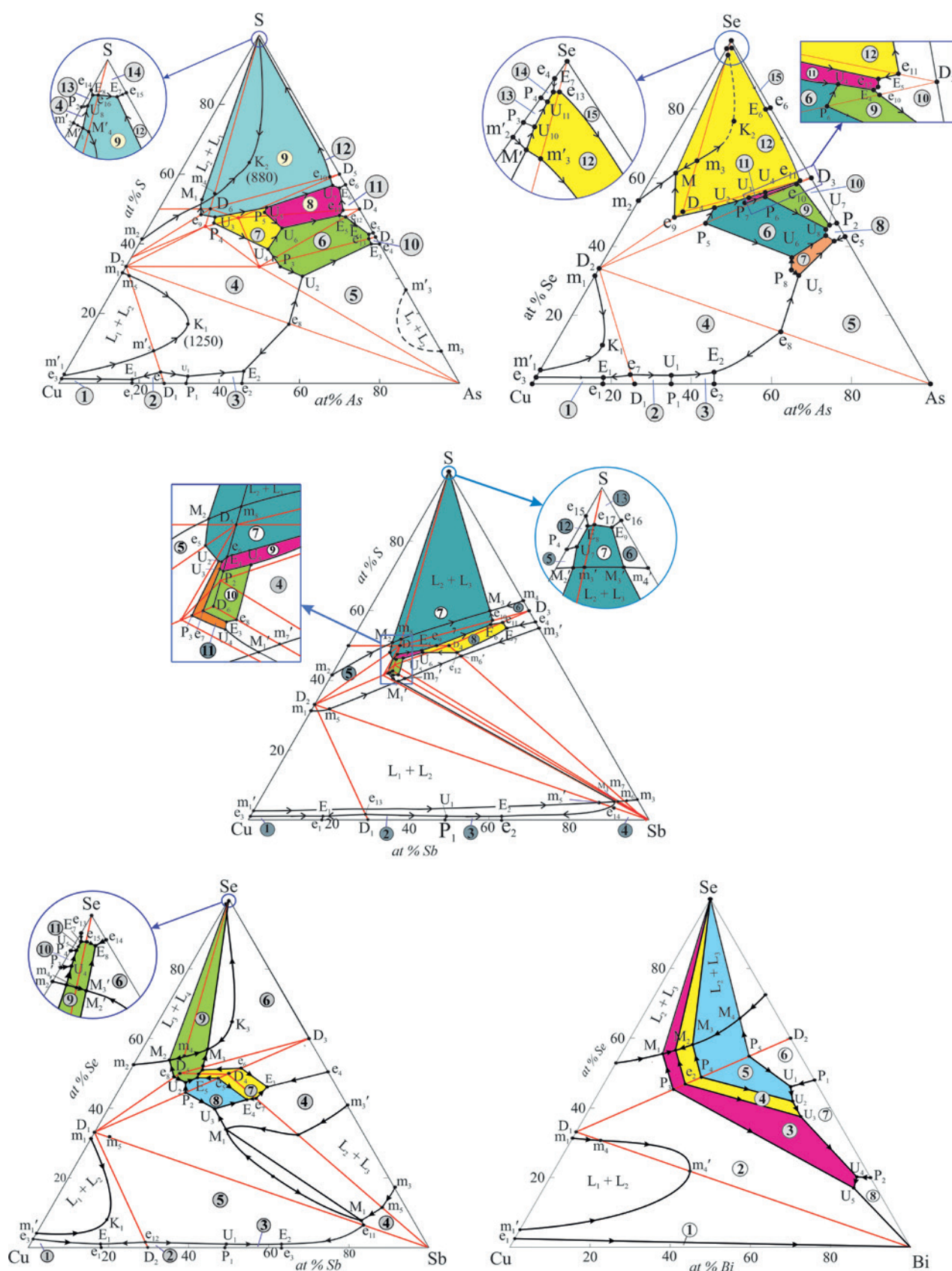


Рис. 4.4. Проекция поверхностей ликвидуса некоторых систем Cu-B<sup>v</sup>-X. Окрашенные поля – области первичной кристаллизации тройных соединений



тройные соединения  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  и  $\text{CuSbS}_2$ . По данным же [259] на нем существует только соединение  $\text{CuSbS}_2$  с конгруэнтным плавлением при 825 К. Детальное повторное исследование [260] показало, что вблизи  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  происходит сложное взаимодействие, связанное с распадом этого соединения ниже 400 К и образованием трех различных фаз.

В недавно опубликованной работе [257] система  $\text{Cu-S-Sb}$  изучена методом CALPHAD и представлена новая версия  $T$ - $x$  диаграммы разреза  $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ , значительно отличающаяся от предыдущих работ.

Полная  $T$ - $x$ - $y$  диаграмма, включающая различные политермические сечения и изотермическое сечение при 300 К (рис. 4.3), а также проекцию поверхности ликвидуса (рис. 4.4), представлена в работах [261, 262]. Согласно [261], при комнатной температуре в системе существуют тройные соединения  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  и  $\text{CuSbS}_2$  (рис. 4.3).

По данным [262] поверхность ликвидуса этой системы состоит из 13 полей первичной кристаллизации фаз. Поля кристаллизации  $\text{CuS}$  и  $\text{S}$  вырождены у серного угла концентрационного треугольника. Эта часть фазовой диаграммы схематически показана в увеличенном виде. Характерная особенность системы  $\text{Cu-Sb-S}$  состоит в том, что она имеет две широкие области расслаивания. Эти области имеют вид широких непрерывных полос между областями расслаивания граничных бинарных систем  $\text{Cu-S}$  и  $\text{Sb-S}$  и занимают ~ 90 % общей площади концентрационного треугольника. Некоторые кривые моновариантных равновесий пересекают области расслаивания и трансформируются в четырехфазные монотектические равновесия (сопряженные точки  $M_1 - M'_1$ ,  $M_2 - M'_2$  и  $M_3 - M'_3$  на рис. 4.4).

Следует отметить сложный характер фазовых равновесий в узкой области составов, выделенной прямоугольником и представленной в увеличенном виде. В [262] приведены данные по координатам невариантных равновесий на  $T$ - $x$ - $y$  диаграмме системы и проведен подробный сравнительный анализ с данными предыдущих работ. По данным этой работы, разрез  $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$  (рис. 4.2) частично квазибинарный. В области составов  $\geq 50$  мол. %  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  результаты совпадают с данными работ [258–260], согласно которым эта часть системы квазибинарна и относится к эвтектическому типу. Квазибинарным является также участок  $\leq 25$  мол. %  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Эта часть фазовой диаграммы характеризуется

образованием соединений  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  и  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ . Однако в промежуточном интервале составов (25–50 мол. %  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) разрез  $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$  не является квазибинарным. Представленные в [262] данные рентгеновского анализа убедительно демонстрируют наличие коннодной связи между фазой тетраэдрита –  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , которая по составу находится вне этого разреза, с элементарной сурьмой. Это приводит к образованию в указанном интервале составов трехфазных областей  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 + \text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} + \text{Sb}$  и  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} + \text{CuSbS}_2 + \text{Sb}$ .

**Система Cu-Sb-Se.** Квазибинарный разрез  $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$  изучен в работах [91, 259, 268–270]. По данным [259], в системе образуется одно соединение состава  $\text{CuSbSe}_2$ . В [256] фазовая диаграмма уточнена вблизи этого соединения. На фазовой диаграмме, представленной в [91], нашли отражение тройные соединения  $\text{CuSbSe}_2$  и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ . В недавно опубликованной работе [270] кроме этих соединений обнаружено соединение состава  $\text{CuSb}_3\text{Se}_5$ , которое существует в узком интервале температур 720–800 К (рис. 4.2).

На рис. 4.3 представлена диаграмма твердофазных равновесий при 300 К, а на рис. 4.4 – проекция поверхности ликвидуса, на которых отражены три тройных соединения:  $\text{CuSbSe}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ . В недавно опубликованной работе [271] система  $\text{Cu-Sb-Se}$  смоделирована методом CALPHAD и представлена проекция поверхности ликвидуса.

**Система Cu-Sb-Te.** Согласно [91], в этой системе тройные соединения не образуются. Соединение состава  $\text{CuSbTe}_2$ , указанное в некоторых ранних работах, в дальнейшем не нашло подтверждения.

#### 4.3. Фазовые равновесия в системах Cu-Bi-X

**Система Cu-Bi-S.** Фазовые равновесия в этой системе изучены в многочисленных работах в течение свыше 100 лет. Результаты этих работ обобщены в [91, 256]. Показано, что их результаты сильно отличаются друг от друга. На рис. 4.2 представлена  $T$ - $x$  диаграмма, построенная нами по данным [275]. Согласно этой диаграмме в системе образуются сульфиды с составами:  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$ ,  $\text{CuBiS}_2$  и  $\text{CuBi}_3\text{S}_5$ . Все они плавятся с разложением по перитектической реакции. Квазибинарным является также разрез  $\text{Cu}_2\text{S-Bi}$ , характеризующийся наличием монотектического и вырожденного эвтектического равновесий [276]. Согласно диаграмме твердофазных равновесий [91], при комнатной температуре существуют три сульфиды меди-висмута:  $\text{CuBi}_3\text{S}_5$ ,  $\text{CuBiS}_2$  и  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  (рис. 4.3).

**Система Cu-Bi-Se.** По данным [276] разрез  $\text{Cu}_2\text{Se-Bi}$  квазибинарный и образует диаграмму состояния с монотектическим и вырожденным у Bi эвтектическим равновесиями.

В работе [277] представлена первая версия  $T$ - $x$  диаграммы квазибинарного разреза  $\text{Cu}_2\text{Se-Bi}_2\text{Se}_3$ . Показано, что она относится к эвтектическому типу с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. В области твердых растворов на основе  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при составе 25 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$ ) происходит упорядочение. Согласно [277] фаза состава  $\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$  кристаллизуется в кубической сингонии (сверхструктура – к типу  $\text{CaF}_2$ ). По данным же [100] соединение  $\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$  имеет моноклинную структуру.

В литературе также имеются сведения о синтезе и кристаллической структуре тройных соединений  $\text{CuBiSe}_2$  и  $\text{CuBi}_3\text{Se}_5$  (табл. 4.1). Первое соединение кристаллизуется в кубической решетке, а второе имеет триклинную структуру.

В работе [279] обобщены результаты всех имеющихся работ по фазовым равновесиям в системе Cu-Bi-Se и представлена полная картина фазовых равновесий, включающая ряд политермических сечений, изотермическое сечение при комнатной температуре (рис. 4.3) и проекцию поверхности ликвидуса (рис. 4.4). В этой системе, как и в серосодержащей, образуются три тройных соединения  $\text{CuBi}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuBiSe}_2$  и  $\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$ , плавящиеся инконгруэнтно (рис. 4.2). В работе также представлен новый вариант фазовой диаграммы квазибинарного разреза  $\text{Cu}_2\text{Se-Bi}_2\text{Se}_3$ . Подтверждено образование в ней трех вышеуказанных тройных соединений, плавящихся по перитектической реакции при 900 K ( $\text{CuBi}_3\text{Se}_5$ ), 835 K ( $\text{CuBiSe}_2$ ) и 850 K ( $\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$ ). Также установлено, что соединение  $\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$  находится вне области гомогенности  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , которая имеет максимальную протяженность ~17 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  при 850 K.

**Система Cu-Bi-Te.** Согласно имеющимся данным [91], в этой системе тройные соединения не образуются.

#### 4.4. Термодинамические свойства халькогенидов меди с рЗ-элементами

Стандартные интегральные термодинамические функции сульфидов и селенидов меди-мышьяка определены измерением ЭДС концентрационных цепей типа (2.2) с твердым электролитом [245, 246] (табл. 4.2). Эти комплексы данных для соединений  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ,  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$  и  $\text{CuAsS}$  значительно (до 20 %) ниже, приведенных в [280], и более близки к данным [283, 284].

К сожалению, термодинамические данные [280–284] приведены без погрешностей, что затрудняет оценку степени их достоверности. Мы полагаем, что данные работы [280] являются сильно завышенными.

В табл. 4.2 также приведены данные по стандартным интегральным термодинамическим функциям халькогенидов меди-сурьмы и меди-висмута. Практически для всех этих соединений получены полные взаимосогласованные комплексы термодинамических величин с использованием метода ЭДС с  $\text{Cu}^+$  проводящим электролитом. Термодинамические функции  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  и  $\text{CuSbS}_2$  определенные методом ЭДС [261, 285] за исключением  $D_f G^0(298 \text{ K})$  для последнего соединения, находятся в хорошем соответствии с калориметрическими данными [263, 286].

Таким образом, для тройных систем Cu-BV-S(Se) имеются взаимосогласованные комплексы данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам, причем для пяти систем построены полные  $T$ - $x$ -у диаграммы, определены поля первичной кристаллизации тройных фаз.

## 5. Заключение

Таким образом, выше представленные результаты многочисленных работ показывают достижение заметных успехов в разработке экологически безопасных и доступных функциональных материалов на основе халькогенидов меди с  $p^1$ - $p^3$ -элементами. Анализ показывает, что улучшение и оптимизация функциональных свойств этих материалов в значительной степени связана с целенаправленными исследованиями по вариации их состава и структуры.

В данном обзоре обобщены работы по изучению фазовых равновесий в тройных системах Cu-Tl( $\text{B}^{\text{IV}}$ ,  $\text{B}^{\text{V}}$ )-X ( $\text{B}^{\text{IV}}$ -Si, Ge, Sn;  $\text{B}^{\text{V}}$ -As, Sb, Bi; X-S, Se, Te) и по некоторым концентрационным плоскостям и разрезам четверных систем, образующих твердые растворы различных типов замещения на основе тройных соединений вышеуказанных систем. Изученные фазовые диаграммы, несмотря на то, что они охватывают лишь малую часть подобных систем, содержат ценную информацию, открывающую широкие возможности для научно обоснованной манипуляции состава и структуры, включая концепцию энтропийной инженерии. Здесь нами приведены также данные по фундаментальным термодинамическим свойствам тройных соединений

**Таблица 4.2.** Стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тройных фаз систем Cu-B<sup>V</sup>-S(Se)

Соединение	$-\Delta_f G^0$ (298 K)	$-\Delta_f H^0$ (298 K)	$S_{298}^0$ Дж/(моль·K)	Источник
	кДж·моль <sup>-1</sup>			
Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	179.2±0.6	172.2±2.6	278±8	[245, 246]
	211.6	215.7	276.6	[283]
	230.4	224.0	285.0	[281]
		179.0	256.4	[282]
			277.2	[284]
Cu <sub>6</sub> As <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	445.3±1.6	434.6±7.5	668±22	[245, 246]
	517.8	505.1	673.0	[280]
Cu <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	701.8±2.5	673.7±10.7	1050±13	[245, 246]
CuAsS	69.5±0.3	64.1±1.7	109±5	[245, 246]
	76.2	76.5	100.0	[280]
Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>4</sub>	147.3±0.5	146.3±1.5	307±13	[253]
Cu <sub>7</sub> As <sub>6</sub> Se <sub>9</sub>	441.8±2.3	446.1±11.7	970±27	[284]
CuAsSe <sub>2</sub>	66.6±0.4	67.3±2.0	150.9±6.2	[255]
	99.5±4.8	97.9±5.1	158±5	[285]
Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>3</sub>	141.8±0.5	140.0±2.0	258.5±5.6	[285]
CuAsSe	55.1±0.3	55.6±2.0	109.5±4.7	[285]
Cu <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub>	254.7 ± 2.3	247.8 ± 2.3	295.6 ± 7.0	[261]
CuSbS <sub>2</sub>	128.5 ± 2.2	126.9 ± 2.4	147.5 ± 3.8	[261]
	*132.7±4.2	130.8±4.4	-	[263]
	130.6±6.0	131.7±5.2	-	[286]
Cu <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	958.7 ± 9.6	929.7 ± 11.2	1092.0 ± 29.0	[261]
Cu <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	226.4 ± 2.3	219.0 ± 2.6	265.5 ± 7.2	[261]
	*221.6±6.0	215.0±6.2	-	[286]
Cu <sub>14</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	971.7 ± 9.8	984.8 ± 11.9	1018.0 ± 33.0	[261]
Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>4</sub>	191.6±2.5	178.6±5.4	358.18	[285]
CuSbSe <sub>2</sub>	101.4±1.8	98.5±2.2	173±8	[285]
	77.3±1.3	104.8±1.7	-	[286]
Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub>	175.6±2.5	164.0±5.3	311±15	[286]
CuBiS <sub>2</sub>	138.6±4.0	138.2±2.9	156±12	[50]
Cu <sub>3</sub> BiS <sub>3</sub>	213.0±4.4	209.9±5.2	264±21	[50]
CuBi <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	248.7±1.9	248.6±5.8	421.9±7.8	[50]
CuBiSe <sub>2</sub>	107.6±0.8	105.9±2.51	189.8±2.4	[279]
Cu <sub>3</sub> BiSe <sub>3</sub>	162.5±1.2	155.9±5.7	315.0±8.5	[279]
Cu <sub>9</sub> BiSe <sub>6</sub>	324.8±3.5	313.1±18.6	659±28	[279]

**Примечание:** – наш расчет из калориметрических данных [286]

рассматриваемых систем. Большинство из них получены с использованием метода ЭДС, что позволило обеспечить не только согласованность значений функций  $\Delta_f G^0$ ,  $\Delta_f H^0$  и  $S^0$  между собой, но и их взаимосогласованность с фазовыми диаграммами.

В то же время необходимо отметить, что в работах по изучению физических свойств сложных халькогенидов меди при выборе составов

образцов и условий синтеза фазовые диаграммы и термодинамические данные используются не в полной мере. Считаем важным устранение этого пробела дальнейшее развитие исследований по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам подобных и более сложных систем. Это позволило бы получить термодинамически стабильные в широких интервалах составов и температур сложные халькогениды на ос-



нове меди, включая высокоэнтропийные фазы с высокими прикладными характеристиками.

### Заявленный вклад авторов

Бабанлы М. Б. – идея, написание статьи, научное редактирование текста; Машадиева Л. Ф., Имамалиева С. З. и Бабанлы Д. М. – поиск и анализ литературных данных, участие в написании статьи, составление рисунков и таблиц; Тагиев Д. Б. и Юсубов Ю. А. – участие в обработке литературных данных и редактировании статьи

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

- Новоселова А. В., Лазарев В. Б. *Физико-химические свойства полупроводниковых материалов*. М.: Наука; 1979. 340 с.
- Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В., Шелимова Л. Е., Скуднова Е. В. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. М.: Наука; 1968.
- Физика и химия соединений  $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$*  / Пер. с англ. под ред. С. А. Медведева. М.: Мир; 1970. 624 с.
- Лазарев В. Б., Беруль С. И., Салов А. В. *Тройные полупроводниковые соединения в системах  $A^{\text{I}}-B^{\text{V}}-C^{\text{VI}}$* . М.: Наука; 1982. 150 с.
- Ahluwalia G. K. (ed.). *Applications of chalcogenides: S, Se, and Te*. Springer, 2016. 461p.
- Woodrow P. *Chalcogenides: advances in research and applications*. New York: Nova Science Publishers, 2018. 111 p.
- Scheer R., Schock H. W. *Chalcogenide photovoltaics: physics, technologies, and thin film devices*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. 384 p.
- Alonso-Vante N. *Chalcogenide materials for energy conversion: pathways to oxygen and hydrogen reactions*. New York: Springer; 2018. 234 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-89612-0>
- Khan M. M. *Chalcogenide-based nanomaterials as photocatalysts*. Amsterdam: Elsevier, 2021. 376 p.
- Hasan M. Z., Kane C. L. *Colloquium: topological insulators*. *Reviews of Modern Physics*. 2010;82: 3045–3067. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045>
- Hagmann A. J. Chalcogenide topological insulators. In: *Chalcogenide from 3D to 2D and beyond*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2020. p. 305–337. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102687-8.00015-4>
- Flammini R., Colonna S., Hogan C., ... Ronci F. Evidence of  $\beta$ -antimonene at the  $\text{Sb}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  interface. *Nanotechnology*. 2018;29(6): 065704. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaa2c4>
- Tian W., Yu W., Shi J., Wang Y. The property, preparation and application of topological insulators: a review. *Material*. 2017;10(7): 814. <https://doi.org/10.3390/ma10070814>
- Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevel'kov A. V., Amiraslanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(13): 1703–1729. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
- Pacile D., Ereemeev S. V., Caputo M., ... Papagno M. Deep insight into the electronic structure of ternary topological insulators: A comparative study of  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  and  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ . *Physica Status Solidi (RRL)*. 2018;12(12): 1800341–8. <https://doi.org/10.1002/pssr.201800341>
- Nurmamat M., Okamoto K., Zhu S., ... Kimura A. Topologically non-trivial phase-change compound  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ . *ACS Nano*. 2020;14(7): 9059–9065. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04145>
- Shvets I. A., Klimovskikh I. I., Aliev Z. S., ... Chulkov E. V. Impact of stoichiometry and disorder on the electronic structure of the  $\text{PbBi}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$  topological insulator. *Physical Review B*. 2017;96: 235124–235127. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.235124>
- Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., ... Chulkov E. V. Prediction and observation of an anti-ferromagnetic topological insulator. *Nature*. 2019;576: 416–422. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
- Jahangirli Z. A., Alizade E. H., Aliev Z. S., ... Chulkov E. V. Electronic structure and dielectric function of Mn-Bi-Te layered compounds. *Journal of Vacuum Science and Technology B*. 2019;37: 062910. <https://doi.org/10.1116/1.5122702>
- Ereemeev S. V., Rusinov I. P., Koroteev Yu. M., ... Chulkov E. V. Topological magnetic materials of the  $(\text{MnSb}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  van der Waals compounds family. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2021;12(17): 4268–4277. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c00875>
- Garnica M., Otrokov M. M., Casado Aguilar P., ... Miranda R. Native point defects and their implications for the Dirac point gap at  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  (0001). *npj Quantum Materials*. 2022;7: 7. <https://doi.org/10.1038/s41535-021-00414-6>
- Coughlan C., Ibanez M., Dobrozhan O., Singh A., Cabot A., Ryan K. M. Compound copper chalcogenide nanocrystals. *Chemical Reviews*. 2017;117(9): 5865–6109. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00376>
- Xing C., Lei Y., Liu M., Wu S., He W. Environment-friendly Cu-based thin film solar cells: materials, devices and charge carrier dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23: 16469–16487. <https://doi.org/10.1039/D1CP02067F>
- Fu H. Environmentally friendly and earth-abundant colloidal chalcogenide nanocrystals for photovoltaic applications. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6: 414–445. <https://doi.org/10.1039/C7TC04952H>
- Kumar M., Meena B., Subramanyam P., Suryakala D., Subrahmanyam C. Emerging copper-based semiconducting materials for photocathodic applications in solar driven water splitting. *Catalysts*. 2022;12(10): 1198. <https://doi.org/10.3390/catal12101198>
- Akhil S., Balakrishna R. G.  $\text{CuBiSe}_2$  quantum dots as ecofriendly photosensitizers for solar cells. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering Journal*. 2022;10(39): 13176–13184. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04333>

27. Deng T., Wei T. R., Song Q., ... Chen L. Thermoelectric properties of  $n$ -type  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ -based compounds. *RSC Advances*. 2019;9: 7826. <https://doi.org/10.1039/c9ra00077a>
28. Choudhury A., Mohapatra S., Asl H. Y., ... Petricek V. New insights into the structure, chemistry, and properties of  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 2017;253: 192–201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.033>
29. Ivanchenko M., Jing H. Smart design of noble metal–copper chalcogenide dual plasmonic heteronanoarchitectures for emerging applications: progress and prospects. *Chemistry of Materials*. 2023;35(12): 4598–4620. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00346>
30. Zhou N., Zhao H., Li X., ... Tong X. Activating earth-abundant element-based colloidal copper chalcogenide quantum dots for photodetector and optoelectronic synapse applications. *ACS Materials Letters*. 2023;5(4): 1209–1218. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.3c00035>
31. Polevik A. O., Sobolev A. V., Glazkova I. S., ... Shevelkov A. V. Interplay between Fe(II) and Fe(III) and its impact on thermoelectric pProperties of iron-substituted colusites  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ . *Compounds*. 2023;3: 348–364. <https://doi.org/10.3390/compounds3020027>
32. Polevik A. O., Efimova A. S., Sobolev A. V., ... Shevelkov A. V. Atomic distribution, electron transfer, and charge compensation in artificial iron-bearing colusites  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_{2-x}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2024;976: 173280. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173280>
33. Nasonova D. I., Sobolev A. V., Presniakov I. A., Presniakov I. A., Andreeva K. D., Shevelkov A. V. Position and oxidation state of tin in Sn-bearing tetrahedrites  $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;778: 774–778. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.168>
34. Reddy V. R. M., Pallavolu M. R., Guddeti P. R., ... Park C. Review on  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , and  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  thin films and their photovoltaic performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019;76: 39–74. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.035>
35. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Materials Today*. 2021;48: 198–213. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007>
36. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: structure – property relations of high temperature ion conductors, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 2005; 220(2-3): 281–294. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.2.281.59142>
37. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Alverdiyev I. J. Phase diagrams in the development of the argyrodite family compounds and solid solutions based on them. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45: 228–255. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01088-w>
38. Wu X., Liu K., Wang R., Yang G., Lin J., Liu X. Multifunctional  $\text{CuBiS}_2$  nanoparticles for computed tomography guided photothermal therapy in preventing arterial restenosis after endovascular treatment. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020; 8: 585631. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.585631>
39. Askari N., Askari M. B. Apoptosis-inducing and image-guided photothermal properties of smart nano  $\text{CuBiS}_2$ . *Materials Research Express*. 2019;6: 065404. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0c3e>
40. Zhou M., Tian M., Li C. Copper-based nanomaterials for cancer imaging and therapy. *Bioconjugate Chemistry*. 2016;27(5): 1188–99. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.6b00156>
41. Mindat.org: *Open database of minerals, rocks, meteorites and the localities they come from*. Available at: <http://www.mindat.org>
42. Filippou D., Germain P., Grammatikopoulos T. Recovery of metal values from copper–arsenic minerals and other related resources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2007;28: 247–298. <https://doi.org/10.1080/08827500601013009>
43. Афиногенов Ю. П., Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Зломанов В. П. *Физико-химический анализ многокомпонентных систем*. М.: МФТИБ; 2006. 332 с.
44. Лазарев В. Б., Шевченко В. И., Маренкин С. Ф. Некоторые проблемы физико-химии и материаловедения новых полупроводников. В кн.: *Физические методы исследования неорганических материалов*. М.: Наука; 1981. с. 19–34.
45. West D. R. F. *Ternary phase diagrams in materials science*. Boca Raton: CRC Press; 2013. 3rd edition. p. 240. <https://doi.org/10.1201/9781003077213>
46. Saka H. *Introduction to phase diagrams in materials science and engineering*. London: World Scientific Publishing Company; 2020. pp.188. <https://doi.org/10.1142/11368>
47. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Taghiyev D.B., Yusibov Y.A. Some issues of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenide systems by the EMF method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(13): 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
48. Имамалиева С. З. Фазовые диаграммы в разработке теллуридов таллия - РЗЭ со структурой  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  и многокомпонентных фаз на их основе. *Обзор. Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018. 20(3), 332–347. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/570>
49. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Imamaliyeva S. Z., Tagiev D. B., Babanly D. M., Yusibov Yu. A. Thermodynamic properties of complex copper chalcogenides. Review. *Chemical Problems*. 2024;3: 243–280. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2024-3-243-280>
50. Babanly M. B., Yusibov Yu. A., Babanly N. B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary copper and silver chalcogenides. In: *Electromotive force and measurement in several systems*. S. Kara (ed.). Intechweb.Org. 2011. p. 57–78. <https://doi.org/10.5772/28934>
51. Бабанлы М. Б., Юсиров Ю. А. *Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем*. Баку: ЭЛМ; 2011. 306 с.
52. Бабанлы М. Б., Азизуллу А. Кулиев А. А. Термодинамические свойства промежуточных фаз в системах  $\text{Tl-Sb (Bi)-Te}$ . *Журнал физической химии*. 1985;59(3): 676–678.
53. Бабанлы М. Б., Гасанов Р. Ф., Юсиров Ю. А. Термодинамические свойства и твердо-фазные равновесия в системе  $\text{Tl-Ga-Te}$ . *Неорганические материалы*. 1991;27(7): 1402–1406.

54. Бабанлы М. Б., Кулиев А. А., Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы Ag-Tl-Te. *Журнал неорганической химии*. 1982;27(6): 1538.
55. Бабанлы М. Б., Мурадова Г. В., Ильясы Т. М., Бабанлы Д. М. Твердофазные равновесия и термодинамические свойства системы  $Tl_2Se-As_2Se_3-Se$ . *Журнал неорганической химии*. 2012;57(2): 315–318. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17313410>
56. Алиев З. С., Бабанлы М. Б. Твердофазовые равновесия в системе Bi-Te-I и термодинамические свойства теллуридов висмута. *Неорганические материалы*. 2008; 44(10): 1203–1207. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11532719>
57. Jafarov Y. I., Ismaylova S. A., Aliev Z. S., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Experimental study of the phase diagram and thermodynamic properties of the Tl-Sb-S system. *CALPHAD*. 2016;55: 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.09.007>
58. Бабанлы Д. М., Алиев З. С., Джафарли Ф. Я., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе Tl-TlCl-Te и термодинамические свойства соединения  $Tl_2Te_2Cl$ . *Журнал неорганической химии*. 2011;56(3): 483–489. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15609054>
59. Seidzade A. E., Orujlu E. N., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Solid-phase equilibria in the SnTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te system and the thermodynamic properties of the tin-antimony tellurides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022;67(5): 683–690. <https://doi.org/10.1134/S003602362205014X>
60. Aliev Z. S., Zúñiga F. J., Koroteev Y. M., ... Chulkov E. V. Insight on a novel layered semiconductors: CuTlS and CuTlSe. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016;242: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.036>
61. Vijayan K., Thirumalaisamy L., Vijayachamundeeswari S. P., Sivaperuman K., Ahsan N., Okada Y. A novel approach for designing a sub-bandgap in CuGa(S,Te)<sub>2</sub> thin films assisted with numerical simulation of solar cell devices for photovoltaic application. *ACS Omega*. 2023;8(25): 22414–22427. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08196>
62. Vijayan K., Vijayachamundeeswari S. P. Scrutinizing the effect of substrate temperature and enhancing the multifunctional attributes of spray deposited copper gallium sulfide (CuGaS<sub>2</sub>) thin films. *Phase Transitions*. 2023;96(8): 607–619. <https://doi.org/10.1080/01411594.2023.2238110>
63. Maeda T., Nakanishi R., Yanagita M., Wada T. Control of electronic structure in Cu(In, Ga)(S, Se)<sub>2</sub> for high-efficiency solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2020;59: SGGF12. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab69e0>
64. Shukla S., Sood M., Adeleye D., ... Siebentritt S. Over 15% efficient wide-band-gap Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> solar cell: suppressing bulk and interface recombination through composition engineering. *Joule*. 2021;5(7): 1816–1831. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.05.004>
65. Yang Y., Xiong X., Han J. Modification of surface and interface of copper indium gallium selenide thin films with sulfurization. *Emerging Materials Research*. 2022;11(3): 325–330. <https://doi.org/10.1680/jemmr.21.00171>
66. Stanbery B. J., Abou-Ras D., Yamada A., Mansfield L. CIGS photovoltaics: reviewing an evolving paradigm. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2021;55(17): 173001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac4363>
67. Li W., Song Q., Zhao C., ... Yang C. Toward high-efficiency Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells by a simultaneous selenization and sulfurization rapid thermal process. *ACS Applied Energy Materials Journal*. 2021;4(12): 14546–14553. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03198>
68. Khavari F., Keller J., Larsen J. K., Sopiha K. V., Törndahl T., Edoff M. Comparison of sulfur incorporation into CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub> thin-film solar absorbers. *Physica Status Solidi A*. 2020;217(22). <https://doi.org/10.1002/pssa.202000415>
69. Wang Y., Yang Y., Wang L., ... Guo Z. Design, photoelectric properties and electron transition mechanism of Cr doped p-CuGaS<sub>2</sub> compound based on intermediate band effect. *Materials Today Physics*. 2021;21: 100545. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100545>
70. Fan F. J., Liang Wu L., Yu S.-H. Energetic I-III-VI<sub>2</sub> and I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> nanocrystals: synthesis, photovoltaic and thermoelectric applications. *Energy Environmental Science*. 2014;7: 190–208. <https://doi.org/10.1039/C3EE41437J>
71. Torimoto T., Kameyama T., Uematsu T., Kuwabata S. Controlling optical properties and electronic energy structure of I-III-VI semiconductor quantum dots for improving their photofunctions. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2023;54: 100569. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100569>
72. Gullu H. H., Isik M., Gasanly N. M. Structural and optical properties of thermally evaporated Cu-Ga-S (CGS) thin films. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;547: 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.08.015>
73. Soni A., Gupta V., Arora C. M., Dashora A., Ahuja B. L. Electronic structure and optical properties of CuGaS<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub> solar cell materials. *Solar Energy*. 2010;84(8): 1481–1489. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.05.010>
74. Candeias M. B., Fernandes T. V., Falcão B. P., ... Leitão J. P. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells for space applications: proton irradiation and annealing recovery. *Journal of Materials Science*. 2023;58: 16385–16401. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-09033-x>
75. Plata J. J., Posligua V., Márquez A. M., Sanz J. F., Grau-Crespo R. Charting the lattice thermal conductivities of I-III-VI<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors. *Chemistry of Materials Journal*. 2022;34(6): 2833–2841. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00336>
76. Djelid K., Seddik T., Merabiha O., ... Bin Omran S. Effects of alloying chalcopyrite CuTlSe<sub>2</sub> with Na on the electronic structure and thermoelectric coefficients: DFT investigation. *The European Physical Journal Plus*. 2022;137: 1347. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-022-03577-8>
77. Gudelli V. K., Kanchana V., Vaitheeswaran G., Svane A., Christensen N. E. Thermoelectric properties of chalcopyrite type CuGaTe<sub>2</sub> and chalcostibite CuSbS<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*. 2013;114: 1223707-8. <https://doi.org/10.1063/1.4842095>
78. Plirdpring T., Kurosaki K., Kosuga A., ... Yamanaka S. Chalcopyrite CuGaTe<sub>2</sub>: a high-efficiency bulk thermoelectric material. *Advanced Materials*. 2012;24(127): 3622–3626. <https://doi.org/10.1002/adma.201200732>
79. Kurosaki K., Goto K., Kosuga A., Yamanaka S. Thermoelectric and thermophysical characteristics of Cu<sub>2</sub>Te-Tl<sub>2</sub>Te pseudo binary system. *Materials Transactions*. 2006;47(6): 1432–1435. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.1432>



80. Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of  $\text{TlCu}_3\text{Te}_2$  and  $\text{TlCu}_2\text{Te}_2$ . *Journal of Electronic Materials*. 2009;38: 1350–1353. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0664-z>
81. Jiang C., Tozawa M., Akiyoshi K.,... Torimoto T. Development of Cu–In–Ga–S quantum dots with a narrow emission peak for red electroluminescence. *The Journal of Chemical Physics*. 2023;158: 164708. <https://doi.org/10.1063/5.0144271>
82. Kim Y.-K., Ahn S.-H., Chung K., Cho Y.-S., Choi C.-J. The photoluminescence of  $\text{CuInS}_2$  nanocrystals: Effect of non-stoichiometry and surface modification. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22: 1516–1520. <https://doi.org/10.1039/c1jm13170b>
83. Isik M., Gasanly N.M., Gasanova L. G., Mahammadov A. Z. Thermoluminescence study in  $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{S}_8$  single crystals: application of heating rate and  $T_m$ - $T_{\text{stop}}$  methods. *Journal of Luminescence*. 2018;199: 334–338. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.076>
84. Kim J.-H., Han H., Kim M. K., ... Lim J. A. Solution-processed near-infrared  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  photodetectors with enhanced chalcopyrite crystallization and bandgap grading structure via potassium incorporation. *Science Reports*. 2021;11: 7820. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87359-9>
85. Nakamura M., Yamaguchi K., Kimoto Y., Yasaki Y., Kato T., Sugimoto H. Cd-free  $\text{Cu(In,Ga)(Se,S)}_2$  thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2019;9(6): 1863–1867. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2937218>
86. Clarke D., Breguel R. Analysis of thermodynamic properties of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  thin-film solar cells for viable space application. *PAM Review: Energy Science and Technology*. 2018;5: 131–149. <https://doi.org/10.5130/pamr.v5i0.1501>
87. Shevelkov A. V. Chemical aspects of the design of thermoelectric materials, *Russian Chemical Reviews*. 2008;77: 1–19. <https://doi.org/10.1070/rc2008v077n01abeh003746>
88. Berger R., Eriksson L. Crystal structure, refinement of monoclinic  $\text{TlCu}_3\text{Se}_2$ . *Journal of Less-Common Metals*. 1990;61: 101–108. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90318-e](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90318-e)
89. Klepp K. O., Yvon K. Thallium dithiotricuprate (I). *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1980;36: 2389–2391. <https://doi.org/10.1107/s0567740880008795>
90. Norén L., Larsson K., Delaplane R. G., Berger R. Size or polarisability effects? A comparative study of  $\text{TlCu}_3\text{S}_4$  and  $\text{TlCu}_3\text{Se}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2001;314: 114–123. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01202-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01202-0)
91. Бабанлы М. Б., Юсубов Ю. А., Абишев В. Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ, 1993. 342 с.
92. Абишев В. Т., Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Фазовые равновесия в системе  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$ . *Известия высших учебных заведений. Серия. Химия и химическая технология*. 1978;21(5): 630–632.
93. Mammadov M. I., Alizade M. Z., Zamanov S. K., Aliyev O. M. Study of the phase diagram of the  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$  system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1978;14(8): 1527–1529.
94. Gardes B., Brun G., Raymond A., Tedenac J. C. Trois phases ternaire Cu–Tl–S. *Materials Research Bulletin*. 1979;14(7): 943–946. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90161-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90161-2)
95. Sobbot E. Das system  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$ . *Monatshefte Chemie*. 1994;115(12): 1397–1400. <https://doi.org/10.1007/BF00816337>
96. Babanly M. B., Un L. T., Kuliev A.A. System  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CuTlS}-\text{S}$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1985;30(4): 1047–1050.
97. Babanly M. B., Un L. T., Kuliev A. A. System  $\text{Tl}-\text{Tl}_2\text{S}-\text{CuTlS}-\text{Cu}$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1985;30(4): 1043–1046.
98. Babanly M. B., Un L. T., Kuliev A. A. System Cu–Tl–S. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1986;32(7): 1837–1844.
99. Abishov V. T., Babanly M. B., Kuliev A.A. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{Se}$  system. *Inorganic Materials*. 1979;15(11): 1926.
100. Ворошилов Ю. В., Евстигнеева Т. Л., Некрасов И. Я. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов. М.: Наука, 1989. 225 с.
101. Babanly N. B. Thermodynamic properties of some ternary phases of the Cu–Tl–Se system. *Inorganic Materials*. 2011;47: 1306–1310. <https://doi.org/10.1134/S0020168511120016>
102. Бабанлы Н. Б. Фазовая диаграмма системы  $\text{Tl}-\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}$ . *Journal of Qafqaz University-Chemistry*. 2015;5(1): 43–50.
103. Ковалева И. С., Кранчевич К. С., Никольская Г. Ф. Разрез  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}_3$  в системе Cu–Tl–Te. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1971;7(5): 865–867.
104. Babanly N. B., Salimov Z. E., Akhmedov M. M., Babanly M. B. Thermodynamic study of the Cu–Tl–Te system by the EMF method with solid electrolyte  $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ . *Russian Journal of Electrochemistry*. 2012;48: 68–73. <https://doi.org/10.1134/S1023193512010041>
105. Klepp K. O. Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{TlCu}_3\text{Te}_2$ : ein Tellurocuprat mit aufgefuehltem  $\text{CuAl}_2$ -typ. *Journal of the Less-Common Metals*. 1987;127: 79–89. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90194-9)
106. Bradtmöller S., Böttcher P. Crystal structure of copper tetrathallium trutelluride  $\text{CuTl}_4\text{Te}_3$ . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1994;209: 97. <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.1.97>
107. Babanly M. B., Salimov Z. E., Babanly N. B., Imamaliyeva S. Z. Thermodynamic properties of copper thallium tellurides. *Inorganic Materials*. 2011;47: 361–364. <https://doi.org/10.1134/S0020168511040030>
108. Babanly N. B., Aliev Z. S., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. A thermodynamic study of Cu–Tl–S system by EMF method with  $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$  solid electrolyte. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2010;46: 354–358. <https://doi.org/10.1134/S1023193510030146>
109. Бабанлы М. Б., Юсубов Я. А., Абышов В. Т. Метод электродвижущих сил в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: БГУ; 1992. 327 с.
110. Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценко И. Б. Электрохимические методы исследования термодинамики металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига»; 2003. 334 с.

111. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Imamaliyeva S. Z., Babanlı M. B. Thermodynamic study of antimony chalcogenides by EMF method with an ionic liquid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;133(2): 1115–1120. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6812-4>
112. Osadchii E. G., Korepanov Y. I., Zhdanov N. N. A multichannel electrochemical cell with glycerin-based liquid electrolyte. *Instruments and Experimental Techniques*. 2016;59: 302–304. <https://doi.org/10.1134/S0020441216010255>
113. Voronin M. V., Osadchii E. G. Determination of thermodynamic properties of silver selenide by the galvanic cell method with solid and liquid electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2011;47: 420–426. <https://doi.org/10.1134/S1023193511040203>
114. Orujlu E. N., Babanlı D. M., Alakbarova T. M., Orujov N. I., Babanlı M. B. Study of the solid-phase equilibria in the GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te system and thermodynamic properties of GeTe-rich germanium bismuth tellurides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2024;196: 107323. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2024.107323>
115. Aliyev F. R., Orujlu E. N., Mashadiyeva L. F., Dashdiyeva G. B., Babanlı D. M. Solid – phase equilibria and thermodynamic properties of the Sb-Te-S system. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2024;25(1): 26–34. <https://doi.org/10.15330/pcss.25.1.26-34>
116. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P., ... Hupa L. Phase equilibria and thermodynamic properties of selected compounds in the Ag-Ga-Te-AgBr system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45: 447–458. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01095-x>
117. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P., ... Gladyshevskii R. Synthesis, thermodynamic properties, and structural characteristics of multicomponent compounds in the Ag-Ni-Sn-S System. *JOM*. 2023;75: 2016–2025. <https://doi.org/10.1007/s11837-023-05784-9>
118. Moroz M. V., Demchenko P. Y., Tesfaye F., Reshetnyak O. V. Thermodynamic properties of selected compounds of the Ag-In-Se system determined by the electromotive force method. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022;23(3): 575–581. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.575-581>
119. Babanlı N. B., Orujlu E. N., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanlı M. B. Thermodynamic investigation of silver-thallium tellurides by EMF method with solid electrolyte Ag<sub>4</sub>RbI<sub>3</sub>. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2019;128: 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.012>
120. Амирасланова А. Д., Мамедова А. Т., Имамалиева С. З., Алвердиев И. Д., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> и твердых растворов Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6-x</sub>Se<sub>x</sub> методом ЭДС с твердым Ag<sup>+</sup>-проводящим электролитом. *Электрохимия*. 2023;59(12): 834–842. <https://doi.org/10.31857/S0424857023120034>
121. Бабанлы М. Б., Абишов В. Т., Кулиев А. А. Кристаллическая решетка соединений Cu(Ag)TlX и фазовые равновесия в системах Cu(Ag)TlS-Cu(Ag)TlSe. *Известия высших учебных заведений. Серия. Химия и химическая технология*. 1981;24(8): 931–934.
122. Бабанлы М. Б., Ли Тай Ун, Кулиев А. А. Фазовые равновесия в системах CuTlS(Se)-AgTlS(Se). *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1985;21(10): 1649–1652.
123. Ли Тай Ун, Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Система AgTlS+CuTlSe+AgTlSe+CuTlS. *Журнал неорганической химии*. 1985;30(9): 2353–2355.
124. Бабанлы М. Б., Ли Тай Ун, Кулиев А. А. Изучение фазовых равновесий в системе CuTlS-CuTlSe-AgTlTe. *Известия высших учебных заведений. Серия. Химия и химическая технология*. 1986;29(2): 112–113.
125. Chalbaud L. M., Delgado G. D., Delgado J. M., Mora A. E., Sagredo V. Synthesis and single-crystal structural study of Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*. 1997;32(10): 1371–1376. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00115-3](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00115-3)
126. Li Y., Cao T., Liu G., ... Zhou M. Enhanced thermoelectric properties of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> by (Ag, In)-Co-doping. *Advanced Functional Materials*. 2016;26: 6025–6032. <https://doi.org/10.1002/adfm.201601486>
127. Ma R. L., Liu G., Li Y., ... Li L. Thermoelectric properties of S and Te-doped Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> prepared by combustion synthesis. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2018;1: 13–19. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1439609>
128. Prasad S., Rao A., Gahtori B., ... Kuo Y.-K. The low and high temperature thermoelectric properties of Sb doped Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*. 2016;83: 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.002>
129. Ding M., Bai C., Lang Y., ... Almutairi Z. Enhanced thermoelectric performance of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> by synergic effects via cobalt-doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024;988: 174272. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174272>
130. Ma R. L., Liu G., Li J., ... Li L. Effect of secondary phases on thermoelectric properties of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. *Ceramics International*. 2017;43(9): 7002–7010. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.126>
131. Siyar M., Siyar M., Cho J. Y., ... Parker C. Thermoelectric properties of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-SnS. *Journal of Composite Materials*. 2019;12(13): 2040–2043. <https://doi.org/10.3390/ma12132040>
132. Zhao D., Wang X., Wu D. Enhanced thermoelectric properties of graphene, Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> composites. *Crystals*. 2017;7: 71. <https://doi.org/10.3390/cryst7030071>
133. Yang J., Lu B., Song R., ... Qiao G. Realizing enhanced thermoelectric properties in Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub> via a synergistic effect of In and Ag dual-doping. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022;42(1): 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.009>
134. Yang J., Song R., Zhao L., ... Qiao G. Magnetic Ni doping induced high power factor of Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>-based bulk materials. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(6): 3473–3479. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.037>
135. Wang R., Li A., Huang T., ... Wang G. Enhanced thermoelectric performance in Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub> via (Ag, Ga)-co-doping on cation sites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;769: 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.318>
136. Jacob S., Delatouche B., Péré D., Jacob A., Chmielowski R. Insights into the thermoelectric properties of the Cu<sub>2</sub>Ge(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> solid solutions. *Materials Today*. 2017;4: 12349–12359. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.003>
137. Pejjai B., Reddy V. R. M., Gedi S., Park C. Review on earth-abundant and environmentally benign Cu-Sn-X

- (X = S, Se) nanoparticles by chemical synthesis for sustainable solar energy conversion. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018;60: 19–52. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.033>
138. Lokhande A. C., Chalapathy R. B. V., He M., Joo E. Development of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016;153: 4–107. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.003>
139. Chantana J., Chantana J., Uegaki H., Minemoto T. Influence of Na in  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  film on its physical properties and photovoltaic performances. *Thin Solid Films*. 2017;636: 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.044>
140. Chaudhari J. J., Joshi U. S. Fabrication of high quality  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin film solar cell with 1.12% power conversion efficiency obtain by low cost environment friendly sol-gel technique. *Materials Research Express*. 2018;5: 036203. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab20e>
141. De Wild J., Babbe F., Robert E. V. C. Silver-doped  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  absorber layers for solar cells application. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2018;8: 299–304. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2017.2764496>
142. Oliva F., Arqués L., Acebo L. Characterization of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  polymorphism and its impact on optoelectronic properties. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5: 23863–23871. <https://doi.org/10.1039/C7TA08705E>
143. Zaki M. Y., Sava F., Simandan I. D., ... Galca A. C.  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  phase formation from different metallic and binary chalcogenides stacks using magnetron sputtering. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2023;153: 107195. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107195>
144. Pallavolu M. R., Banerjee A. N., Minnam Reddy V. R., Joo S. W., Barai H. R., Park C. Status review on the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe) thin films for photovoltaic applications. *Solar Energy*. 2020;208: 1001–1030. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.095>
145. Yang C., Luo Y., Xia Y., ... Cui J. Improved thermoelectric performance of *p*-type argyrodite  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  via the simultaneous engineering of the electronic and phonon transports. *ACS Applied Materials and Interfaces Journal*. 2022;14: 16330–16337. <https://doi.org/10.1021/acsaami.2c02625>
146. Zong P., Li Y., Negishi R., Li Z., Zhang C., Wan C. Thermoelectric performance of  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  with high electronic band degeneracy. *ACS Applied Electronic Materials Journal*. 2023;6(5): 2832–2838. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00423>
147. Schwarzmüller S., Souchay D., Günther D., ... Oeckler O. Argyrodite-type  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_{6-x}\text{Te}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ): temperature-dependent crystal structure and thermoelectric properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2018;664: 1915–1922. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800453>
148. Fan Y., Wang G., Wang R., ... Zhou X.-Y. Enhanced thermoelectric properties of *p*-type argyrodites  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  through Cu vacancy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;822: 153665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153665>
149. Jiang B., Qiu P., Eikeland E., ... Chen L.  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ -based thermoelectric materials with an argyrodite structure. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017;5: 943–952. <https://doi.org/10.1039/C6TC05068A>
150. Brammertz G., Vermang B., ElAnzeery H., Sahayaraj S., Ranjbar S., Meuris M., Poortmans J. Fabrication and characterization of ternary  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  and  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  thin film layers for optoelectronic applications. *Thin Solid Films*. 2016;616: 649–654. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.049>
151. Gao L., Lee M.-H., Zhang J. Metal-cation substitutions induced the enhancement of second harmonic generation in  $\text{A}_8\text{BS}_6$  (A = Cu, and Ag; B = Si, Ge, and Sn). *New Journal of Chemistry*. 2019;43: 3719–3724. <https://doi.org/10.1039/C8NJ06270F>
152. Cambi L., Monselise G. G. *Gazzetta Chimica Italiana*. 1936;66: 696–700. Цитируется по [153]
153. Venkatraman M., Blachnik R., Schlieper A. The phase diagrams of  $\text{M}_2\text{X-SiX}_2$  (M is Cu, Ag; X is S, Se). *Thermochimica Acta*. 1995;249: 13–20. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)90666-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)90666-5)
154. Oleksyuk I. D., Piskach L. V., Zhibankov O. Y., Parasyuk O. V., Kogut Y. M., Phase diagrams of the quasi-binary systems  $\text{Cu}_2\text{S-SiS}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3\text{-PbS}$  and the crystal structure of the new quaternary compound  $\text{Cu}_2\text{PbSiS}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;399(1-2): 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.086>
155. Bayramova U. R., Babanly K. N., Ahmadov E. I., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S-Cu}_8\text{SiS}_6\text{-Cu}_8\text{GeS}_6$  system and thermodynamic functions of phase transitions of the  $\text{Cu}_8\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{S}_6$  argyrodite phases. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2023;44: 509–519. <https://doi.org/10.1007/s11669-023-01054-y>
156. Shpak O., Kogut Y., Fedorchuk A., Piskach L., Parasyuk O. The  $\text{Cu}_2\text{Se-PbSe-SiSe}_2$  system and the crystal structure of  $\text{CuPb}_{1.5}\text{SiSe}_4$ . *Lesia Ukrainka Eastern European National University Scientific Bulletin. Series: Chemical Sciences*. 2014;21(298): 39–47.
157. Байрамова У. Р., Бабанлы К. Н., Машадиёва Л. Ф., Юсипов Ю. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{Se-Cu}_8\text{SiSe}_6\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ . *Журнал неорганической химии*. 2023;68(11): 1614–1625. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600792>
158. Dogguy M., Rivet J., Flahaut J. Description du système ternaire Cu-Si-Te. *Journal of the Less Common Metals*. 1979;63(2): 129–145. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90238-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90238-8)
159. Chen X. A., Vada H., Sato A., Nozaki H. Synthesis, structure and electronic properties of  $\text{Cu}_2\text{SiQ}_3$  (Q = S, Se). *Journal of Alloys and Compounds*. 1999;290(1-2): 91–96. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00208-x](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00208-x)
160. Rivet J., Flahaut J., Laurelle P. Sur un groupe de composés ternaires à structure tétraédrique. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*. 1963;257: 161–164.
161. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. Etude du système  $\text{Cu}_2\text{S-GeS}_2$ , Surstructure du composé  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ . Transition de phase de  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ . *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1973;3: 859–862.
162. Alverdiyev I. J. Refinement of the phase diagram of the  $\text{Cu}_2\text{S-GeS}_2$  system. *Chemical Problems*. 2019;3(17): 423–428. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2019-3-423-428>
163. Chang Y. A., Neumann J. P., Choudary U. V. *Phase diagrams and thermodynamic properties of ternary copper-sulfur-metal systems*. Washington: International Copper Research Association; 1979. 191 p.



164. Lychmanyuk O. S., Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Stępień-Damm J., Daszkiewicz M., Pietraszko A. Investigation of the  $\text{Ho}_2\text{X}_3\text{-Cu}_2\text{X-ZX}_2$  (X = S, Se; Z = Si, Ge) systems. *Polish Journal of Chemistry*. 2008;81(3): 353–367.
165. Carcaly C., Chezeau N., Rivet J., Flahaut J. Description of the system  $\text{GeSe}_2\text{-Cu}_2\text{Se}$ . *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1973;1(4): 1191–1195.
166. Rogacheva E. I., Melikhova N., Panasenko N. M. A Study of the system  $\text{Cu}_2\text{Se-GeSe}_2$ . *Inorganic Materials*. 1975;11(5): 719–722.
167. Piskach L. V., Parasyuk O. V., Romanyuk Ya. E. The phase equilibria in the quasi-binary  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3/\text{Se}_3\text{-CdS/Se}$  systems. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000;299(1–2): 227–231. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00797-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00797-5)
168. Tomashik V. N. *Cu-Ge-Se (Copper-Germanium-Selenium)*. G. Effenberg, S. Ilyenko (eds.). Springer Materials – the Landolt-Börnstein database. 2006;11(1). p. 288–299.
169. Alverdiyev I. J. Refinement of the phase diagram of the  $\text{Cu}_2\text{Se-GeSe}$  system. *Chemical Problems*. 2019;17(3): 423–428. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2019-3-423-42>
170. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Соколова И. Ф. Система  $\text{Cu-Ge-Te}$ . *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1973;9(1): 129–131.
171. Dogguy M., Carcaly C., J. Rivet, Flahaut J. Description du système ternaire  $\text{Cu-Ge-Te}$ . *Journal of the Less Common Metals*. 1977;51(2): 181–199. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90081-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90081-9)
172. Yusibov Yu. A., Abyshov V. T., Nabyev B. A., Babanly M. B.  $\text{Cu-Cu}_2\text{Te-Cu}_2\text{Ge}$  system. *Inorganic Materials*. 1991;27(11): 2282–2284.
173. Olekseyuk I. D., Piskach L. V., Susa L. V. The  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3\text{-CdTe}$  system and the structure of compound  $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1996;41: 1356–1358.
174. Khanafer W., Rivet J., Flahaut J. Etude du ternaire  $\text{Cu-Sn-S}$ . Diagrammes d'équilibre des systèmes  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S-Sn}_2\text{S}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2$ . Etude cristallographique des composés  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ , et  $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ . *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1974;12: 267–276. (In French)
175. Moh G. H. Tin-containing mineral systems. Part II: Phase relations and mineral assemblage in the  $\text{Cu-Fe-Zn-S}$  system. *Chemie Der Erde*. 1975;34: 1–61.
176. Chang Y. A., Neuman J. P., Choudary U. V. Phase diagrams and thermodynamic properties of ternary copper-sulfur- metal systems:  $\text{Cu-S-Sn}$ . In: *Phase diagrams. Thermodynamic properties ternary copper- sulfur- metal systems*. 1979;7: 159–170.
177. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G., Henrion W., Tömm Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system  $\text{Cu-Sn-S}$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003;64(9–10): 1859–1862. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00172-0)
178. Jaulmes S., Rivet J., Laruelle P. Cuivre-étain-soufre  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1977;33: 540–542. <https://doi.org/10.1107/s0567740877004002>
179. Onoda M., Chen X., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . *Materials Research Bulletin*. 2000;35: 1563–1570. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00347-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00347-0)
180. Chen X., Wada H., Sato A., Mieno M. Synthesis, electrical conductivity, and crystal structure of  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  and structure refinement of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1998;139: 144–151. <https://doi.org/10.1006/JSSC.1998.7822>
181. Jemetio J. P. F., Zhou P., Kleinke H. Crystal structure, electronic structure and thermoelectric properties of  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2006;417: 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.030>
182. Jaulmes S., Julien Pouzol M., Rivet J., Jumas J. C., Maurin M. Structure cristalline du sulfure de cuivre et d'étain  $\text{CuSn}_{3.75}\text{S}_8$ . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1982; B38(1): 51–54. <https://doi.org/10.1107/s0567740882002027>
183. Tomashik V., Lebrun N., Perrot P. Copper-selenium-tin. In: *Landolt-Börnstein New Series. Group IV: physical chemistry, vol. 11, ternary alloy systems. Subvolum C. Non-ferrous metal systems. Pt. 1. Selected semiconductor systems*. Verlag, Berlin, Heidelberg: Springer; 2006. p. 361–373. [https://doi.org/10.1007/10915981\\_26](https://doi.org/10.1007/10915981_26)
184. Rivet J., Laruelle P., Flahaut J. Phase diagrams of the  $\text{SnSe-Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{SnSe}_2\text{-Cu}_2\text{Se}$  systems. Order-disorder phenomena and thermoconductivity of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  compound. *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1970;(5): 1667–1670.
185. Berger L. I., Kotina E. K. Phase diagrams of the  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-SnSe}$  and  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}$  systems. *Inorganic Materials*. 1973;9(3): 330–322.
186. Berger L. I., Kotina E. G., Oboznenko Yu. V., Obodovskaya A. E. Cross sections of the system  $\text{Cu-Sn-Se}$ . *Inorganic Materials*. 1973;9(2): 203–207.
187. Carcaly C., Rivet J., Flahaut J. Description du système ternaire  $\text{Cu-Sn-Te}$ . *Journal of the Less Common Metals*. 1975;41(1): 1–18. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90089-2)
188. Carcaly C., Rivet J., Flahaut J. Commentaires sur le système  $\text{Cu-Sn-Te}$ . *Journal of the Less Common Metals*. 1977;51(1): 165–171. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90184-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90184-9)
189. Tomashik V., Lebrun N. Copper-tin-tellurium. In: *Landolt-Börnstein New Series. Group IV: physical chemistry, vol. 11, ternary alloy systems. Subvolum C. Non-ferrous metal systems. Pt. 1. Selected semiconductor systems*. Verlag, Berlin, Heidelberg: Springer; 2006. pp. 374–386. [https://doi.org/10.1007/10915981\\_27](https://doi.org/10.1007/10915981_27)
190. Bayramova U. R., Ahmadov E. I., Babanly D. M., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Calorimetric study of phase transition of  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  and comparison with other argyrodite family compounds. *Chemical Problems*. 2023;4(21): 396–403. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2023-4-396-403>
191. Alverdiyev I. J., Imamaliyeva S. Z., Akhmedov E. I., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. Thermodynamic properties of some ternary compounds of the argyrodite family. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2023;4: 21–30. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2023-4-21-30>
192. Yusibov Yu. A., Aliyeva Z. M., Babanly M. B. Thermodynamic properties of the  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  compound. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2023;1: 108–114. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2023-1-108-114>
193. Abbasov A. S., Aliyeva N. A., Aliyev I. Ya., Asadov Y. G., Askerova A. A. Thermodynamic properties of the  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  and  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ . *Report of the Academy of Sciences of the Azerbaijan SSR*. 1987;42(12): 27–28.

194. Alverdiev I. J., Abbasova V. A., Yusibov Yu. A., Tagiev D. B., Babanly M. B. Термодинамическое исследование соединения  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  и твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{GeSe}_3$  методом электродвижущих сил с твердым электролитом  $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ . *Электрохимия*. 2018;54(2): 224–230. <https://doi.org/10.7868/S0424857018020068>
195. Alverdiyev I. J. Thermodynamic study of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  by EMF method with solid electrolyte  $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}$ . *Azerbaijan Journal of Physics*. 2019; XXV(3): 29–33.
196. Mustafayev F. M., Abbasov A. S., Aliyev I. Ya. Thermodynamic investigation of the  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ . *Report of the Academy of Sciences of the Azerbaijan SSR*. 1987;43(1): 51–54.
197. Столярова Т. А., Бричкина Е. А., Осадчий Е. Г. Стандартная энтальпия образования  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (мохит) из сульфидов. *Журнал неорганической химии*. 2020;65: 585–590. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050232>
198. Машадиёва Л. Ф., Алиева З. М., Мирзоева Р. Дж., Юсиров Ю. А., Шевельков А. В., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ . *Журнал неорганической химии*. 2022;67(5): 606–619. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050126>
199. Bagheri S. M., Alverdiyev I. J., Aliev Z. S., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Phase relationships in the  $1.5\text{GeS}_2+\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 \leftrightarrow 1.5\text{GeSe}_2+\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  reciprocal system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;625: 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.118>
200. Alverdiyev I. J., Aliev Z. S., Bagheri S. M., Mashadiyeva L. F., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Study of the  $2\text{Cu}_2\text{S}+\text{GeSe}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se}+\text{GeS}_2$  reciprocal system and thermodynamic properties of the  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_{6-x}\text{S}_x$  solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;691: 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>
201. Amiraslanova A. J., Mammadova A. T., Alverdiyev I. J., Yusibov Yu. A., Babanly M. B.  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6(\text{Se}_x) - \text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  systems: phase relations, synthesis, and characterization of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2023;1: 22–29. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2023-1-22-29>
202. Алвердиев И. Дж., Багхери С. М., Алиева З. М., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{Ag}_8\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$  и термодинамические свойства твердых растворов  $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_6$ . *Неорганические материалы*. 2017;53(8): 801–809. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17080036>
203. Abbasova V. A., Alverdiyev I. J., Mashadiyeva L. F., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Phase relations in the  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  system and some properties of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2017;1: 30–33.
204. Abbasova V. A., Alverdiyev I. J., Rahimoglu E., Mirzoyeva R. J., Babanly M. B. Phase relations in the  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  system and some properties of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2017;2: 25–29.
205. Алвердиев И. Дж., Аббасова В. А., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. Термодинамические свойства твердых растворов в системе  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(1): 22–26. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/172>
206. Centeno P., Alexandre M., Neves F., ... Mendes M. J. Copper-arsenic-sulfide thin-films from local raw materials deposited via RF co-sputtering for photovoltaics. *Nanomaterials*. 2022;12(19): 3268. <https://doi.org/10.3390/nano12193268>
207. McClary S. A., Taheri M. M., Blach D. D., ... Agrawal R. Nanosecond carrier lifetimes in solution-processed enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) thin films. *Applied Physics Letters*. 2020;117(16): 162102. <https://doi.org/10.1063/5.0023246>
208. Studenyak I. P., Molnar Z. R., Makauz I. I. Deposition and optical absorption studies of  $\text{Cu}-\text{As}-\text{S}$  thin films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2018;21(2): 167–172. <https://doi.org/10.15407/spqeo21.02.167>
209. Wallace S. K., Svane K. L., Huhn W. P., ... Walsh A. Candidate photoferroic absorber materials for thin-film solar cells from naturally occurring minerals: enargite, stephanite, and bournonite. *Sustainable Energy and Fuels*. 2017;1(6): 1339–1350. <https://doi.org/10.1039/C7SE00277G>
210. Wallace S. K., Butler K. T., Hinuma Y., Walsh A. Finding a junction partner for candidate solar cell absorbers enargite and bournonite from electronic band and lattice matching. *Journal of Applied Physics*. 2019;125(5): 055703. <https://doi.org/10.1063/1.5079485>
211. Ballow R. B., Miskin K. K., Abu-Omar M. M. Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_3(\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_4$  semiconducting nanocrystal alloys with tunable properties for optoelectronic device applications. *Chemistry of Materials Journal*. 2017;29(2): 573–578. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03850>
212. Alqahtani T., Khan M. D., Lewis D. J., Zhong X. L., O'Brien P. Scalable synthesis of  $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{S}$  phases from reactive melts of metal xanthates and effect of cationic manipulation on structural and optical properties. *Scientific Reports*. 2021;11(1): 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80951-5>
213. Ornelas-Acosta R. E., Shaji S., Avellaneda D., Castillo G. A., Das Roy T. K., Krishnan B. Thin films of copper antimony sulfide: A photovoltaic absorber material. *Materials Research Bulletin*. 2015;61: 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.10.027>
214. Vinayakumar V., Shaji S., Avellaneda D., Aguilar-Martínez J. A., Krishnan B. Copper antimony sulfide thin films for visible to near infrared photodetector applications. *RSC Advances*. 2018;8: 31055–31065. <https://doi.org/10.1039/C8RA05662E>
215. Van Embden J., Mendes J. O., Jasieniak J. J., Chesman A. S. R., Della Gaspera E. Solution-processed  $\text{CuSbS}_2$  thin films and superstrate solar cells with  $\text{CdS}/\text{In}_2\text{S}_3$  buffer layers. *ACS Applied Energy Materials Journal*. 2020;3(8): 7885–7895. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01296>
216. Chalapathi U., Bhaskar P. U., Sangaraju S., Al-Asbahi B. A., Park S.-H.  $\text{CuSbS}_2$  thin films and solar cells produced from  $\text{Cu}/\text{Sb}/\text{Cu}$  stacks via sulfurization. *Heliyon*. 2024;10(6): e27504. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27504>
217. Zhang M., Wang C., Chen C., Tang J. Recent progress in the research on using  $\text{CuSbS}_2$  and its derivative  $\text{CuPbSbS}_3$  as absorbers in case of photovoltaic devices. *Front. Optoelectron*. 2021;14(4): 450–458. <https://doi.org/10.1007/s12200-020-1024-0>
218. Riha S. C., Koegel A. A., Emery J. D., Pellin M. J., Martinson A. B. F. Low-temperature atomic layer deposition of  $\text{CuSbS}_2$  for thin-film photovoltaics. *ACS Applied Materials and Interfaces Journal*. 2017;9(5): 4667–4673. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13033>
219. Chalapathi U., Poornaprakash B., Ahn C. H., Park S.-H. Two-stage processed  $\text{CuSbS}_2$  thin films for

- photovoltaics: effect of Cu/Sb ratio. *Ceramics International*. 2018;44(12): 14844–14849. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.117>
220. Banu S., Ahn S. J., Ahn S. K., Yoon K., Cho A. Fabrication and characterization of cost-efficient CuSbS<sub>2</sub> thin film solar cells using hybrid inks. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016;151: 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.02.013>
221. Raju N. P., Lahiri S., Thangavel R. Electronic and optical properties of CuSbS<sub>2</sub> monolayer as a direct band gap semiconductor for optoelectronics. *AIP Conference Proceedings*. 2021;2352(1): 020001. <https://doi.org/10.1063/5.0052990>
222. Libório M. S., Queiroz J. C. A., Sivasankar S. M., Costa T. H. C., Cunha A. F., Amorim C. O. A review of Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> thin films: a sustainable and cost-effective photovoltaic material. *Crystals*. 2024;14(6): 524. <https://doi.org/10.3390/cryst14060524>
223. Nasonova D. I., Verchenko V. Yu., Tsirlin A. A., Shevelkov A. V. Low-temperature structure and thermoelectric properties of pristine synthetic tetrahedrite Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>. *Chemistry of Materials*. 2016;28(18): 6621–6627. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02720>
224. Hathwar V. R., Nakamura A., Kasai H., ... Nishibori E. Low-temperature structural phase transitions in thermoelectric tetrahedrite, Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, and Tennantite, Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>. *Crystal Growth and Design Journal*. 2019;19(7): 3979–3988. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00385>
225. Yaroslavzev A. A., Kuznetsov A. N., Dudka A. P., Mironov A. V., Buga S. G., Denisov V. V. Laves polyhedra in synthetic tennantite, Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, and its lattice dynamics. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;297: 122061. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122061>
226. Tanishita T., Suekuni K., Nishiate H., Lee C.-H., Ohtaki M. A strategy for boosting thermoelectric performance of famatinite Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020;22(4): 2081–2086. <https://doi.org/10.1039/c9cp06233e>
227. Du B., Zhang R., Chen K., Mahajan A., Reece M. J. The impact of lone-pair electrons on the lattice thermal conductivity of the thermoelectric compound CuSbS<sub>2</sub>. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(7): 3249–3259. <https://doi.org/10.1039/C6TA10420G>
228. Chetty R., Bali A., Mallik R. C. Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015;3(48): 12364–12378. <https://doi.org/10.1039/c5tc02537k>
229. Suekuni K., Takabatake T. Research update: Cu–S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures. *ACS Applied Materials and Interfaces Journal*. 2016;4(10): 104503–104513. <https://doi.org/10.1063/1.4955398>
230. Levinsky P., Candolfi C., Dauscher A., Tobola J., Hejtmanek J., Lenoir B. Thermoelectric properties of the tetrahedrite–tennantite solid solutions Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4–x</sub>As<sub>x</sub>S<sub>13</sub> and Cu<sub>10</sub>Co<sub>2</sub>Sb<sub>4–y</sub>As<sub>y</sub>S<sub>13</sub> (0 ≤ x, y ≤ 4). *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019;21(8): 4547–4555. <https://doi.org/10.1039/C9CP00213H>
231. Powell A. V. Recent developments in Earth-abundant copper-sulfide thermoelectric materials. *Journal of Applied Physics*. 2019;126(10): 100901. <https://doi.org/10.1063/1.5119345>
232. Hobbs D., Wang H., Martin J., Nolas G. S. Thermal properties of the very low thermal conductivity ternary chalcogenide Cu<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>M<sub>9</sub> (M = S, Se). *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. 2020;14(8). <https://doi.org/10.1002/pssr.202000166>
233. Ye Z., Peng W., Wang F., ... Wang J. Quasi-layered crystal structure coupled with point defects leading to ultralow lattice thermal conductivity in n-type Cu<sub>2.83</sub>Bi<sub>10</sub>Se<sub>16</sub>. *ACS Applied Energy Materials*. 2021;4(10): 11325–11335. <https://doi.org/10.1021/acs.aem.1c02154>
234. Bhui A., Dutta M., Mukherjee M., ... Biswas K. Ultralow thermal conductivity in Earth-abundant Cu<sub>1.6</sub>Bi<sub>4.8</sub>S<sub>8</sub>: anharmonic rattling of interstitial Cu. *Chemistry of Materials*. 2021;33(8): 2993–3001. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00659>
235. Aishwarya K., Maruthasalamoorthy S., Thenmozhi R., ... Navamathavan R. Enhanced seebeck coefficient of Cu–Bi–S heterogeneous composite synthesized via solvothermal method. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2023;12(12): 123005. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ad13b1>
236. Mikula A., Mars K., Nieroda P., Rutkowski P. Copper chalcogenide–copper tetrahedrite composites—a new concept for stable thermoelectric materials based on the chalcogenide system. *Materials*. 2021;14(10): 2635. <https://doi.org/10.3390/ma14102635>
237. Rikel M., Harmelin M., Prince A. Arsenic-copper-sulfur system. In: *Ternary alloys*. Petzow G., Effenberg G., Aldinger F. (eds.). Weinheim: VGH; 1994;11: 109–127.
238. Pfitzner A., Bernert T. The system Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>–Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> and investigations on normal tetrahedral structures. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 2004;219(1): 20–26. <https://doi.org/10.1524/zkri.219.1.20.25398>
239. Maske S., Skinner B. J. Studies of the sulfosalts of copper: I. phases and phase relations in the system Cu–As–S. *Economic Geology*. 1971;66: 901–918. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.66.6.901>
240. Makovicky E., Skinner B. J. Studies of the sulfosalts of copper: IV. Structure and twinning of sinnerite, Cu<sub>6</sub>As<sub>4</sub>S<sub>9</sub>. *American Mineralogist*. 1975;60: 998–1012.
241. Kurz G., Blachnik R. New aspects of the system Cu–As–S. *Journal of the Less Common Metals*. 1989;155: 1–8. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90441-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90441-4)
242. Prostakova V., Shishin D., Jak E. Thermodynamic optimization of the Cu–As–S system. *Calphad*. 2021;72: 102247. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102247>
243. Гасанова З. Т., Машадиева Л. Ф., Юсипов Ю. А., Бабанлы М. Б. фазовые равновесия в системе Cu<sub>3</sub>S–Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>–S. *Журнал неорганической химии*. 2017;62(5): 592–598. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17050130>
244. Гасанова З. Т., Алиев З. С., Юсипов Ю. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе Cu–Cu<sub>2</sub>S–As. *Журнал неорганической химии*. 2012;57(8): 1238–1243. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17795959>
245. Бабанлы М. Б., Гасанова З. Т., Машадиева Л. Ф., Зломанов В. П., Юсипов Ю. А. Исследование системы Cu–As–S методом ЭДС с твердым электролитом Cu<sub>3</sub>RbCl<sub>3</sub>I<sub>2</sub>. *Неорганические материалы*. 2012;48(3): 276–279. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17647249>



246. Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Hasanova Z. T., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. Phase relations in the Cu-As-S system and thermodynamic properties of copper-arsenic sulfides. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024. (In press.)
247. Хворостенко А. С., Кириленко В. В., Попов Б. И. Фазовая диаграмма системы  $\text{As}_2\text{Se}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1972;8(1): 73–79.
248. Blachnik R., Kurz G. Compounds in the system  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{As}_2\text{Se}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1984;55(2): 218–224. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90267-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90267-6)
249. Gambi L, Elli M. *La chimica et l'industria*. 1968;50: 94–98.
250. Cohen K., Rivet J., Dugue J. J. Description of the Cu-As-Se ternary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;224(2): 316–329. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01534-5](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01534-5)
251. Blachnik R., Gather B. Enthalpies of melting of some ternary  $\text{ABX}_2$ -compounds. *Zeitschrift fuer Naturforschung*. 1972;327: 1417–1413. <https://doi.org/10.1515/znbn-1972-1129>
252. Машадиева Л. Ф., Гасанова З. Т., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе Cu- $\text{Cu}_2\text{Se}$ -As. *Журнал неорганической химии*. 2017;62(5): 599–604. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17050166>
253. Машадиева Л. Ф., Гасанова З. Т., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ -Se и термодинамические свойства  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ . *Неорганические материалы*. 2018;54(1): 11–18. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18010025>
254. Mashadiyeva L. F., Hasanova Z. T., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$ - $\text{As}_2\text{Se}_3$  system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2024;3: 83–93. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2024-3-83-93>
255. Hasanova Z. T. Thermodynamic study of the  $\text{CuAsSe}_2$  compound by EMF method with solid electrolyte. *New Materials, Compounds and Applications*. 2021;5(3): 205–211. Режим доступа: <http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V5N3/Hasanova.pdf>
256. Peccerillo E., Durose K. Copper-antimony and copper-bismuth chalcogenides —Research opportunities and review for solar photovoltaics. *MRS Energy and Sustainability*. 2018;5: 1–56. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.10>
257. Cui J., Zhang Y., Hao X., Liu X., Shen Y. Thermodynamic calculation of S-Sb system and Cu-S-Sb system. *Calphad*. 2021;75: 102362. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102362>
258. Cambi L., Elli M. Processi idrotermali, sintesi di solfosali da ossidi di metalli e metalloidi, nota II—Cuprosolfoantimoniti. *La Chimica el'Industria*, 1965;47: 136–147.
259. Кулиев Р. А., Крестовников А. Н., Глазов В. М. Синтез и термодинамические свойства сплавов системы  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . *Журнал физической химии*, 1969;43(12): 3063–3066.
260. Ильяшева Н. А. Исследование системы  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  при 320–400 °С. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1963;9(10): 1677–1679.
261. Mashadiyeva L. F., Mammadli P. R., Babanly D. M., Ashirov G. M., Shevelkov A. V., Yusibov Y. A. Solid-phase equilibrium in the Cu-Sb-S ternary system and thermodynamic properties of ternary phases. *JOM*. 2021;73(5): 1522–1530. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04624-y>
262. Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Poladova A. N., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Liquidus surface and phase relations in the Cu-Sb-S system. In: *Properties and Uses of Antimony*. David J. Jenkins (ed.). Nova Science Publishers. 2022: 45–72. <https://doi.org/10.52305/OJKB5395>
263. Bryndzia L. T., Kleppa O. J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in part of the quasi-binary system  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . *American Mineralogist*. 1988;73(7-8): 707–713.
264. Kyono A., Kimata M. Crystal structures of chalcostibite ( $\text{CuSbS}_2$ ) and emplectite ( $\text{CuBiS}_2$ ): Structural relationship of stereochemical activity between chalcostibite and emplectite. *American Mineralogist*. 2005;90(1): 162–165 <https://doi.org/10.2138/am.2005.1585>
265. Lemoine P., Bourges C., Barbier T., Nassif V., Cordier S., Guilmeau E. High temperature neutron powder diffraction study of the  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  and  $\text{Cu}_8\text{Sb}_2\text{S}_{16}$  phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017;247: 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.01.003>
266. Pfitzner A.  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ : Zur Kristallstruktur und Polymorphie. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1994;620: 1992–1997. <https://doi.org/10.1002/zaac.19946201126>
267. Pfitzner A., Reiser S. Refinement of the crystal structures of  $\text{Cu}_3\text{PS}_4$  and  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  and a comment on normal tetrahedral structures. *Zeitschrift für Kristallographie*. 2002;217(2): 51–54. <https://doi.org/10.1524/zkri.217.2.51.20632>
268. Головей М. И., Ткаченко В. И., Риган М. Ю. Ста-сук Н. П. Диаграмма состояния системы  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  в области существования соединения  $\text{CuSbSe}_2$ . *Известия Академии наук. Неорганические материалы*. 1990;26(5): 933–934.
269. Scott W, Conch J. R. Phase diagram and properties of  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  and other  $\text{A}_3\text{B}^{\text{VC}}\text{C}_4^{\text{VI}}$  compounds. *Materials Research Bulletin*. 1973;8(10): 1257–1267. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90164-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90164-5)
270. Shtykova M. A., Molokeev M. S., Zakharov B. A., ... Andreev O. V. Structure and properties of phases in the  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  system. The  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  phase diagram. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;906: 164384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164384>
271. Liu R., Wang J., Cui D. Thermodynamic modeling of the Cu-Sb-Se system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2023;44: 687–703. <https://doi.org/10.1007/s11669-023-01074-8>
272. Pfitzner A. Crystal structure of tricopper tetraselenoantimonate (V),  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1994;209: 685. <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.8.685>
273. Chorba O., Filep M., Pogodin A., Malakhovska T., Sabov M. Crystals growth and refinement of the  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  crystal structure. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2022; 88(9): 25–33. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.09.2022.25-33>
274. Schwarzmüller S., Amsler M., Goedecker S., Huppertz H. 4p-pavonite-type  $\text{Cu}_{1.8}\text{Sb}_{5.4}\text{Se}_9$ : a one-dimensional copper ion conductor. *SSRN*. 2024. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4852905>

275. Buhlman B. Untersuchungen im System  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  und geologische Schlussfolgerungen. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 1971: 137–141.

276. Gather B., Blachnik R. Temperature-composition diagrams in the  $\text{Cu}_2(\text{VIb})$ -(Vb) sections of the ternary Cu-(Vb)-(VIb) systems (Vb = As, Sb, Bi, VIb = S, Se, Te). *Journal of the Less Common Metals*. 1976;48(2): 205–212. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(76\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90003-5)

277. Головей М. И., Ворошилов Ю. В., Поторий М. В. Исследование систем Cu (Ag, Tl)- $\text{B}^{\text{V}}$ -Se. *Известия высших учебных заведений. Серия. Химия и химическая технология*. 1985;28(1): 7–11.

278. Liautard B., Garcia J. C., Brun G., Tedenac J. C., Maurin M. Crystal structure of  $\text{Cu}_{(1+3x)}\text{Bi}_{(5-x)}\text{X}_8$  (X = S, Se) alloys. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. 1990;27: 819–830. <https://doi.org/10.1002/chin.199108005>

279. Бабанлы Н. Б., Юсифов Ю. А., Алиев З. С., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе Cu-Bi-Se и термодинамические свойства селеновисмутитов меди. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(9): 1557–1567. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15241660>

280. Prostakova V., Shishin D., Jak E. Thermodynamic optimization of the Cu-As-S system. *Calphad*. 2021;72: 102247. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102247>

281. Sugaki A., Kitakaze A., Hayashi K. Synthesis of minerals in the Cu-Fe-Bi-S system under hydrothermal condition and their phase relations. *Bulletin de Minéralogie*. 1981;104: 484–495. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1981.7499>

282. Filippou D., Germain P., Grammatikopoulos T. Recovery of metal values from copper – arsenic minerals and other related resources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2007;28: 247–298. <https://doi.org/10.1080/08827500601013009>

283. Зиканова Т. А., Мулдагалиева Р. А., Кузгибекова К. Исабаев С. М. Теплоемкость и термодинамические функции ортоарсената меди. *Теплофизика высоких температур*. 2000;38(3): 515–516.

284. Skinner B. J., Luce F. D., Makovicky E. Studies of the sulfosalts of copper: III Phases and phase relations in the system Cu-Sb-S. *Economic Geology*. 1972;67: 924–938. <https://doi.org/10.2113/GSECONGEO.67.7.924>

285. Babanly N. B., Yusibov Y. A., Mirzoyeva R. J., Shykhiev Yu. M., Babanly M. B.  $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$  solid superionic

conductor in thermodynamic study of three-component copper chalcogenides. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2009;45(4): 405–410. <https://doi.org/10.1134/s1023193509040089>

286. Ткаченко В. И., Реган М. Ю., Ворошилов Ю. В., Головей М. И. В кн.: *Тезисы докладов. IV Всесоюз. Совета по химии и технологии халькогенов и халькогенидов*. Караганда; 1980. 200 с.

## Сведения об авторах

**Бабанлы Магомед Баба**, д. х. н., профессор, член-корреспондент, заместитель директора по научной работе, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>  
babanlymb@gmail.com

**Машадиева Лейла Фархад**, к. х. х., доцент, с. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-2357-6195>  
leylafm76@gmail.com

**Имамалиева Самира Закир**, д. х. н., доцент, г. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-8193-2122>  
samira9597a@gmail.com

**Бабанлы Дунья Магомед**, д. х. н., доцент, Французско-Азербайджанский Университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-8330-7854>  
dunya.babanly@ufaz.az

**Тагиев Дильгам Бабир**, академик, директор, Институт катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-6175-9035>  
dtagiyev@rambler.ru

**Юсифов Юсиф Амиралы**, д. х. н., профессор, ректор Гянджинского государственного университета (Гянджа, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-4081-6170>  
yusifyusibov1951@gmail.com

Поступила в редакцию 03.06.2024; одобрена после рецензирования 21.06.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.



## Обзор

Обзорная статья

УДК 537.226

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12384>

## Функциональные бораты и их высокобарические полиморфные модификации. Обзор

Т. Б. Беккер<sup>1,2</sup> ✉, А. В. Давыдов<sup>1,2</sup>, Н. Е. Сагатов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Ак. Коптюга 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» ул. Пирогова, 1, Новосибирск 630090, Российская Федерация

### Аннотация

В данной работе представлены результаты многолетних исследований выращивания кристаллов низкотемпературной модификации бората бария  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*R*3c) в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F. Борат бария  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> является важнейшим нелинейно-оптическим кристаллом УФ диапазона. Ключевым фактором, определяющим реальное качество кристаллов, является выбор оптимального по своим свойствам растворителя. В работе рассмотрены фазовые диаграммы и результаты выращивания кристаллов  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в нескольких подсистемах указанной четверной взаимной системы. С применением атомистического моделирования предсказаны, а затем и получены экспериментально новые высокобарические модификации,  $\gamma$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*P*2<sub>1</sub>/n), в структуре которой присутствуют реберносвязанные тетраэдры, и  $\delta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с предполагаемой симметрией *Ra*3̄. Другим объектом, рассмотренным в работе, является твердый раствор с «антицеолитной» структурой, который также кристаллизуется в системе Na, Ba, B // O, F.

**Ключевые слова:** низкотемпературная модификация метабората бария, четверная взаимная система, рост из высокотемпературных растворов, бораты с «антицеолитной» структурой

**Источник финансирования:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00252, <https://rscf.ru/project/24-19-00252/>

**Для цитирования:** Беккер Т. Б., Давыдов А. В., Сагатов Н. Е. Функциональные бораты и их высокобарические полиморфные модификации. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 620–632. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12384>

**For citation:** Bekker T. B., Davydov A. V., Sagatov N. E. Functional borates and their high-pressure polymorphic modifications. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 620–632. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12384>

✉ Беккер Татьяна Борисовна, e-mail: [bekker@igm.nsc.ru](mailto:bekker@igm.nsc.ru), [t.b.bekker@gmail.com](mailto:t.b.bekker@gmail.com)

© Беккер Т. Б., Давыдов А. В., Сагатов Н. Е., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



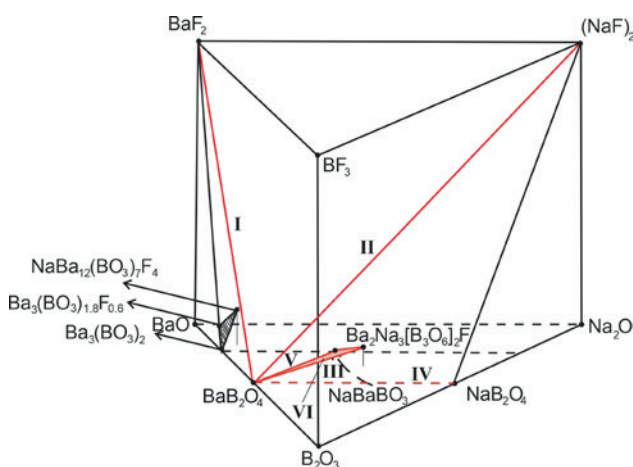
## 1. Введение

Модификации  $\alpha$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  ( $R\bar{3}c$ ) и  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  ( $R3c$ ) метабората бария являются важнейшими двулучепреломляющим и нелинейно-оптическими материалами УФ/видимого диапазонов соответственно. Низкотемпературная нецентросимметричная модификация  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  широко применяются для генерации четвертой и пятой гармоник лазеров на неодиме  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$  (266 и 213 нм соответственно), в качестве оптических параметрических генераторов и усилителей [1–4]. Кристалл  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  характеризуется широким диапазоном прозрачности (от 185 до 2500 нм), высоким значением коэффициента нелинейно-оптической восприимчивости ( $d_{22}$  (1064 нм) = 2.2 пм/В,  $d_{22} = 5.7 d_{36}$  (KDP), приемлемой величиной двулучепреломления ( $\Delta n = 0.113$  (1064 нм)), низкой дисперсией света в диапазоне от 204 до 1500 нм, хорошими физическими и химическими свойствами [5].

Температура плавления высокотемпературной  $\alpha$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  модификации 1100 °С. Вследствие фазового  $\alpha$ - $\beta$  перехода при температуре 925 °С основным методом выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  является рост из высокотемпературных растворов, обеспечивающих кристаллизацию ниже температуры фазового перехода. Ключевым фактором, определяющим реальную структуру и оптическое качество кристаллов, является выбор оптимального по своим свойствам растворителя. Нами было предложено объединить основные растворители для выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , к которым можно отнести  $\text{Na}_2\text{O}$  [6] и составы тройной системы  $\text{BaO}$ – $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  [7–9],  $\text{NaF}$  [10–13],  $\text{BaF}_2$  [14, 15, 16] в единую четверную взаимную систему  $\text{Na}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{B}$  //  $\text{O}$ ,  $\text{F}$  [1, 17, 18]. Диаграммы состава четверных взаимных систем из шести солей  $\text{A}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{C}$  //  $\text{X}$ ,  $\text{Y}$  изображаются по Е. Йенеке [19] в виде тригональной призмы. Политоп системы  $\text{Na}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{B}$  //  $\text{O}$ ,  $\text{F}$  изображен на рис. 1, составы отдельных фаз системы приведены в табл. 1. Ниже кратко представлены результаты выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  с использованием шести различных растворителей, в также результаты синтеза двух новых по-

лиморфных модификаций  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  в условиях высоких температур и давлений.

Системе  $\text{Na}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{B}$  //  $\text{O}$ ,  $\text{F}$  также принадлежит область составов твердого раствора боратов с «антицеолитной» структурой. Основой его структуры является каркас  $\{\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6\}^{6+}$  с каналами вдоль оси  $c$ , сложенными аникубами и кубами из атомов бария. Общая формула твердого раствора в данной системе может быть представлена как  $\{\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6\}[(\text{F}_{2-x}(\text{BO}_3)_{1-x-y})[(\text{F}_{4-x}(\text{NaF}_4)_y(\text{BO}_3)_{1-x-y})]$ , где  $x + y \leq 1$ ,  $[(\text{F}_{2-x}(\text{BO}_3)_{1-x})]^{3-}$  и  $[(\text{F}_{4-x}(\text{NaF}_4)_y(\text{BO}_3)_{1-x-y})]^{3-}$  – анионные группы, находящиеся в антикубических и кубических полостях каркаса, соответственно. На рис. 1 заштрихован треугольник, в вершинах которого находятся экспериментально установленные фазы:  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$ ,  $\{\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6\}[\text{BO}_3][\text{BO}_3]$ ,  $x = 0, y = 0$  [23],  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2\text{F}_{0.6}$ ,  $\{\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6\}[(\text{F}_{2,0.4}(\text{BO}_3)_{3/0.6})[(\text{F}_{4,0.4}(\text{BO}_3)_{0.6})]$ ,  $x = 0.4, y = 0$  [24] и  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ ,  $\{\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6\}[\text{BO}_3][\text{NaF}_4]$ ,  $x = 0, y = 1$  [22]. Впервые фаза  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  была описана в работе [25] с центросимметричной структурой  $I4/mcm$ , что, однако, не было подтверждено результатами рентгеноструктурных исследований, проведенных нами [22]. В данной работе мы кратко рассмотрим условия выращи-



**Рис. 1.** Политоп четверной взаимной системы  $\text{Na}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{B}$  //  $\text{O}$ ,  $\text{F}$ . Подсистемы, используемые для выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ : I  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  –  $\text{BaF}_2$ , II  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  –  $(\text{NaF})_2$ , III  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  –  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ , IV  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  –  $(\text{NaBO}_2)_2$ , V  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  –  $30 \text{ NaBaBO}_3$ , VI  $70\text{BaB}_2\text{O}_4$  –  $\text{NaBaBO}_3$  –  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$

**Таблица 1.** Составы отдельных фаз четверной взаимной системы  $\text{Na}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{B}$  //  $\text{O}$ ,  $\text{F}$

Химическая формула	Состав, мол. %				Сингония, пр. гр., Z	Ссылка
	BaO	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaF <sub>2</sub>		
$\text{NaBaBO}_3$	50	25	25	–	Моноклинная, $C2/m$ , 4	[20]
$\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$	23.1	23.1	46.1	7.7	Гексагональная, $P6_3/m$ , 2	[21]
$\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$	62.5	3.1	21.9	12.5	Тетрагональная, $P4_2bc$ , 4	[22]

вания фазы  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , устойчивость фазы  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$  в условиях высоких давлений и температур.

## 2. Экспериментальные методы исследования

### 2.1. Выращивание кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ из высокотемпературных растворов

Кристаллы  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  выращивали из высокотемпературных растворов в прецизионных печах сопротивления на затравку, вводимую сверху (TSSG – top-seeded solution growth). Составы используемых высокотемпературных растворов I–VI приведены в табл. 2.

В качестве исходных материалов использовали коммерчески доступные реагенты марки «осч»  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{BaF}_2$ . Исходную шихту, массой около 2 кг, состав которой соответствовал составам, указанным в табл. 2, готовили через стадии твердофазного синтеза и затем плавил в платиновом тигле (стандартный диаметр 80 и 100 мм). После определения равновесной температуры поверхность высокотемпературного раствора касались затравкой, ориентированной вдоль оптической оси; размер поперечного сечения затравки 5×5 мм. Рост кристаллов происходил в условиях непрерывного вращения затравочного кристалла со скоростью около 1 об/мин. Скорость охлаждения и вытягивания варьировали от 0.4 до 2 °С/день и от 0.5 до 0.1 мм/день соответственно. Для многократного использования приготовленного раствора после каждого ростового цикла добавляли  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , синтезированный методом твердофазного синтеза из метаборной кислоты  $\text{HBO}_2$ , и карбоната бария  $\text{BaCO}_3$ . Масса добавляемого синтезированного  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  соответствовала массе выращенных кристаллов.

Кристаллы  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  выращивали из состава 38 мол. %  $\text{BaO}$ , 36 мол. %  $\text{BaF}_2$ , 13 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 13 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; в качестве исходных материалов использовали те же коммерчески доступные реагенты, что и при выращивании кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ . После стадий твердофазного синтеза шихту (300 г) расплавляли в платиновом тигле (диаметр 60 мм). Кристалл выращивали на затравку, ориентированную вдоль оптической оси [001] в условиях непрерывного вытягивания (0.3 мм/сут) и вращения (1 об/мин). Масса выращенного кристалла составляла около 30 г.

### 2.2. Синтез в условиях высоких давлений и температур

На основании расчетов из первых принципов предсказано существование двух высокобарических полиморфных модификаций  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , названных нами  $\gamma\text{-BaB}_2\text{O}_4$  и  $\delta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , устойчивых выше давлений 0.9 ГПа и 6.1 ГПа соответственно [14]. Согласно расчетам, модификация  $\delta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  изоструктурна  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Pa}\bar{3}$  [15].

Нами проведен синтез новой высокобарической  $\gamma\text{-BaB}_2\text{O}_4$  модификации на многопуансонном гидравлическом прессе «Discoverer-1500» DIE-типа при давлении 3 ГПа и температуре 900 °С [26]. Продолжительность эксперимента составляла 24 часа. В качестве пуансонов использовали 26-мм кубики из карбида вольфрама, в качестве среды, передающей давление образцу – полуспеченую керамику на основе  $\text{ZrO}_2$  в форме октаэдра с ребром 20.5 мм. В эксперименте при давлении 6 ГПа, являющимся предельно достижимым давлением на прессе в настоящий момент, 900 °С, 48 часов, нами также была получена  $\gamma\text{-BaB}_2\text{O}_4$  фаза. В обоих экспериментах в качестве исходных образцов использовали поликристаллический  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , синтезированный методом твердофазного синтеза.

**Таблица 2** Характеристики высокотемпературных растворов, используемых для выращивания кристаллов  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$

№	Состав (мол. %)	Na (вес. %)	$\Delta T_{\text{теор}} (^\circ\text{C})$	$K_{\text{теор}}/K_{\text{эксп}} (^\circ\text{C})$	Ссылка
I	54.5 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 45.5 $\text{BaF}_2$	–	165	1.58 / 1.05, 0.72	[18, 39]
II	79.9 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 20.1 $(\text{NaF})_2$ 60 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 20 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ – 20 $\text{BaF}_2$	4.75	125	3.63 / 2.76, 2.02	[13]
III	60 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 40 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$	7.22	100	3.09 / 2.85, 2.39	[39, 30]
IV	70 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 30 $(\text{NaBO}_2)_2$	7.05	94	3.83 / 3.22, 3.20	[34, 35]
V	70 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 30 $\text{NaBaBO}_3$	3.11	115	2.49 / 1.89, 1.60	[40]
VI	70 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – 22.5 $\text{NaBaBO}_3$ – 7.5 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$	4.09	120	2.80 / 2.2, 2.03	[18, 39]

Четвертую  $\delta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  модификацию к настоящему моменту удалось получить лишь как продукт разложения метабората бария-натрия  $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$  в эксперименте при давлении 6 ГПа, 900 °С, длительность 64 часа [27]. В качестве исходного образца использовали растертый кристалл  $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ .

Устойчивость фазы  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$  изучена в условиях эксперимента при 3 ГПа, 1000 °С, 5 часов. В качестве исходного образца использовали растертый кристалл  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$ .

Во всех экспериментах поликристаллические образцы загружали в отверстия в графитовых кассетах, диаметр отверстий составлял 0.9 мм, глубина 1.1 мм. Каждый образец закрывали индивидуальной графитовой крышкой. Градиент температуры между холодной (LT) и горячей (HT) зонами образца при 900 °С составлял около 5 °С. Детально конструкция ячейки высокого давления описана в работе [28].

### 2.3. Аналитические методы исследования

Образцы, полученные при синтезе в условиях высоких давлений и температур, заливали в эпоксидную смолу, полировали. Вследствие малого размера синтезированных образцов, размер кристаллов в которых, как правило, не превышает десятки микрометров, основными методами исследования являются сканирующая электронная микроскопия (MIRA 3 LMU, Tescan Orsay Holding) в сочетании с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA 450. Система оснащена кремниевым детектором (Large area EDS X-Max-80 Silicon Drift Detector).

Еще одним важнейшим методом, позволяющим определить не только состав, но и полиморфную модификацию той или иной фазы, является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света. Спектры КР регистрировали на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с 1024-пиксельным LN/CCD-детектором с длиной волны 532 нм Nd-YAG-лазера. Спектры комбинационного рассеяния получены в геометрии обратного рассеяния с использованием конфокального микроскопа Olympus BX41. Спектральное разрешение составляет  $\sim 2.0 \text{ см}^{-1}$ . Микроскоп с объективом Olympus 100 $\times$ , WD = 0.37 мм с числовой апертурой для видимого спектрального диапазона дает диаметр фокального пятна  $\sim 2 \text{ мкм}$ . Мощность лазерного излучения на образце устанавливали на 0.5 мВт, чтобы избежать нагрева образца.

Исследования проведены с использованием аппаратной базы Центра коллективного

пользования Института геологии и минералогии СО РАН.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Выращивание кристаллов $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ и $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$

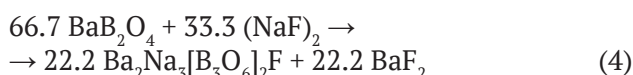
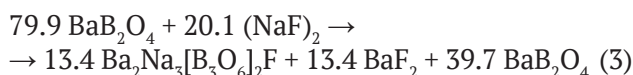
Ниже кратко охарактеризованы шесть систем, используемых для выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (табл. 2). Помимо составов исходных высокотемпературных растворов в табл. 2 приведены некоторые дополнительные характеристики, а именно, содержание натрия в исходном высокотемпературном растворе, теоретические температурные интервалы кристаллизации ( $\Delta T_{\text{теор}}$ ), а также теоретические и экспериментальные значения коэффициентов выхода ( $K_{\text{теор}} / K_{\text{эксп}}$ ). Теоретический температурный диапазон кристаллизации ( $\Delta T_{\text{теор}}$ ) – это диапазон температур, соответствующий области первичной кристаллизации  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  в системе. Теоретический коэффициент выхода ( $K_{\text{теор}}$ ) представляет собой разницу в граммах содержания  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  в 1 кг высокотемпературного раствора в составах, ограничивающих область первичной кристаллизации  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , разделенную на теоретический температурный диапазон кристаллизации. Таким образом, размерностью коэффициента выхода является грамм на кг на градус. Обе величины – теоретический температурный интервал кристаллизации и теоретический коэффициент выхода – определяются на основе фазовой диаграммы системы. Экспериментальный коэффициент выхода определяется как масса выращенного кристалла, деленная на массу исходного высокотемпературного раствора и на экспериментальный диапазон температур кристаллизации в конкретном ростовом эксперименте.

**$\text{IBaB}_2\text{O}_4 - \text{BaF}_2$ .** Температура плавления  $\text{BaF}_2$  1353 °С. Координаты эвтектики системы 41 мол. %  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , 59 мол. %  $\text{BaF}_2$ , 760 °С [18], теоретический коэффициент выхода 1.58 г/(кг $\times$ °С). Резкое отличие экспериментального коэффициента выхода от теоретического, как и его резкое падение с 1.05 до 0.72 г/(кг $\times$ °С) в трех последовательных экспериментах, мы связываем со стремительным пирогидроллизом фторида бария. В третьем последовательном эксперименте происходила сокристаллизация двух фаз,  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ , что может быть описано следующими реакциями:





**II  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{NaF})_2$ .** Установлено, что система  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{NaF})_2$  не является химически стабильной, что принципиальным образом отличается от результатов работы [10]. Между соединениями  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  и  $\text{NaF}$  происходит химическая реакция [13, 29], в результате которой образуется фторидоборат бария-натрия  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  ( $P6_3/m$ ) [21], открытый при исследовании фазовых равновесий в данной системе, вторым продуктом химической реакции является фторид бария:



Таким образом, исходный ростовой состав 79.9 мол. %  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , 20.1 мол. %  $(\text{NaF})_2$  еще на стадии твердофазного синтеза при температуре 720 °С превращается в состав 20 мол. %  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ , 20 мол. %  $\text{BaF}_2$ , 60 мол. %  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , что отражено в табл. 2. Область первичной кристаллизации  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  в данной системе ограничена составом 66.7 мол. %  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , 33.3 мол. %  $(\text{NaF})_2$ , при котором  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  и  $(\text{NaF})_2$  реагируют полностью в соответствии с реакцией (4) с образованием  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  и  $\text{BaF}_2$  (рис. 2а). Из этого состава был выращен кристалл  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  [13], фотография которого приведена на вставке рис. 2а. Следует подчеркнуть, что состав соединения  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  не лежит на разрезе  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{NaF})_2$ , он принадлежит

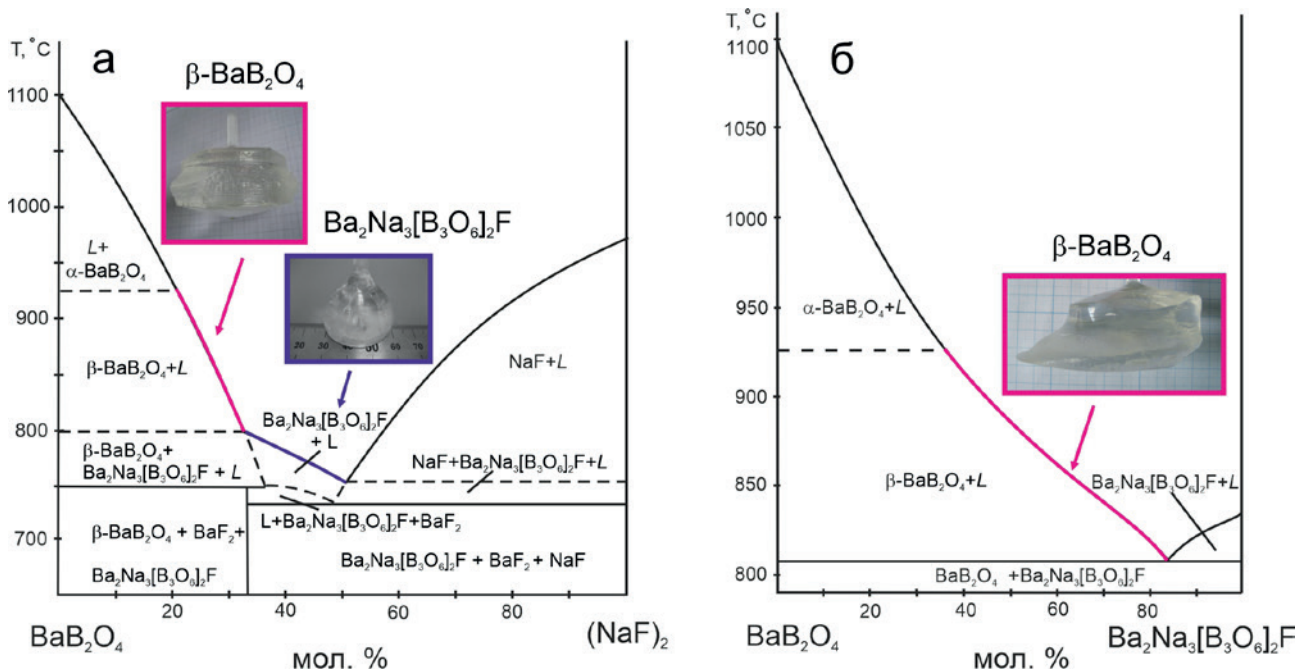
тройной взаимной системе  $\text{Na, Ba} // \text{BO}_2, \text{F}$ , детально охарактеризованной в работе [29].

Температурный интервал кристаллизации  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  составляет 125 °С. Падение экспериментального коэффициента выхода с 2.76 до 2.02 г/(кг×°С) в трех последовательных опытах мы также связываем с пирогилизмом образующегося в системе фторида бария. Фотография кристалла  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ , выращенного в данной системе, приведена на вставке рис. 2а.

**III  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ .** Соединение  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  плавится конгруэнтно при температуре 835 °С. Координаты эвтектики системы 85 мол. %  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ , 15 мол. %  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , 810 °С [30]. Система характеризуется относительно высоким теоретическим значением коэффициента выхода 3.09 г/(кг×°С), экспериментальные значения в трех последовательных циклах изменяются от 2.85 до 2.39 г/(кг×°С). Фазовая диаграмма и фотография выращенного в системе кристалла приведены на рис. 2б.

**IV  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{NaBO}_2)_2$ .** Температура плавления  $\text{NaBO}_2$  997 °С. Координаты эвтектики системы 44 мол. %  $(\text{NaBO}_2)_2$ , 56 мол. %  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , 831 °С [31]. Температурный интервал кристаллизации  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  составляет 94 °С, теоретический коэффициент выхода 3.83 г/(кг×°С). Данная система характеризуется наиболее высоким экспериментальным коэффициентом выхода, 3.22 г/(кг×°С).

**V  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaBaBO}_3$ .** Соединение  $\text{NaBaBO}_3$  ( $C2/m$ ) [20] плавится конгруэнтно при 1270 °С.



**Рис. 2.** Фазовые диаграммы систем  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{NaF})_2$  (а) и  $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  (б) и фотографии кристаллов, выращенных в этих системах

Установлено, что система  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{NaBaBO}_3$  является квазибинарной лишь в твердом состоянии, т. е. при температуре ниже  $760^\circ\text{C}$ , и пересекает области первичной кристаллизации двух соединений  $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$  [32] и  $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$  [33]. Температурный интервал, соответствующий области первичной кристаллизации  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (рис. 3), составляет  $115^\circ\text{C}$ , теоретический коэффициент выхода  $2.49 \text{ г}/(\text{кг}\times^\circ\text{C})$ . Экспериментальные значения коэффициента выхода находятся в диапазоне  $1.89\div 1.60 \text{ г}/(\text{кг}\times^\circ\text{C})$ .

**VI  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  –  $\text{NaBaBO}_3$  –  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ .** Состав, используемый для выращивания  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  в данной тройной системе, соответствует 70 мол. %  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , 22.5 мол. %  $\text{NaBaBO}_3$ , и 7.5  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  мол. %. Температурный интервал кристаллизации  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  составляет  $120^\circ\text{C}$ , теоретический коэффициент выхода  $2.80 \text{ г}/(\text{кг}\times^\circ\text{C})$ . Экспериментальный коэффициент составляет  $2.20 \text{ г}/(\text{кг}\times^\circ\text{C})$ .

Одной из важнейших характеристик, определяющих возможность использования в лазерных системах оптических элементов, изготовленных из кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , является отсутствие рассеяния лазерного излучения при прохождении через кристалл. Мы связываем образование центров рассеяния в кристаллах  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  с вхождением примеси натрия. Содержание натрия в исходном высокотемпературном растворе приведено в табл. 2. Концентрация натрия в кристалле, как минимум на три порядка ниже, что было установлено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [34, 35]. Ионы натрия могут входить в структуру как в позицию бария, так и в междоузлия [36–38].

В кристаллах, выращенных в системе I, несмотря на стремительный пиролиз и резкое падение коэффициента выхода, рассеяния лазерного луча не наблюдалось. При длительном хранении кристаллы раскалывались по спайности, что является, вероятно, следствием релаксации остаточных термоупругих напряжений. Кристаллы, выращенные в системах II и III (концентрация Na в исходном высокотемпературном растворе 4.75 вес. % и 7.22 вес. % соответственно), при внешнем высоком качестве имели равномерное рассеяние лазерного луча во всем объеме. Кристаллы, полученные в системе IV (7.05 вес. % Na) содержали твердофазные включения, размером до 200 мкм; в свободных от включений областях кристалла также наблюдалось рассеяние лазерного излучения. В кристаллах, выращенных в системе V (3.11 вес. % Na), рассеяния лазерного излучения не наблюдается, что подтверждено

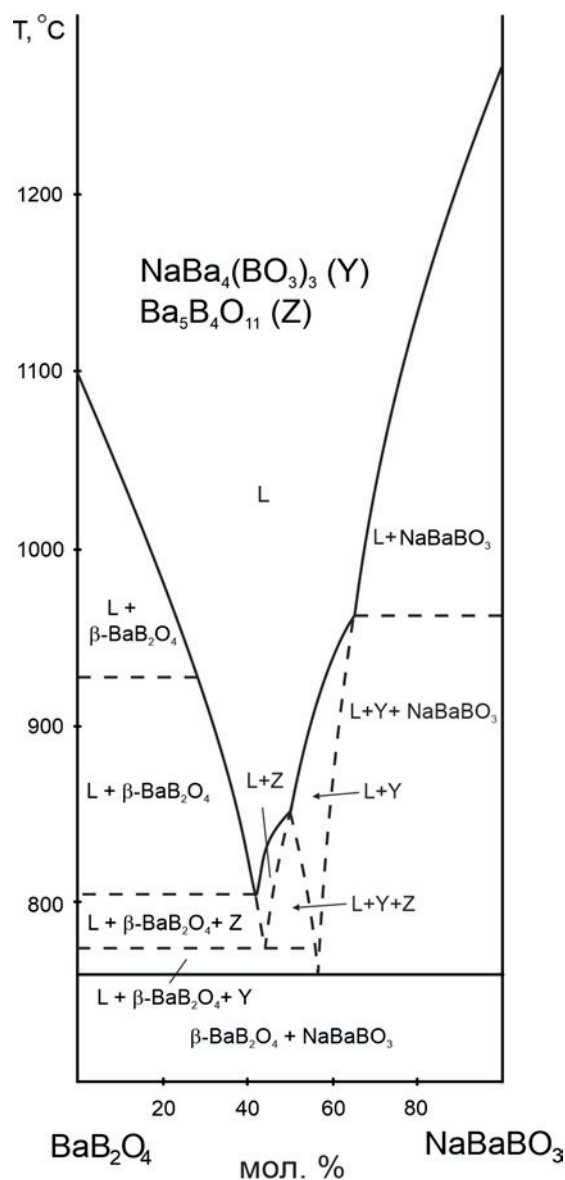


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  –  $\text{NaBaBO}_3$

многими десятками ростовых экспериментов. К некоторым недостаткам системы, пожалуй, можно отнести невысокое значение коэффициента выхода и происходящую на определенном этапе ростового процесса потерю устойчивости фронта кристаллизации и следующий за этим ячеистый рост. Кристаллы системы VI (4.09 вес. % Na) также характеризуются высоким оптическим качеством и при этом более высоким по отношению к системе V экспериментальным коэффициентом выхода. Следует подчеркнуть, что в последовательных ростовых экспериментах в системе VI коэффициент выхода менялся незначительно, что мы связываем с отсутствием в исходном ростовом составе несвязанного фторида бария,

подверженного пирогидролитизу. В то же время присутствие фторидобората  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$  позволяет, по-видимому, несколько понизить вязкость высокотемпературного раствора.

На рис. 4 приведена фотография кристалла  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , крайнего члена твердого раствора с «антицеолитной» структурой, выращенного в системе  $\text{Na}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{B} // \text{O}$ ,  $\text{F}$ . Представленный на рис. 4 кристалл имеет темно-бордовую окраску. Другим номинально бесцветным классом соединений, по отношению к которым впервые был применен термин «антицеолит», являются соединения группы майонита  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  [41–44]. Установлено, что окраска кристаллов  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , выращенных в системе  $\text{Na}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{B} // \text{O}$ ,  $\text{F}$ , определяется концентрацией собственных дефектов и зависит от состава исходного высокотемпературного раствора [45]. Кристаллы характеризуются наличием *линейного дихроизма*, т. е. различного поглощения света в зависимости от ориентации вектора световой волны, что позволяет использовать их в качестве поляризаторов в оптических системах [46]. Также установлено, что в зависимости от состава исходного высокотемпературного раствора на порядок изменяется диэлектрическая проницаемость кристаллов  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ , которая достигает небывало высоких для кристаллов боратов значений 319(5) [47].

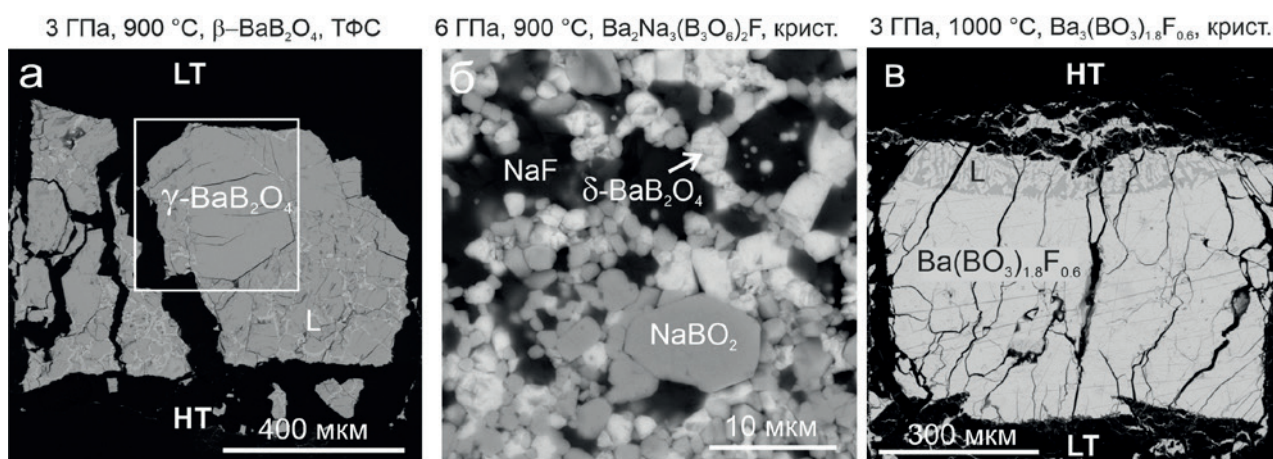
### 3.2. Синтез в условиях высоких давлений и температур

В результате эксперимента с использованием в качестве исходного образца поликристал-



**Рис. 4.** Фотография кристалла  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  ( $P4_2bc$ ),  $28 \times 28 \times 11$  мм, выращенного в системе  $\text{Na}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{B} // \text{O}$ ,  $\text{F}$  из состава 38 мол. %  $\text{BaO}$ , 13 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 13 мол. %  $\text{Ba}_2\text{O}_3$ , 36 мол. %  $\text{BaF}_2$

лического  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , синтезированного методом твердофазного синтеза, при 3 ГПа, 900 °С был получен монокристалл  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  размером около 350 мкм, пригодный для рентгеноструктурного анализа (рис. 5а). Литерой L на рис. 5а обозначена область частичного плавления (закаленный расплав). Установлено, что полученный кристалл представляет собой *новую высокобарическую модификацию*  $\gamma$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , кристаллизующуюся в центросимметричной пространственной группе  $P2_1/n$ ,  $a = 4.6392(4)$  Å,  $b = 10.2532(14)$  Å,  $c = 7.066(1)$  Å,  $\beta = 91.363(10)^\circ$ ,  $Z = 4$ . Структура внесена в базу данных CCDC, № 2106970. Уникальной особенностью структуры является присут-



**Рис. 5.** Изображение в обратных электронах продуктов синтеза в условиях высоких давлений и температур: (а) синтез при 3 ГПа, 900 °С, исходный образец –  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , полученный методом твердофазного синтеза (ТФС); (б) синтез при 6 ГПа, 900 °С, исходный образец – растертый кристалл  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ; (в) синтез при 3 ГПа, 1000 °С, исходный образец – растертый кристалл  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$ . L – закаленный расплав, LT и HT – низко- и высокотемпературные зоны образца соответственно



ствие группы  $[B_2O_6]$  из реберносвязанных тетраэдров. В структуре  $\gamma$ - $BaB_2O_4$  исчезает метаборатное кольцо и появляются двойные бесконечные цепочки  $\infty[B_4O_4O_{8/2}]$  вдоль оси  $a$ , сложенные группами  $[B_2O_6]$ , соединенными двумя  $[BO_3]$  треугольниками. Фаза  $\gamma$ - $BaB_2O_4$  характеризуется наименьшим расстоянием между атомами бора реберносвязанных тетраэдров среди известных соединений, 1.984 Å, соответствующие углы составляют 95.5° и 105.5° [24,48].

Впервые реберносвязанные тетраэдры были обнаружены в 2002 году в соединении  $Dy_4B_6O_{15}$ , синтезированном при 8 ГПа и 1000 °С группой под руководством проф. Хупперца [49]. Открытие реберносвязанных тетраэдров привело к пересмотру одного из основных правил кристаллохимии боратов: до недавнего времени считалось, что полимеризация в боратах может происходить только через вершины [50]. К настоящему моменту известно ограниченное число структурных типов боратов с реберносвязанными тетраэдрами, синтезированных при высоких давлениях группой проф. Хупперца [51, 52], а также соединения  $KZnB_3O_6$  [53],  $Li_4Na_2CsB_7O_{14}$  [54],  $BaZnB_4O_8$  [55] и др., синтезированные при атмосферном давлении. Учение о кристаллохимии жестких борокислородных групп, образованных реберносвязанными тетраэдрами, только развивается, информация о свойствах этих соединений крайне ограничена [56]. Так, в работе [54] отмечается, что соединение  $Li_4Na_2CsB_7O_{14}$  проявляет необычную анизотропию термического расширения, соединение  $BaZnB_4O_8$  одновременно характеризуется высоким двулучепреломлением  $\Delta n = 0.14$  на длине волны 589.3 нм и большой шириной запрещенной зоны [55], а люминофор на его основе  $BaZnB_4O_8: Tb^{3+}, Eu^{3+}$  характеризуется исключительной термической стабильностью (90.2 % при 423 К) [57].

Согласно расчетам, четвертая модификация  $\delta$ - $BaB_2O_4$  с предполагаемой структурой  $Pa\bar{3}$ , изоструктурной  $CaB_2O_4$ - $Pa\bar{3}$  [15], устойчива при давлении выше 6.1 ГПа. С целью получения кристаллов  $\delta$ - $BaB_2O_4$  нами проведен эксперимент при давлении 6 ГПа, являющимся предельно достижимым давлением на многопуансонном гидравлическом прессе «Discoverer-1500» DIE-типа на данный момент. В качестве исходных образцов мы использовали как образцы  $\beta$ - $BaB_2O_4$ , синтезированные методом твердофазного синтеза, так и растертые кристаллы. Спектры КР синтезированных кристаллов  $BaB_2O_4$  совпали со спектрами  $\gamma$ - $BaB_2O_4$ . Однако нам все-таки удалось экс-

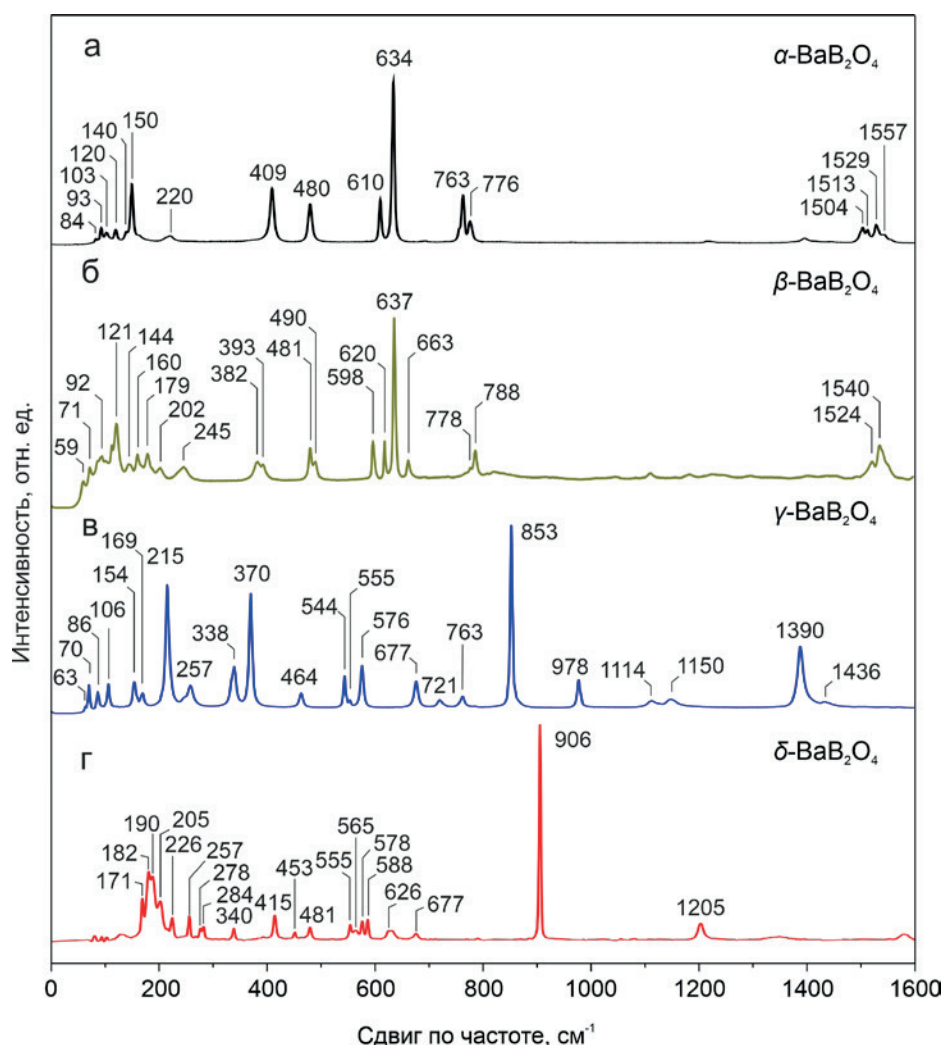
периментально подтвердить существование четвертой  $\delta$ - $BaB_2O_4$  модификации при исследовании соединения  $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ . При 6 ГПа, 900 °С при использовании в качестве исходного образца растертых кристаллов  $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ , в синтезированном образце присутствуют фазы  $BaB_2O_4$ ,  $NaBO_2$  и  $NaF$  (рис. 5б), которые были идентифицированы сочетанием методов энергодисперсионной рентгеновской и КР спектроскопии. При этом фаза  $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$  полностью исчезает [27]. Малый размер образовавшихся кристаллов не позволил нам провести рентгеноструктурные исследования. Результаты исследования синтезированной фазы  $BaB_2O_4$  методом КР спектроскопии представлены в разделе 3.3.

Проведены первые эксперименты по изучению устойчивости боратов с «антицеолитной» структурой в условиях высоких давлений. В эксперименте при 3 ГПа, 1000 °С при использовании в качестве исходного образца растертых кристаллов  $Ba_3(BO_3)_{1.8}F_{0.6}$  получен монофазный образец близкого состава, также в образце можно выделить область частичного плавления (закаленный расплав) (рис. 5с). Установлено, что составы исходного и синтезированного образцов близки, при этом КР спектры образцов различаются, что позволяет предположить фазовый переход и требует дальнейшего исследования.

### 3.3. Спектры комбинационного рассеяния полиморфных модификаций $BaB_2O_4$

На рис. 6 приведены КР спектры всех четырех известных к настоящему времени полиморфных модификаций  $BaB_2O_4$ . Основой структуры  $\alpha$ - $BaB_2O_4$  ( $R\bar{3}c$ ) [58] и  $\beta$ - $BaB_2O_4$  ( $R3c$ ) [59] является метаборатное кольцо  $[B_3O_6]^{3-}$ , сложенное тремя связанными через вершину  $[BO_3]$  треугольниками. Традиционно для метаборатов наиболее интенсивное колебание в спектре КР соответствует так называемой дышащей моде метаборатного кольца, положение которой слабо зависит от состава соединения. Так, для  $\alpha$ - $BaB_2O_4$  это колебание наблюдается при 634  $cm^{-1}$  (рис. 6а), для  $\beta$ - $BaB_2O_4$  – при 637  $cm^{-1}$  (рис. 6б), для  $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$  – при 628  $cm^{-1}$  [27],  $NaBO_2$  ( $R\bar{3}c$ ) – при 626  $cm^{-1}$  [60].

Спектр  $\beta$ - $BaB_2O_4$  (рис. 6б) хорошо согласуется с литературными данными, в частности, с данными работы [61], в которой авторы описывают внешние моды на частотах 58, 73, 99, 124, 172 и 197  $cm^{-1}$ , а также внутренние моды на частотах 598, 620, 770, 788, 1499, 1526 и 1541  $cm^{-1}$  метаборатного кольца  $[B_3O_6]^{3-}$ . В работе [62] наи-



**Рис. 6.** Спектры комбинационного рассеяния четырех полиморфных модификаций  $\text{BaB}_2\text{O}_4$

более интенсивные пики при 390, 498, и  $620\text{ см}^{-1}$  в спектрах  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  при температурах от 300 до 1100 К авторы связывают с внутренними деформационными колебаниями  $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ ; с повышением температуры пики монотонно сдвигаются в область более низких частот.

В структуре  $\gamma\text{-BaB}_2\text{O}_4$  ( $P2_1/n$ ) можно выделить бесконечные двойные цепочки из реберно связанных тетраэдров, связанных  $[\text{BO}_3]$ -треугольниками [26]. Экспериментальное и численное исследование КР спектров показало, что наиболее интенсивная полоса на частоте  $853\text{ см}^{-1}$  соответствует дышащей моде кольца  $(^{4}\text{B}-\text{O})-(^{4}\text{B}-\text{O})$ , образованного двумя реберно связанными тетраэдрами. Полосы 1436, 1390, 1150 и  $1114\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным модам  $(^{3}\text{B}-\text{O})$ . Полосы в диапазоне  $770\text{--}300\text{ см}^{-1}$  представляют собой смешанные либрационные и деформационные моды групп  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{BO}_4]$ , а ниже  $300\text{ см}^{-1}$  - смешанные внешние либрационные и трансляционные

моды  $[\text{BO}_3]$  треугольников и атомов бария. Более детально наблюдаемые в КР спектре колебания рассмотрены в работе [26]. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что положение и интенсивность колебания, отвечающего дышащей моде кольца  $(^{4}\text{B}-\text{O})-(^{4}\text{B}-\text{O})$ , существенным образом зависят от строения боркислородного анионного комплекса в целом. Так, в соединении с  $\text{KZnB}_3\text{O}_6$  наиболее интенсивное колебание наблюдается при  $723\text{ см}^{-1}$  [52], в соединении  $\text{HP-KB}_3\text{O}_5$  – при  $760\text{ см}^{-1}$  [51].

Как отмечалось выше, малый размер синтезированных кристаллов  $\delta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  не позволил провести монокристалльные рентгеноструктурные исследования. Согласно *ab initio* расчетам, модификация  $\delta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  изоструктурна  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-Pa}\bar{3}$  [15]. Можно предположить, что наиболее интенсивное колебание при  $906\text{ см}^{-1}$  обусловлено валентными колебаниями  $[\text{BO}_4]$  тетраэдра.

С применением численных методов установлено, что в ряду  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$  происходит последовательное увеличение ширины запрещенной зоны,  $6.315 \rightarrow 6.468 \rightarrow 7.045 \rightarrow 7.340$  эВ соответственно. Отметим, что расчетные значения ширины запрещенной зоны для  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  модификаций хорошо согласуются с определенными экспериментально. Расчетная фазовая  $PT$ -диаграмма  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  представлена в работе [48].

#### 4. Выводы

Многолетние исследования фазовых равновесий в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F с целью оптимизации состава растворителя для выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  позволяют заключить, что воспроизводимо кристаллы высокого оптического качества могут быть получены при использовании составов систем  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{NaBaBO}_3$  и  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{NaBaBO}_3$ – $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ . В условиях высоких давлений и температур с использованием многопуансонного гидравлического пресса «Discoverer-1500» ДИЕ-типа синтезированы две новые полиморфные модификации  $\gamma$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  со структурой  $P2_1/n$  (CCDC, № 2106970) и  $\delta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  с предполагаемой структурой  $Pa\bar{3}$ . Уникальной особенностью структуры  $\gamma$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  является присутствие группы  $[\text{B}_2\text{O}_6]$  из реберносвязанных тетраэдров. Обе модификации охарактеризованы с применением метода комбинационного рассеяния света.

Системе Na, Ba, B // O, F также принадлежит область составов твердого раствора с «антицеолитной» структурой, состав которого в данной системе может быть представлен как  $\{\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6\}[(\text{F}_{2-x})(\text{BO}_3)_{1-x}][(\text{F}_{4-x})(\text{NaF}_4)(\text{BO}_3)_{1-x-y}]$ , где  $x + y \leq 1$ . Экспериментально установленные фазы  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$  и  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ . Кристаллы характеризуются дихроичными свойствами, которые зависят от состава исходного высокотемпературного раствора; диэлектрическая проницаемость  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  достигает небывало высоких для кристаллов боратов значений 319(5). Методом спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$  испытывает в условиях высоких давлений фазовый переход, характер которого требует дальнейшего исследования.

#### Заявленный вклад авторов

Беккер Т. Б. – идея, написание статьи, научное редактирование текста, экспериментальные исследования, руководитель гранта; Давы-

дов А. В. – экспериментальные исследования, исполнитель гранта; Сагатов Н. Е. – численные и экспериментальные исследования.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Chen C., Wu B., Jiang A., You G. A new-type ultraviolet SHG crystal –  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . *Materials Science, Physics Science in China Series B*. 1985;28: 235–243. <https://doi.org/10.1360/yb1985-28-3-235>
2. Perlov D., Livneh S., Czechowicz P., Goldgirsh A., Loiacono D. Progress in growth of large  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  single crystals. *Crystal Research and Technology*. 2011;46: 651–654. <https://doi.org/10.1002/crat.201100208>
3. Mutailipu M., Poeppelmeier K. R., Pan S. Borates: A rich source for optical materials. *Chemical Reviews*. 2021;121: 1130–1202. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00796>
4. Fedorov P. P., Kokh A. E., Kononova N. G., Barium borate beta- $\text{BaB}_2\text{O}_4$  as a material for nonlinear optics. *Russian Chemical Reviews* 2002;71(8): 651–671. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n08ABEH000716>
5. Chen C., Sasaki T., Li R., ... Kaneda Y. *Nonlinear optical borate crystals, principles and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2012. 387 p. <https://doi.org/10.1002/9783527646388>
6. Feigelson R. S., Raymakers R. J., Route R. K. Solution growth of barium metaborate crystals by top seeding. *Journal of Crystal Growth*. 1989;97: 352–366. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90217-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90217-0)
7. Nikolov V., Peshev P. On the growth of  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (BBO) single crystals from hightemperature solutions: I. Study of solvents of the  $\text{BaO}$ – $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  system. *Journal of Solid State Chemistry*. 1992;96: 48–52. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(05\)80295-6](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(05)80295-6)
8. Tang D.Y., Zeng W. R., Zhao Q. L. A study on growth of  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  crystals. *Journal of Crystal Growth*. 1992;123: 445–450. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(92\)90605-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(92)90605-1)
9. Fedorov P. P., Kokh A. E., Kononova N. G., Bekker T. B. Investigation of phase equilibria and growth of BBO ( $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ) in  $\text{BaO}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{Na}_2\text{O}$  ternary system. *Journal of Crystal Growth*. 2008;310: 1943–1949. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.119>
10. Roth M., Perlov D. Growth of barium borate crystals from sodium fluoride solutions, *Journal of Crystal Growth*. 1996;169: 734–740. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(96\)00450-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(96)00450-2)
11. Chen W., Jiang A., Wang G. Growth of high-quality and large-sized  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  crystal. *Journal of Crystal Growth*. 2003;256: 383–386. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01358-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01358-7)
12. Perlov D., Livneh S., Czechowicz P., Goldgirsh A., Loiacono D. Progress in growth of large  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  single crystals. *Crystal Research and Technology*. 2011;46: 651–654. <https://doi.org/10.1002/crat.201100208>



13. Bekker T. B., Kokh A. E., Kononova N. G., Fedorov P. P., Kuznetsov S. V. Crystal growth and phase equilibria in the  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{NaF}$  system. *Crystal Growth and Design*. 2009;9: 4060–4063. <https://doi.org/10.1021/cg9002675>
14. Sagatov N. E., Bekker T. B., Podborodnikov I. V., Litasov K. D. First-principles investigation of pressure-induced structural transformations of barium borates in the  $\text{BaO}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{BaF}_2$  system in the range of 0–10 GPa. *Computational Materials Science*. 2021;199: 110735. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110735>
15. Marezio M., Remeika J. P., Dernier P. D. The crystal structure of the high-pressure phase  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  (IV), and polymorphism in  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ . *Acta Crystallographica B*. 1969;25: 965–970. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003256>
16. Беккер Т. Б., Федоров П. П., Кох А. Е. Фазообразование в системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{BaF}_2$ . *Кристаллография*. 2012;57(4): 643–647. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17759264>
17. Jiang A., Cheng F., Lin Q., Cheng G., Zheng Y. Flux growth of large single crystals of low temperature phase barium metaborate. *Journal of Crystal Growth*. 1986;79: 963–969. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90579-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90579-8)
18. Bekker T. B., Kokh A. E., Fedorov P. P. Phase equilibria and beta- $\text{BaB}_2\text{O}_4$  crystal growth in the  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{BaF}_2$  system. *CrystEngComm*. 2011;13: 3822–3826. <https://doi.org/10.1039/C1CE05071K>
19. Jänecke E. Über reziproke Salzpaare und doppelt-ternäre Salzgemischungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1913;82: 1–34. <https://doi.org/10.1515/zpch-1913-8202>
20. Tu J. -M. Keszler D. A.  $\text{BaNaBO}_3$ . *Acta Crystallographica*. 1995;51(10): 1962–1964. <https://doi.org/10.1107/S010827019400750x>
21. Кох А. Е., Кононова Н. Г., Беккер Т. Б., Федоров П. П., Нигматулина Е. А., Иванова А. Г. Исследование роста кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  в системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{NaF}$  и новый фторборат  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ . *Кристаллография*. 2009;54(1): 153–158. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11667768>
22. Bekker T. B., Rashchenko S. V., Solntsev V. P., ... Kuznetsov A. B. Growth and optical properties of  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  fluoride borates with ‘anti-zeolite’ structure. *Inorganic Chemistry*. 2017;56(9): 5411–5419. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00520>
23. Bekker T. B., Rashchenko S. V., Seryotkin Y. V., Kokh A. E., Davydov A. V., Fedorov P. P.  $\text{BaO}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  system and its mysterious member  $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 2018;101(1): 450–457. <https://doi.org/10.1111/jace.15194>
24. Rashchenko S. V., Bekker T. B., Bakakin V. V., Seryotkin Y. V., Simonova E. A., Goryainov S. V. New fluoride borate with ‘anti-zeolite’ structure: A possible link to  $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;694: 1196–1200. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.119>
25. Zhao J., Li R. K. Two new barium borate fluorides  $\text{ABa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  (A = Li and Na). *Inorganic Chemistry*. 2014;53(5): 2501–2505. <https://doi.org/10.1021/ic4025525>
26. Bekker T. B., Podborodnikov I. V., Sagatov N. E., ... Litasov K. D.  $\gamma$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ : high-pressure high-temperature polymorph of barium borate with edge-sharing  $\text{BO}_4$  tetrahedra. *Inorganic Chemistry*. 2022;61(4): 2340–2350. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03760>
27. Sagatov N. E., Bekker T. B., Vinogradova Y. G., Davydov A. V., Podborodnikov I. V., Litasov K. D. Experimental and ab initio study of  $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$  stability in the pressure range of 0–10 GPa. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2023;30(9): 1846–1854. <https://doi.org/10.1007/s12613-023-2647-0>
28. Shatskiy A., Sharygin I. S., Gavryushkin P. N., ... Ohtani E. The system  $\text{K}_2\text{CO}_3$ – $\text{MgCO}_3$  at 6 GPa and 900–1450 °C. *American Mineralogist*. 2013;98(8–9): 1593–1603. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4407>
29. Беккер Т. Б., Федоров П. П. Новый тип тройных взаимных систем: система Na, Ba //  $\text{BO}_2$ , F. *Журнал неорганической химии*. 2014;59(12): 1754–1758. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14120058>
30. Bekker T. B., Fedorov P. P., Kokh A. E. The ternary reciprocal system Na, Ba //  $\text{BO}_2$ , F. *Crystal Growth and Design*. 2012;12(1): 129–134. <https://doi.org/10.1021/cg2008705>
31. Huang Q. -Z., Liang J. K. The crystal growth of barium borate low temperature phase and the study of phase diagrams of related systems. *Acta Physica Sinica*. 1981;30: 559. (In Chinese). <https://doi.org/10.7498/aps.30.559>
32. Фурманова Н. Г., Максимов Б. А., Молчанов В. Н., Кох А. Е., Кононова Н. Г., Федоров П. П. Кристаллическая структура нового бората бария  $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_3)$ . *Кристаллография*. 2006;51(2): 248–253. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9186265>
33. Кох А. Е., Кононова Н. Г., Беккер Т. Б., ... Каргин Ю. Ф. Новый ортоборат натрия-бария  $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_5$ . *Журнал неорганической химии*. 2004;49(7): 1078–1082. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17394547>
34. Беккер Т. Б. Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F. Диссертация д-ра геол.-минер. наук. Новосибирск: 2015. 279 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/fazoobrazovanie-i-rost-kristallov-v-chetvernoi-vzaimnoi-sisteme-na-ba-b-o-f>
35. Беккер Т. Б., Федоров П. П., Кох А. Е. Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F. СО РАН, РФ. Новосибирск; 2016. 214 с. Режим доступа: <https://www.rfbr.ru/library/books/2416/>
36. Carrillo Romo F., Goutaudier C., Guyot Y., ... Fukuda T. *Optical Materials*. 2001;16: 199–206. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00078-1](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00078-1)
37. Hong W., Perlov D., Halliburton L. E. Electron paramagnetic resonance study of  $\text{Ag}^0$  atoms and  $\text{Ag}^{2+}$  ions in  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  nonlinear optical crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2003;36: 2605–2611. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/21/002>
38. Hong W., Halliburton L. E., Perlov D., Stevens K. T., Route R. K., Feigelson R. S. Observation of paramagnetic point defects in BBO ( $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ) crystals. *Optical Materials*. 2004;26(4): 437–441. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.08.012>
39. Беккер Т. Б., Кох А. Е., Федоров П. П., Стонога С. Ю. Исследование фазовых равновесий и выращивание кристаллов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  в системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ – $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ . *Кристаллография*. 2012;57(2): 356–360. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17647396>

40. Fedorov P. P., Kokh A. E., Kononova N. G., Bekker T. B. Investigation of phase equilibria and growth of BBO ( $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ) in  $\text{BaO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$  ternary system. *Journal of Crystal Growth*. 2008;310(7-9): 1943–1949. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.119>
41. Palacios L., Cabeza, A., Bruque S., García-Granda S., Aranda M. A. Structure and electrons in mayenite electrides. *Inorganic Chemistry*. 2008;47(7): 2661–2667. <https://doi.org/10.1021/ic7021193>
42. Kim S. W., Hosono H. Synthesis and properties of  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  electride: review of single crystal and thin film growth. *Philosophical Magazine*. 2012;92(19-21): 2596–2628. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.685770>
43. Zhang X., Feng Q., Zhao J., ... Lu Q. Sr-doping enhanced electrical transport and thermionic emission of single crystal  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  electride. *Current Applied Physics*. 2020;20(1): 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.10.008>
44. Li R., Zhang X., Xiao Y., Liu Y. One-step preparation and electrical transport characteristics of single-crystal  $\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{66}$  electrides. *Journal of Electronic Materials*. 2020;49: 7308–7315. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08469-0>
45. Bekker T. B., Solntsev V. P., Rashchenko S. V., ... Park-S.-H. Nature of color of the borates with the ‘anti-zeolite’ structure. *Inorganic Chemistry*. 2018;57(5): 2744–2751. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03134>
46. Беккер Т. Б., Солнцев В. П., Елисеев А. П., ... Кузнецов А. Б. Дихроичный материал – фторидоборат с «антицеолитной» структурой. Патент РФ: № 2689596. Оpubл. 28.05.2019, бюл. №16.
47. Bekker T. B., Khamoyan A. G., Davydov A. V., Vedenyapin V. N., Yelisseyev A. P., Vishnevskiy A. V.  $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$  (NBBF) dichroic crystals: optical properties and dielectric permittivity. *Dalton Transactions*. 2024; 53(29): 12215–12222. <https://doi.org/10.1039/d4dt01380h>
48. Bekker T. B., Davydov A. V., Sagatov N. E. Comparative characteristics of various solvents of the Na, Ba, B/O, F system for the growth of  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  crystals and PT-diagram of  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  polymorphs. *Journal of Crystal Growth*. 2022;599: 126895. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126895>
49. Huppertz H., von der Eltz B. Multianvil high-pressure synthesis of  $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ : the first oxoborate with edge-sharing  $\text{BO}_4$  tetrahedra. *Journal of the American Chemical Society*. 2002;124(32): 9376–9377. <https://doi.org/10.1021/ja017691z>
50. Grice J. D., Burns P. C., Hawthorne F. C. Borate minerals. II. A hierarchy of structures based upon the borate fundamental building block. *The Canadian Mineralogist*. 1999;37(3): 731–762.
51. Knyrim J. S., Roessner F., Jakob S., ... Huppertz H. Formation of edge-sharing  $\text{BO}_4$  tetrahedra in the high-pressure borate  $\text{HP-NiB}_2\text{O}_4$ . *Angewandte Chemie International Edition*. 2007;46(47): 9097–9100. <https://doi.org/10.1002/anie.200703399>
52. Neumair S. C., Vanicek S., Kaindl R., ... Huppertz H.  $\text{HP-KB}_3\text{O}_5$  highlights the structural diversity of borates: corner-sharing  $\text{BO}_3/\text{BO}_4$  groups in combination with edge-sharing  $\text{BO}_4$  tetrahedra. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2011;27: 4147–4152. <https://doi.org/10.1002/ejic.201100618>
53. Jin S., Cai G., Wang W., He M., Wang S., Chen X. Stable oxoborate with edge-sharing  $\text{BO}_4$  tetrahedra synthesized under ambient pressure. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010;122(29): 5087–5090. <https://doi.org/10.1002/ange.200907075>
54. Mutailipu M., Zhang M., Li H., ... Pan S.  $\text{Li}_4\text{Na}_2\text{CsB}_7\text{O}_{14}$ : a new edge-sharing  $[\text{BO}_4]_5$ -tetrahedra containing borate with high anisotropic thermal expansion. *Chemical Communications*. 2019;55(9): 1295–1298. <https://doi.org/10.1039/c8cc09422e>
55. Han J., Liu K., Chen L., ... Mutailipu M. Finding a deep-UV borate  $\text{BaZnB}_4\text{O}_8$  with edge-sharing  $[\text{BO}_4]$  tetrahedra and strong optical anisotropy. *Chemistry – A European Journal*. 2023;9(6): 202203000. <https://doi.org/10.1002/chem.202203000>
56. Li J. J., Chen W. F., Lan Y. Z., Cheng J. W. Recent progress in crystalline borates with edge-sharing  $\text{BO}_4$  tetrahedra. *Molecules*. 2023;28(13): 5068. <https://doi.org/10.3390/molecules28135068>
57. Liu N., Kong J., Wang Z., Wang Y. Color-tunability and energy transfer of a highly thermal-stable  $\text{BaZnB}_4\text{O}_8$ :  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  phosphor for single-component w-LEDs. *Journal of Molecular Structure*. 2024;1311: 138441. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138441>
58. Mighell A. D., Perloff A., Block S. The crystal structure of the high temperature form of barium borate,  $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ . *Acta Crystallographica*. 1966;20: 819–823. <https://doi.org/10.1107/S0365110X66001920>
59. Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S. Borates – crystal structures of prospective nonlinear optical materials: high anisotropy of the thermal expansion caused by anharmonic atomic vibrations. *Crystals*. 2017;7(3): 93. <https://doi.org/10.3390/cryst7030093>
60. Воронько Ю. К., Соболев А. А., Шукшин В. Е. Строение боркислородных фрагментов метаборатов щелочных и щелочноземельных металлов в кристаллическом, расплавленном и стеклообразном состояниях. *Неорганические материалы*. 2012;48(7): 837. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17745523>
61. Lu J. Q., Lan G. X., Li B., Yang Y. Y., Wang H. F., Bai C. W. Raman scattering study of the single crystal  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  under high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1988;49(5): 519–527. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(88\)90063-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(88)90063-7)
62. Liu S., Zhang G., Wan S., ... Wu Y. High-temperature Raman spectroscopy of microstructure around the growing  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  crystal in the  $\text{BaO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$  system. *Journal of Applied Crystallography*. 2014;47(2): 739–744. <https://doi.org/10.1107/S160057671400377X>

### Информация об авторах

*Беккер Татьяна Борисовна*, д. г.-м. н., профессор РАН, вед. н. с. Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (Новосибирск, Российская Федерация), с. н. с. Новосибирского государственного университета (Новосибирск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3100-5210>

[bekker@igm.nsc.ru](mailto:bekker@igm.nsc.ru), [t.b.bekker@gmail.com](mailto:t.b.bekker@gmail.com)

*Сагатов Нурсултан Ерболулы*, к. ф.-м. н., н. с., Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (Новосибирск, Российская Федерация), Новосибирский государственный университет, (Новосибирск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5158-3523>

[sagatovnye@igm.nsc.ru](mailto:sagatovnye@igm.nsc.ru)

*Давыдов Алексей Владимирович*, н. с., Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (Новосибирск, Российская Федерация), Новосибирский государственный университет, (Новосибирск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2770-3331>

[adavidov@igm.nsc.ru](mailto:adavidov@igm.nsc.ru), [a.davydov1@nsu.ru](mailto:a.davydov1@nsu.ru)

*Поступила в редакцию 01.07.2024; одобрена после рецензирования 08.07.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.*





## Обзор

Обзорная статья

УДК 546.544.344.016

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12396>**Нестехиометрия тугоплавких неорганических соединений с летучим компонентом через призму оригинальных методов физико-химического анализа. Обзор**

И. Г. Васильева

*ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация***Аннотация**

В основе нестехиометрии тугоплавких соединений с летучим компонентом лежат твердофазные и гетерофазные процессы, а измерения параметров высокотемпературных фазовых превращений часто связаны с ошибками и неточностями. Они возникают по причинам нестабильности как оборудования, так и поведения образца. Для снятия таких ограничений нами были созданы три новых метода физико-химического анализа и на их основе разработан системный подход к исследованию нестехиометрии и внутреннего химического строения дефектных фаз на макро- и микроуровне. Этими методами были высокоскоростной термический анализ, тензиметрический статический метод и стехиографический метод дифференцирующего растворения. Ими измерялись температуры до 2400 °С, давления до 10 атм и нестехиометрия на уровне  $10^{-4}$  мол. %.

В обзоре демонстрируется работоспособность развитой методологии применительно к тугоплавким соединениям  $\text{LnS}$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{P3M}$ ),  $\text{Yb}(\text{Ln})_{14}\text{MnSb}_{11}$ ,  $\text{ZrGeO}_4$ ,  $\text{Zr}_3\text{GeO}_8$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{Ru})\text{O}$ , а также к легколетучим полихалькогенидам  $\text{P3M}$  и  $\text{ZnMo}(\text{W})\text{O}_4$ , которые были в виде порошков, крупных кристаллов, спеков и тонких пленок. Для каждого объекта получено фундаментальное знание о пространственно-временной эволюции соединений, ответственной за происхождение и масштаб нестехиометрии. Это сделано через изучение  $T$ - $x$ ,  $p$ - $T$  диаграмм и использование стехиографического метода, определяющего фазовую чистоту, микроструктурные включения и пространственную химическую неоднородность индивидуальных фаз на микроуровне.

Полученный комплекс новых количественных термодинамических и физико-химических данных о нестехиометрии этих соединений стал основой целевого выбора состава и грамотного проведения процессов кристаллизации, спекания и химического осаждения тонких пленок для реализации направленного синтеза их как материалов с управляемыми свойствами. Обзор написан по приглашению д. х. н., проф., член-корр. Магомед Бабанлы, редактора специального выпуска журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» по теме «Физико-химический анализ в материаловедении».

**Ключевые слова:** тугоплавкие химически нестабильные соединения, физико-химический анализ, фазовые диаграммы, нестехиометрия

**Источник финансирования:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН № 121031700315-2.

**Для цитирования:** Васильева И. Г. Нестехиометрия тугоплавких неорганических соединений с летучим компонентом через призму оригинальных методов физико-химического анализа. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 633–645. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12396>

**For citation:** Vasilyeva I. G. Nonstoichiometry of refractory inorganic compounds with a volatile component determined by new methods of physicochemical analysis. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 633–645. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12396>

✉ Васильева Инга Григорьевна, e-mail: [kamars@niic.nsc.ru](mailto:kamars@niic.nsc.ru)

© Васильева И. Г., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Нестехиометрия играет особую роль в неорганическом материаловедении, поскольку обеспечивает решение практически важной проблемы управления характеристиками материалов. Современное состояние теоретических представлений о нестехиометрии сложных соединений не обеспечивает априорного предсказания ее природы и масштаба в координатах температуры и давления. Поэтому экспериментальное выявление закономерностей образования, строения и свойств нестехиометрических фаз всегда остается актуальной тематикой. Первостепенное место в изучении равновесий с участием фаз переменного состава прочно завоевали методы физико-химического анализа в комплексе с динамическим подходом, открывая тем возможность находить новые факты и закономерности, без которых немыслимо ни создание новых теорий, ни успех в открытии новых соединений, ни получение материалов с заданными свойствами. Изучение нестехиометрии тугоплавких, химически нестойких соединений с активными летучими компонентами требует особого внимания, поэтому нами была создана система оригинальных методов термического [1–2], тензиметрического [3], стехиографического анализов [4–5], которые измеряют ключевые термодинамические параметры системы с одинаковой точностью и обеспечивают надежность фазовых представлений.

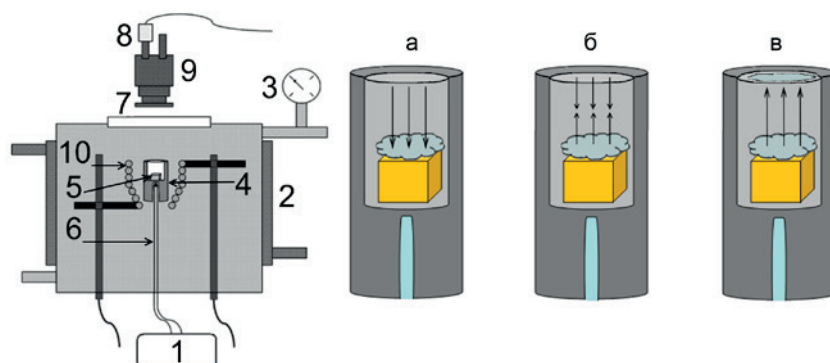
Ранее мы показали высокую эффективность этих методов, детально характеризуя крупные монокристаллы соединений  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{AgGaGeS}_4$ ,  $\text{ZnGeP}_2$  и  $\text{LiMX}_2$  ( $M = \text{In, Ga}$ ;  $X = \text{S, Se, Te}$ ), содержащие летучие и химически активные элементы [6]. Внимание здесь было сосредоточено на нестехиометрии, механизмах возникновения собственных точечных и протяженных дефектов и их связи с оптическими свойствами. Масштаб нестехиометрии представлен  $T$ - $x$  и  $p_{\text{летуч}}$ - $T$ - $x$  диаграммами, которые стали основой технологических процессов выращивания названных выше кристаллов с оптическим качеством, удовлетворяющим требованию, предъявляемому материалам для нелинейной техники.

В настоящем обзоре представлено новое знание о высокотемпературных фазовых превращениях тугоплавких сульфидных, сложных антимонидных соединений РЗМ и оксидных соединений систем  $\text{Zn-Ge-O}$ ,  $\text{Zn-Mo(W)-O}$ ,  $\text{MgO-ZrO}_2$ , где малые потери летучего компонента значительно меняют структурное состояние и функциональ-

ные свойства. Все эти соединения различаются термической стабильностью и масштабом проявления нестехиометрии, а превращения, происходящие с ними, подвержены влиянию многих помех, включая и реакцию с кислородом, что искажает результаты ключевых методов исследования. В обзоре показано, как применение эффективного комплекса методов и методик, разных для разных систем, выводят физико-химические исследования выбранных соединений на новый экспериментальный уровень, обеспечивая более глубокое понимание природы их нестехиометрии.

## 2. Метод высокоскоростного термического анализа (ВТА) [1–2]

Этот метод в атмосфере буферного газа гелия, работающий в интервале температур 500–2500 °С и давлений до 10 атм, реально стал инновационным как в определении нестехиометрии сульфидных, антимонидных соединений РЗМ и оксидных соединений  $\text{Zn-Ge-O}$ ,  $\text{Zn-Mo(W)-O}$ , так и в нахождении условий, регламентирующих формирование их функциональных свойств. Тугоплавкие сульфиды РЗМ,  $\text{LnS}$  и  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  перспективны как высокотемпературные термоэлектрики, магнитные и оптические среды, и их получают в виде крупных кристаллов расплавной кристаллизацией и в виде плотной, беспористой керамики, используя методы электроимпульсного и горячего динамического спекания порошков. Основу этих препаративных методов составляют данные  $p_s$ - $T$ - $x$  диаграмм и методическое разнообразие ВТА метода, который позволяет надежно определять все термодинамические параметры (рис. 1). Методика с  $p_{\text{He}} \gg p_s$  измеряет корректно температуры ликвидуса и солидуса, обеспечивая достоверность топологии  $T$ - $x$  диаграммы (рис. 1а). Методика с  $p_{\text{He}} = p_s$ , измеряя температуры точек кипения, выводит на равновесную  $p$ - $T$  диаграмму процесса диссоциации (рис. 1б). Методика с  $p_{\text{He}} \ll p_s$ , поставяет данные о природе и масштабе нестехиометрии, ее начальных и промежуточных стадиях, а также о кинетике этих превращений (рис. 1в). Процесс нагрева отражают: автоматическая запись кривых нагрева  $dU/dt$  (производная теплового излучения нагревателя по времени), визуальное наблюдение за нагреваемым образцом и данные о количестве летучего компонента, распределенного между конденсатом (на смотровом окне установки) и твердым остатком, используя аналитические средства. Установка откалибрована по



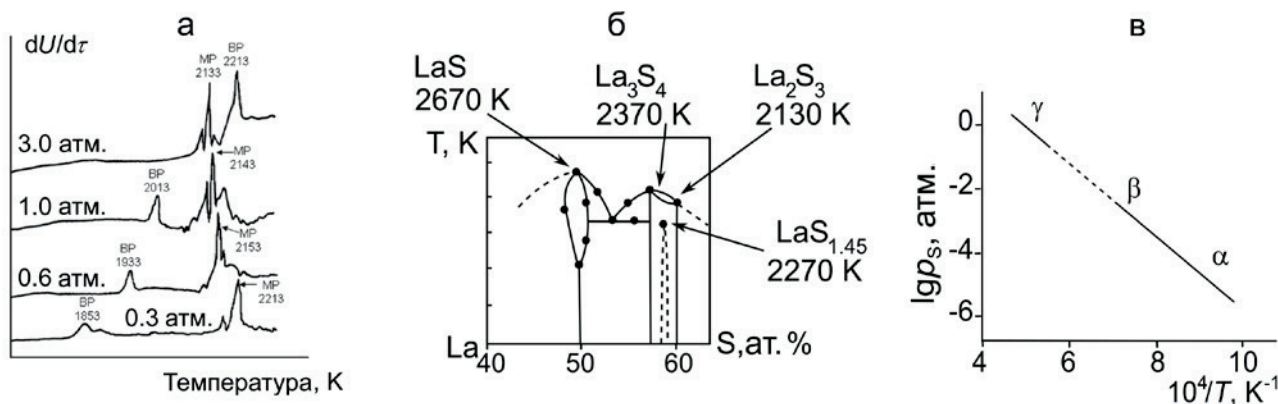
**Рис. 1.** Блок-схема высокоскоростного термического анализа и экспериментальные процедуры. Установка: 1 – блок контроля температуры; 2 – охлаждаемая камера; 3 – манометр; 4 – Мо тигель; 5 – образец; 6 – W-Re термопара; 7 – кварцевое смотровое окно; 8 – ИК-фотодиод; 9 – микроскоп; 10 – вольфрамовый нагреватель. Процедуры слева направо: (а) полная консервация состава, (б) равенство давлений пара образца и гелия, свободное испарение с образованием конденсата (в)

точкам плавления Au (1100 °C), Co (1493 °C), Pt (1772 °C), Rh (1963 °C),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2050 °C) и по давлению разложения кристаллов GaAs, с  $p = 1.0$  атм при 1610 °C. Точность измерения точек плавления 1 % и давлений 5 %.

Экспериментальные данные системы La-S представлены в виде  $p_s$ - $T$  и  $T$ - $x$  диаграмм, где топология последней была типична и для Nd-Sm систем (рис. 2). Величины  $T_{\text{плав}} = 2130$  K и  $p_s = 2.3$  атм являются рабочими параметрами ростовой технологии больших стехиометрических  $\text{La}_2\text{S}_3$  кристаллов, а  $T_{\text{спек}} = 1510$  K и  $p_s = 0.016$  атм обеспечили выход на стехиометрическую, оптически качественную керамику двух полиморфов  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  [7–9]. Для моносulfидов HoS и GdS ВТА был эффективен как в построении линий ликвидуса в области температур 2400–2700 K и составов 47–53 ат. % серы, так и в определении областей гомогенности обоих моносulfидов,

практически не содержащих решеточный кислород. Полученные данные использованы в технологии спекания с выходом на плотные, беспористые керамики моносulfидов. Другая способность ВТА обнаруживать малые количества примесных оксидных фаз РЗМ обеспечила синтез бескислородной керамики при спекании порошковых смесей  $\text{Ho}_2\text{S}_3 + \text{Ho}$  и  $\text{Gd}_2\text{S}_3 + \text{GdH}_2$  электроимпульсным методом [10–11].

Сложные антимиониды  $\text{A}_{14-x}\text{Me}_x\text{MnSb}_{11}$ , A = Yb, Eu,  $x = \text{La-Lu}$  (кроме Eu и Ce), известны как фазы Цинтля и перспективные высокотемпературные термоэлектрики. При большом объеме информации ограниченность физико-химических исследований этих объектов была очевидна по причине их высоких температур плавления и реакционной природы расплавов. Возможность получить надежные данные о фазовом состоянии системы Eu-Mn-Sb открыл метод ВТА и  $T$ - $x$  ди-



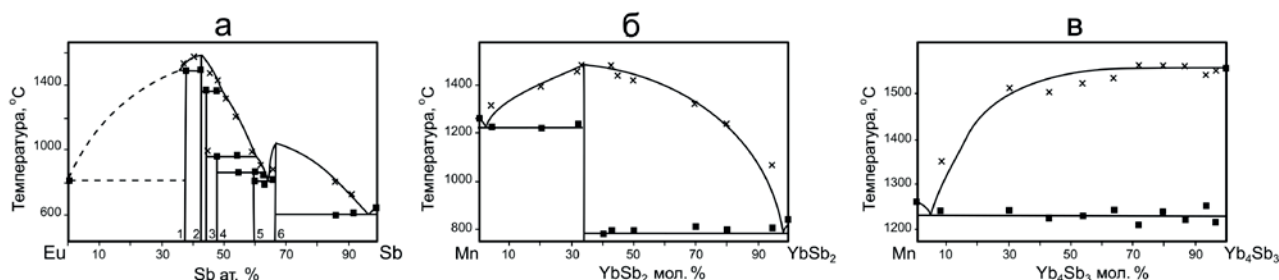
**Рис. 2.** Физико-химическое изучение системы La-S (а) кривые нагрева с пиками плавления (MP) и кипения (BP) фазы  $\text{La}_2\text{S}_3$  в функции давления гелия; (б) верхняя часть  $T$ - $x$  диаграммы конденсированного состояния системы La-S; (в)  $p$ - $T$  зависимость  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  форм  $\text{La}_2\text{S}_3$



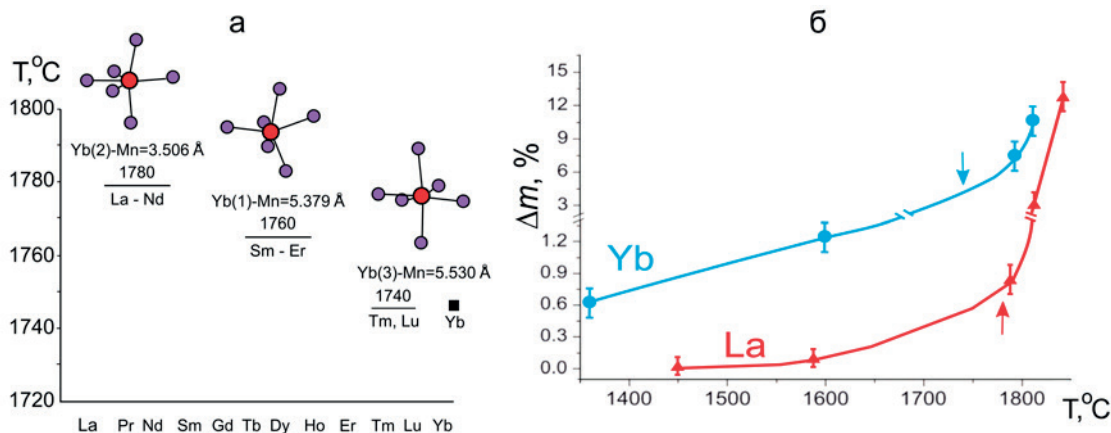
аграмма системы Eu-Sb с данными о термодинамической и термохимической стабильности бинарных антимонидов, представленными на рис. 3а. Термодинамические данные стабильных фаз определили перспективу получения искомого тройного соединения  $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$  в однофазном состоянии через прямую реакцию взаимодействия  $\text{Eu}_4\text{Sb}_3$  и  $\text{EuSb}_2$  с марганцем [12]. Вид частных диаграмм  $\text{Yb}(\text{Eu})\text{Sb}_2$ -Mn и  $\text{Yb}(\text{Eu})_4\text{Sb}_3$ -Mn, топологически одинаковых и с легкой тенденцией смещения Eu-диаграмм в сторону более высоких температур, стал полезной добавкой в организации эффективного синтеза однофазных тройных кристаллов  $\text{Ln}_{14}\text{MnSb}_{11}$  по реакции  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3 + \text{Mn}$ , опираясь на близость термохимических параметров фаз  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  и Mn [13].

Существенным был вклад ВТА и в решение проблемы повышения термической стабильности  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  [14–15]. длительное использование керамик стехиометрического состава в аэрокосмических условиях вакуума и температуры 1000 °C ограничено высокой скоростью сублимации. С идеей частичной замены иттербий на

другие РЗМ с летучестью на 5–10 порядков ниже, чем иттербия, был реализован процесс получения хорошо сформированных кристаллов из распора состава  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  с избытком олова как растворителя. Для всей серии кристаллов была определена предельная растворимость Ln-катионов разной размерности и специфика их упорядоченного распределения среди трех возможных структурных позиций решетки катиона иттербия матричного тройного антимонида (рис. 4а) [14]. Положительный эффект изменения термодинамических (на 40 °C) и термохимических (в 15 раз) параметров легированных образцов появляется за счет усиления ионной связи решетки и снижения подвижности летучего катиона иттербия (рис. 4б). При реализации другой идеи – снижения скорости сублимации  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  через создания на поверхности защитного слоя из смешанных Yb+Ln-оксидов, вклад ВТА был существенным в обеспечении надежной фазовой интерпретации сложных окислов образующих продуктов [15]. Этому во многом способствовали изученные  $T$ -х диаграммы этой системы.



**Рис. 3.** (а)  $T$ -х диаграмма конденсированного состояния системы Eu-Sb с фазами  $\text{Eu}_5\text{Sb}_3$  – 1,  $\text{Eu}_4\text{Sb}_3$  – 2,  $\text{Eu}_3\text{Sb}_4$  – 3,  $\text{Eu}_{11}\text{Sb}_{10}$  – 4,  $\text{Eu}_2\text{Sb}_3$  – 5,  $\text{EuSb}_2$  – 6; (б)  $T$ -х диаграмма конденсированного состояния системы Mn-YbSb<sub>2</sub>; (в)  $T$ -х диаграмма конденсированного состояния системы Mn-Yb<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>

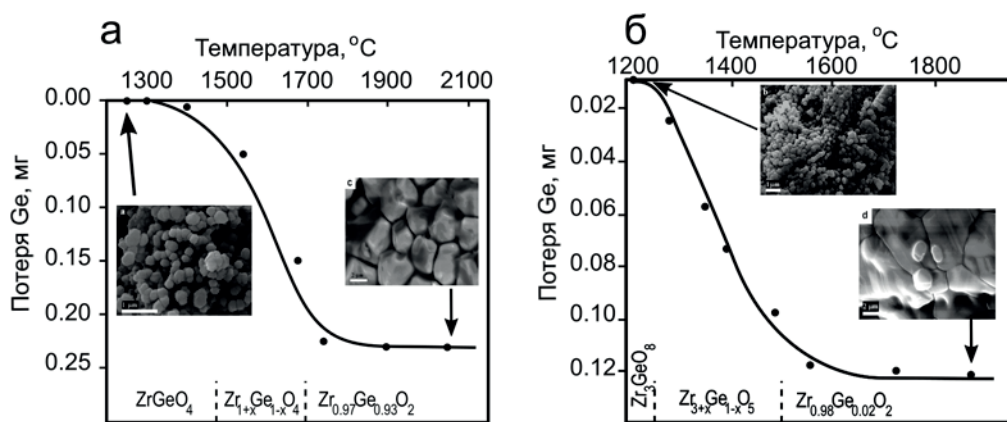


**Рис. 4.** Термодинамическая и термохимическая стабильность фаз  $\text{Yb}_{13.6}\text{Ln}_{0.4}\text{MnSb}_{11}$ : (а)  $T_{\text{плав}}$  как функция распределения Ln-элементов в Yb (1), Yb (2), Yb (3) кристаллографических позициях структуры; (б)  $\Delta m$  потеря массы образцов  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  (Yb),  $\text{Yb}_{13.6}\text{La}_{0.4}\text{MnSb}_{11}$  (La) при температурах до и после плавления, (отмечены стрелками)

Для соединений  $\text{ZnGeO}_4$  и  $\text{Zn}_3\text{GeO}_8$  нестехиометрия обусловлена повышенной подвижностью решеточных анионных фрагментов, ответственных за инконгруэнтную сублимацию фаз. В обеспечение надежных данных о термохимических реакциях и фазовых превращениях образцов, нагреваемых до 2300 °С, были задействованы все методические возможности ВТА: 1) быстрый и медленный нагревы; 2) визуальное наблюдение; 3) балансовый контроль распределения летучего  $\text{GeO}_2$  между паром и твердым остатком; 4) фиксация температуры конденсации пара на смотровом стекле. Новыми данными о нестехиометрии германатов стали факты существования начальной, маломасштабной стадии потери  $\text{GeO}_2$  с образованием твердых растворов вычитания, и конечной стадии образования разупорядоченного оксида  $\text{ZrO}_2$  с 1–2 мол. %  $\text{GeO}_2$  (рис. 5а). Интерес представляло и доказательство отсутствия прямого перехода  $\text{ZrGeO}_4 \rightarrow \text{Zr}_3\text{GeO}_8$  [16]. Обнаружение нестехиометрии и дефектности германатов внесло свой вклад в понимание механизма формирования промежуточных активных несовершенств, ответственных за спекание исходных порошков (рис. 5б) важного качества для использования этих германатов в качестве высокотемпературных керамик.

Функциональную эффективность криогенных скинтилляционных детекторов обеспечивает строгая стехиометрия крупных кристаллов  $\text{ZnMo(W)O}_4$ , получаемых низко-градиентным методом Чохральского в установке полуоткрытой на воздух. Согласно  $T$ - $x$  диаграмме системы  $\text{ZnO-MoO}_3$ , фаза  $\text{ZnMoO}_4$  линейна, но два негативных фактора, перитектическое плавление

фазы и инконгруэнтное испарение  $\text{MoO}_3$ , значительно влияют на качество выращиваемых кристаллов. В [17] совокупностью высокопрецизионных измерений состава, плотности и структурных параметров определена нестехиометрия выросших кристаллов  $\text{ZnMoO}_4$  с избытком в 0.6 мол. %  $\text{ZnO}$ , описываемая вакансиями кислорода и беспорядочным размещением атомов цинка среди возможных позиций молибдена (антиструктурное разупорядочение) и в междоузлиях. Установить основные источники потери  $\text{MoO}_3$  удалось с привлечением методов ВТА и дифференцирующего растворения (ДР), прецизионно диагностируя продукты на всех стадиях получения кристаллов, проходящих в одном реакторе, полуоткрытом на воздух. На первой стадии твердофазного синтеза смеси порошков  $\text{ZnO}$  и  $\text{MoO}_3$  при 650 °С была обнаружена пространственная неоднородность зерен с образованием стабильного поверхностного слоя, пересыщенного оксидом  $\text{MoO}_3$  (рис. 6а). Поверхностный оксид активно сублимирует во время гомогенизации при 1010 °С, и кристаллизация проходит из нестехиометрического расплава. Другой источник потери  $\text{MoO}_3$  – перегрев расплава, ведущий к диссоциативному разложению молибдат-аниона до оксида и кислорода, который меняет состав расплава (рис. 6с) С добавкой  $\text{WO}_3$  к нестехиометрическому молибдату экспериментально установлен значимый сдвиг линий ликвидуса и солидуса в сторону более низких температур, и эта минимизация негативного эффекта перитектического плавления улучшает качества выросших крупных  $\text{ZnMo(W)O}_4$  кристаллов.



**Рис. 5.** Высокотемпературные фазовые превращения фаз  $\text{ZrGeO}_4$ (а) и  $\text{Zr}_3\text{GeO}_8$  (б). Внизу – изменение состава в функции температуры (штрих-линии). На вставке – морфология начального и конечного состояний образцов

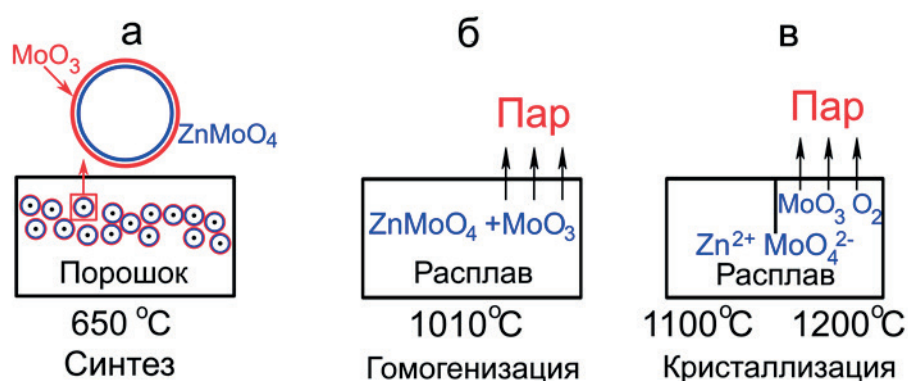


Рис. 6. Источники формирования и потери летучего компонента MoO<sub>3</sub> в полуоткрытой системе: (а) при синтезе; (б) при гомогенизации; (в) при кристаллизации

### 3. Статический тензиметрический мембранный метод (ТСМ) [3]

Возможности метода (рис. 7а), работающего в области температур 300–1220 К и давлений 0.01–2 атм, направлены на термодинамическое определение нестехиометрии, прецизионно сканируя состав исходного образца в функции температуры (рис. 7б) с возможностью различать серию родственных соединений с близким составом (рис. 7б).

Он и стал ключевым в понимании и определении природы нестехиометрии дихалькогени-

дов РЗМ с летучими халькогенами. Дихалькогениды сразу вызвали интерес как квазидвумерные, слоистые материалы после их классификации по принципу структурного мотива с общей химической формулой  $(LnR)_2^+(R_2)^{2-}$  ( $Ln = PЗМ$ ,  $R = S, Se$ ) и специфической химической связью [18]. Двойной гофрированный катионный слой со структурой типа NaCl сочетается с планарным анионным слоем, выстроенным из ковалентно-связанных димеров халькогена в решетке со структурой типа ZrSSi. С потерей халькогена в анионном слое к димерам  $R_2^{2-}$  добавляются вакансии и изолированные ионы  $R^{2-}$ , из которых формируется сверхструктура с измененным электронным спектром [19]. Однако определение масштаба реальной нестехиометрии и реальной структуры полихалькогенидов РЗМ оказалось исключительно сложной проблемой, решение которой заняло более 20 лет.

В основе изучения  $p$ - $T$ - $x$  диаграмм систем  $LnR_2$ - $LnR_{1.5}$  ( $Ln = PЗМ$ ,  $R = S, Se$ ) лежит процесс диссоциации высшего полихалькогенида и надежность конечных искомым данных определяет качество исходного образца. При изучении мелкодисперсных, сорбирующих халькоген порошков весовым методом, химическим анализом и порошковой дифракцией все эти соединения были отнесены к фазам переменного состава с широкой областью гомогенности от  $LnR_{2+x}$  до  $LnR_{1.70}$  [19–21]. Техника более высокого уровня, ТСМ и рентгеноструктурный анализ (РСА), была использована лишь после получения кристаллов методами ХТР и кристаллизацией из флюсов. Выращиваемые в условиях меняющегося давления пара халькогена кристаллы размером ~ 1 мм имели разные формы, цвет и макроскопическое структурное несовершенство. Среди них годными для РСА были лишь немногие мо-

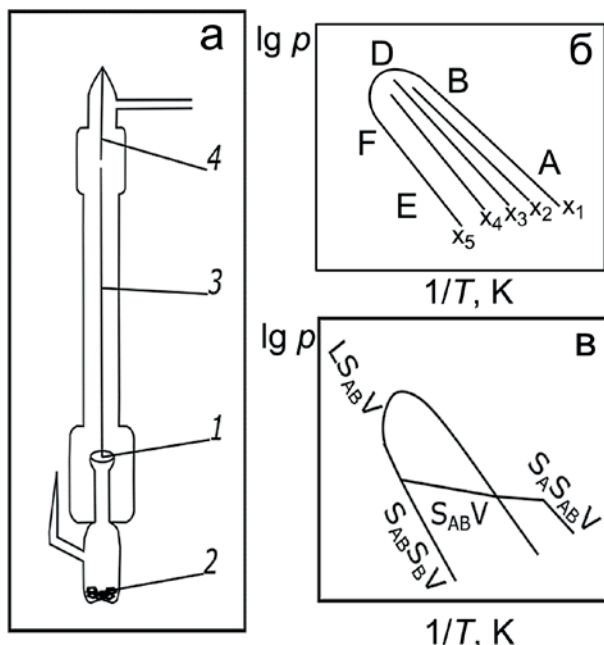


Рис. 7. Возможности тензиметрического статического метода (а) нуль-манометр: плоская мембрана (1), образец (2), подвижный шток (3) неподвижный шток (4); (б)  $p$ - $T$  зависимости фаз постоянного состава  $x_1$ - $x_5$ , (в)  $p$ - $T$  зависимости АВ фазы с областью гомогенности



нокристаллы размерами 0.01–0.03 мм, а в мембрану загружали разные по массе образцы таких кристаллов. Экспериментальная диаграмма  $p_s$ - $T$ -х системы  $\text{NdS}_2$ - $\text{NdS}_{1.50}$  с четырьмя вертикальными линиями трехфазных равновесий  $\text{S}_1\text{S}_2\text{V}$  (две твердые и пар), разделенными горизонтальными линиями двухфазных равновесий  $\text{S}_2\text{V}$ , отражает существование трех промежуточных и линейных фаз  $\text{NdS}_{1.900}$ ,  $\text{NdS}_{1.875}$ ,  $\text{NdS}_{1.857}$  (рис. 8). Кинетика их формирования составляет 5–10 дней, на обратном пути – 30–40 дней, что связано с формированием новых сложных структур анионного слоя. Сложность отражают и приведенные к стехиометрии составы фаз  $\text{Nd}_{10}\text{S}_{19}$ ,  $\text{Nd}_8\text{S}_{15}$ ,  $\text{Nd}_7\text{S}_{13}$  с общей формулой  $\text{Nd}_n\text{S}_{2n-1}$ , отражающую природу дефектности анионного слоя. Следует отметить особенность линий 2 и 3, не имеющих экспериментальных точек в верхней части. Это прямой указатель примесного характера фаз  $\text{NdS}_{1.875}$  и  $\text{NdS}_{1.857}$ , которые расположены вне или внутри исходных кристаллов дисульфида, загружаемого в мембрану. Что большинство исходных кристаллов несовершенны по причине блочности и/или микродвойникования, следует и из микроскопического эксперимента [22]. Попытки фракционировать исходные кристаллы  $\text{SmS}_{1.9}$  и  $\text{PrS}_2$  на предмет однородности по размеру, форме и виду КР спектра были неудачны, поскольку фазовая гетерогенность чувствительно проявилась на их  $p_s$ - $T$ -х диаграммах [23–24], а структурная диагностика большинства кристаллов  $\text{SmS}_{1.9}$  и  $\text{PrS}_2$  определила их двойниковый характер [25–26]. Таким образом, реальность фазовой гетерогенности исходных кристаллов высших полисульфидов, растущих из раствор-расплавов в широком интервале температур и давлений пара серы, доказана термодинамически и структурно.

Обобщенные данные о термодинамических, структурных и физических свойствах кристаллов полисульфидов этого периода можно видеть в [27–29]. Имея на выходе выявленный факт зависимости структурообразования промежуточных фаз как от термодинамики (учитывая и молекулярный состав пара), так и от кинетики диссоциации, были далее усовершенствованы процедуры ТСМ и выращивания качественных, однофазных кристаллов высших полисульфидов большего размера. Расширение диапазона давлений до 2 атм, температур до 1000 °С, уменьшение до 15 °С шага прохода по температуре и увеличении временной выдержки до неизменности состава на уровне 0.005 ат. % – все это обеспечило полноту и надежность термодинамиче-

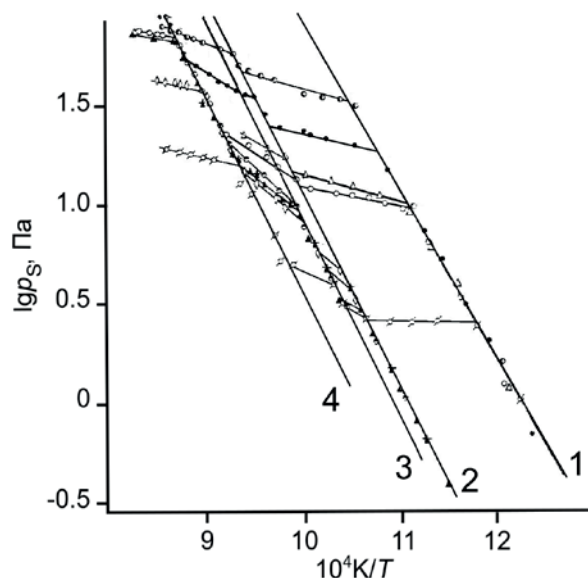
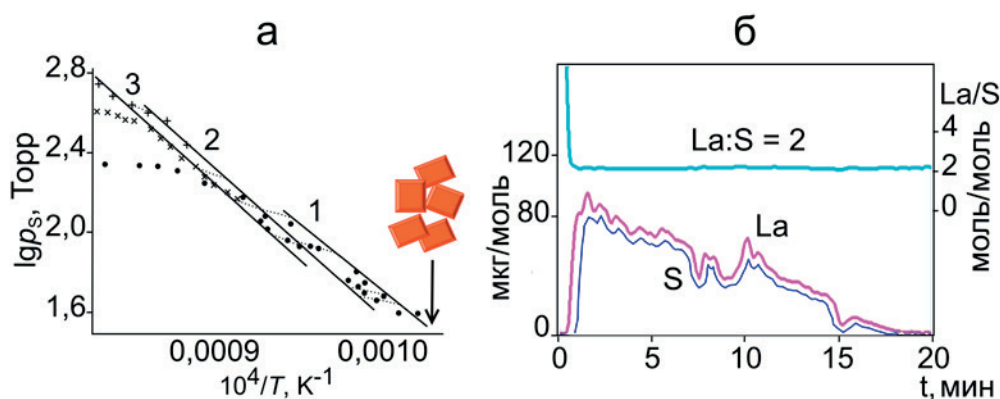


Рис. 8. Экспериментальная  $p_s$ - $T$ -х диаграмма системы  $\text{NdS}_2$ - $\text{NdS}_{1.5}$  с разными  $m/V$  (масса образца/объем мембраны) отношениями моновариантными линиями 1–4

ских данных о составах промежуточных фаз. Выход на искомое качество исходных объектов обеспечило выращивание 4–5 мм кристаллов из иодидных расплавов и их фракционирование на однородность не только по форме, но и по плотности и пространственной химической однородности. Метод микробюретки определял плотность индивидуального кристалла, ДР метод контролировал концентрационное постоянство  $\text{Ln/S}$  отношения в период полного растворения индивидуального кристалла. Оба метода были эффективны в диагностике фазовой и химической гомогенности кристаллов каждой из фракций, отличающихся друг от друга составом и плотностью. С фракцией гомогенных исходных кристаллов диаграммы систем  $\text{DyS}_{1.85}$ - $\text{DyS}_{1.5}$  [30] и  $\text{LaS}_2$ - $\text{LaS}_{1.5}$  [31–32] отражали реальное фазовое состояние систем (рис. 9) с меньшим числом равновесно сосуществующих фаз, чем на диаграммах с не фракционированными кристаллами. Новый вид диаграмм пролил свет и на неравновесную природу фаз  $\text{LaS}_{1.96}$ ,  $\text{LaS}_{1.87}$  и  $\text{DyS}_{1.81}$ ,  $\text{DyS}_{1.78}$ , обнаруженных на прежних диаграммах. Общность явления фазовой неравновесности полисульфидных фаз подробно рассмотрено в обзоре [33].

Гомогенность и микроструктурное совершенство монокристаллов  $\text{La}_{10}\text{S}_{19}$  и  $\text{Dy}_8\text{S}_{15}$  обеспечили надежные кристаллохимические данные с факторами заполняемости всех позиций серы

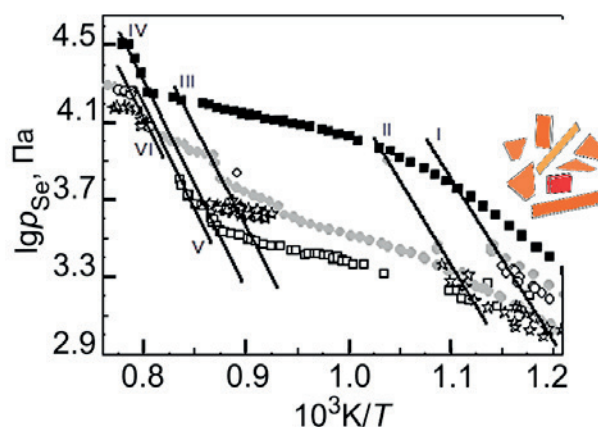


**Рис. 9.** (а) Экспериментальная  $P_s$ - $T$ - $x$  диаграмма системы  $\text{LaS}_2$ - $\text{LaS}_{1.5}$  с гомогенными кристаллами, моновариантные линии (1–3) линейных фаз  $\text{LaS}_2$ ,  $\text{LaS}_{1.9}$ ,  $\text{LaS}_{1.76}$ ; (б) кинетические кривые растворения кристалла  $\text{LaS}_2$  и его стехиограмма

в планарном анионном слое. Для фазы  $\text{La}_{10}\text{S}_{19}$  с 10 % дефектов найдена 10-кратная сверхструктура относительно исходной  $\text{ZrSSi}$  субъчейки, для фазы  $\text{Dy}_8\text{S}_{15}$  с 12.5 % дефектов - это уже 24-кратная сверхструктура. Обе структуры полностью упорядочены с геометрически соразмерными катионным и анионным слоями [31, 34]. Надежность химических, структурных данных и достоверность фазовых представлений изученных систем привели к классификационному обобщению Ln-полисульфидных фаз, существующих в области 63.7–66.7 ат. % серы. Типичными были фазы:  $\text{LnS}_2$  (для La-Nd систем),  $\text{LnS}_{1.9}$  (для La-Sm),  $\text{LnS}_{1.85}$  (для Gd-Er) и  $\text{LnS}_{1.75}$  (для La-Nd). Для метастабильных фаз  $\text{LaS}_{1.93}$ ,  $\text{DyS}_{1.836}$ ,  $\text{HoS}_{1.863}$ ,  $\text{DyS}_{1.77}$ ,  $\text{NdS}_{1.85}$ ,  $\text{SmS}_{1.76}$ ,  $\text{PrS}_{1.84}$  с сильным структурным разнообразием по причине отсутствия совершенных кристаллов характерна выраженная тенденция разупорядочения анионного слоя, не реализовавшаяся по кинетической причине. Для фаз  $\text{LnS}_{2-\delta}$  с  $\delta > 0.15$  типичны несоизмерно-модулированные типы структур [26, 35]; ориентационное разнообразие вакансий, димеров и индивидуальных атомов серы рассмотрено в [36], где все изучаемые кристаллы были двойниками. С этих позиций авторы считают достоверной и другую модель разупорядочения в виде доменного строения кристалла, где домены когерентно или некогерентно срастаются с матрицей. Многочисленные данные ДР метода, который с высокой чувствительностью различает домены разного состава, расположенные внутри индивидуального кристалла, существенный вклад в пользу последней модели. Проявление псевдомерии с маскировкой реальной симметрии кристалла и сам факт мелкомасштабного срастания примесных фаз с матрицей тоже находится в хорошем

согласии с ДР методом. Псевдомерия, как явление типичное для полихалькогенидов, является основным источником неопределенности их структурных данных.

Термодинамика фазовых превращений в полиселенидных диаграммах систем  $\text{PrSe}_2$ - $\text{PrSe}_{1.5}$ ,  $\text{GdSe}_{1.875}$ - $\text{GdSe}_{1.5}$  и  $\text{SmSe}_{1.9}$ - $\text{SmSe}_{1.5}$  имеет другой уровень исследований [37–40]. В этих экспериментах использованы более мелкие и не фракционированные кристаллы исходных высших полиселенидов, и диаграммы этих систем характеризуются невоспроизводимым разнообразием промежуточных фаз. Диаграмма системы  $\text{SmSe}_{1.9}$ - $\text{SmSe}_{1.5}$  состоит из пяти промежуточных фаз очень близкого состава:  $\text{SmSe}_{1.90}$ ,  $\text{SmSe}_{1.875}$ ,  $\text{SmSe}_{1.85}$ ,  $\text{SmSe}_{1.80}$ ,  $\text{SmSe}_{1.75}$  и  $\text{SmSe}_{1.67}$  (рис. 10), среди которых большинство имеют неравновесную примесную природу, согласно топологии диа-



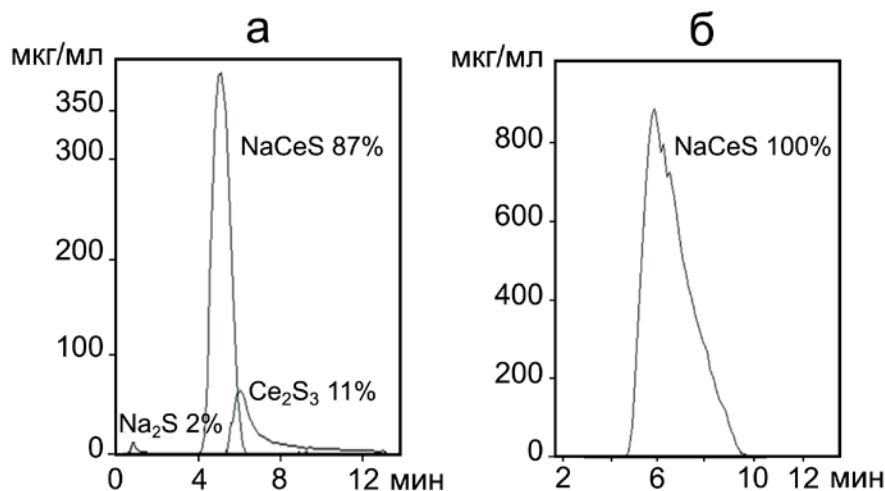
**Рис. 10.** Экспериментальная  $p_{\text{Se}}$ - $T$ - $x$  диаграмма системы  $\text{SmSe}_{1.9}$ - $\text{SmSe}_{1.5}$  с гетерофазными кристаллами: моновариантные линии I–VI, промежуточные линейные фазы  $\text{SmSe}_{1.875}$ ,  $\text{SmSe}_{1.85}$ ,  $\text{SmSe}_{1.80}$ ,  $\text{SmSe}_{1.75}$ ,  $\text{SmSe}_{1.67}$

граммы, и не вписываются в имеющуюся классификационную общность равновесных фаз Ln-полихалькогенидов. Формирование этих нестехиометрических фаз усложняет неконтролируемый во время синтеза процесс ди- и полимеризации селена в газовой фазе, кинетически затрудняющий процесс упорядочения. Тем не менее, интерес к таким метастабильным фазам остается высоким, потому что решеточная несоответственность катион-анионных слоев связана с образованием волн зарядовой плотности и удачным сочетанием оптических, магнитных и полупроводниковых свойств фаз [38–39]. С этих позиций, проведенное физико-химическое исследование вносит существенный вклад в понимание нестехиометрии полихалькогенидов и тех внутренних, структурных твердофазных преобразований, равновесных и неравновесных, которые с нею связаны.

#### 4. Стехиографический метод дифференцирующего растворения (ДР) [4–5]

Эффективность метода ДР, как ключевого физико-химического средства, особенно проявилась при определении нестехиометрии соединений низко дисперсных и аморфных [41, 42], а также тонких пленок с выраженной тенденцией к пространственной неоднородности [43–45]. В ДР эксперименте последовательное растворение фаз происходит в потоке растворителя с постоянно возрастающей концентрацией, и по данным анализа 50–200 порций раствора строятся кинетические кривые растворения элементов и их стехиограммы, из которых

определяется число фаз, их состав, количество и пространственная однородность каждой из них. С такими возможностями высокая востребованность метода показана в нашей монографии [5] и здесь демонстрируется несколькими примерами. Цветовая однородность твердого раствора  $[\text{Na}_2\text{S}]\times\text{Ce}_2\text{S}_3$  обеспечивает функциональную востребованность его как красного пигмента нового поколения. ДР чувствительно на микроуровне определил как фазовую чистоту порошков, полученных твердофазным синтезом, так и равномерность распределения  $\text{Na}_2\text{S}$  в объеме зерен, контролируя концентрационное постоянство отношения  $\text{Na/Ce}$  зерен (рис. 11). Типичное для твердофазного синтеза явление пересыщения поверхности подвижным компонентом, вызывало разнообразие цветового параметра порошков, и только выход на фазово- и химически однородный продукт в виде одного пика совпадающих по форме кривых растворения  $\text{Na-Ce-S}$  элементов стал гарантом качества пигментов с заданной цветовой однородностью [42]. Для пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  толщиной 0.05–1.0 мкм принципиально важными стали данные, полученные ДР методом относительно природы и количеств примесных фаз, составляющих  $\leq 1$  мас. %, и особенно их распределения в пленке, а также определение условий напыления, ведущих к беспримесному состоянию пленок. Они обеспечили выход на монокристаллические, направленно ориентированные пленки с рекордными в то время сверхпроводящими характеристиками температуры перехода и плотности тока [5, 43]. Исполняя роль микрофазового анализа пленок системы  $\text{ZnS-EuS}$  толщиной 300 нм, ДР методом



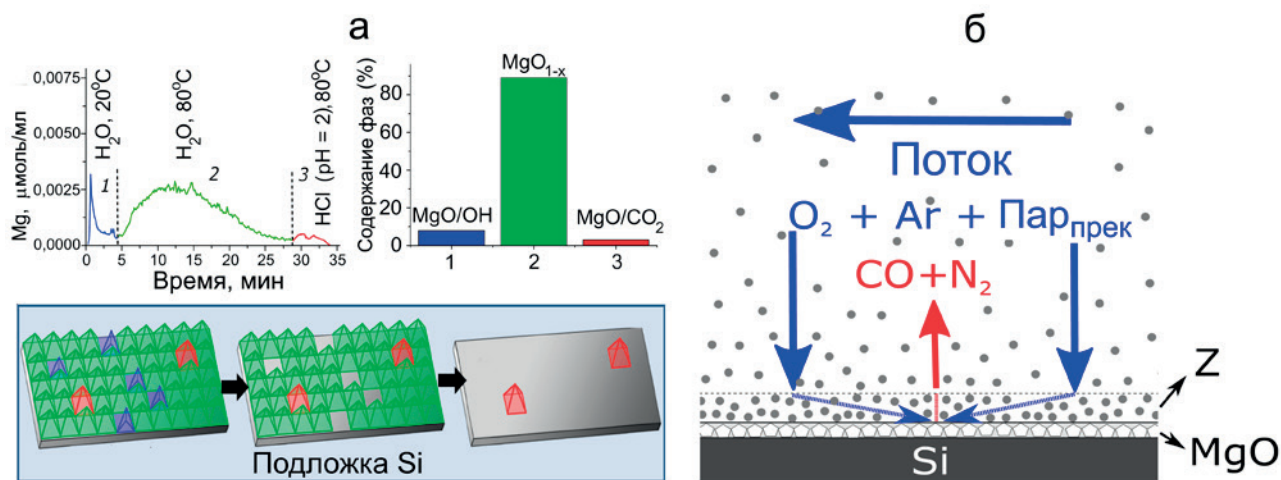
**Рис. 11.** Фазовый и химический состав образцов гетерогенного (а) и гомогенного (б) твердого раствора  $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Ce}_2\text{S}_3$  по данным метода дифференцирующего растворения



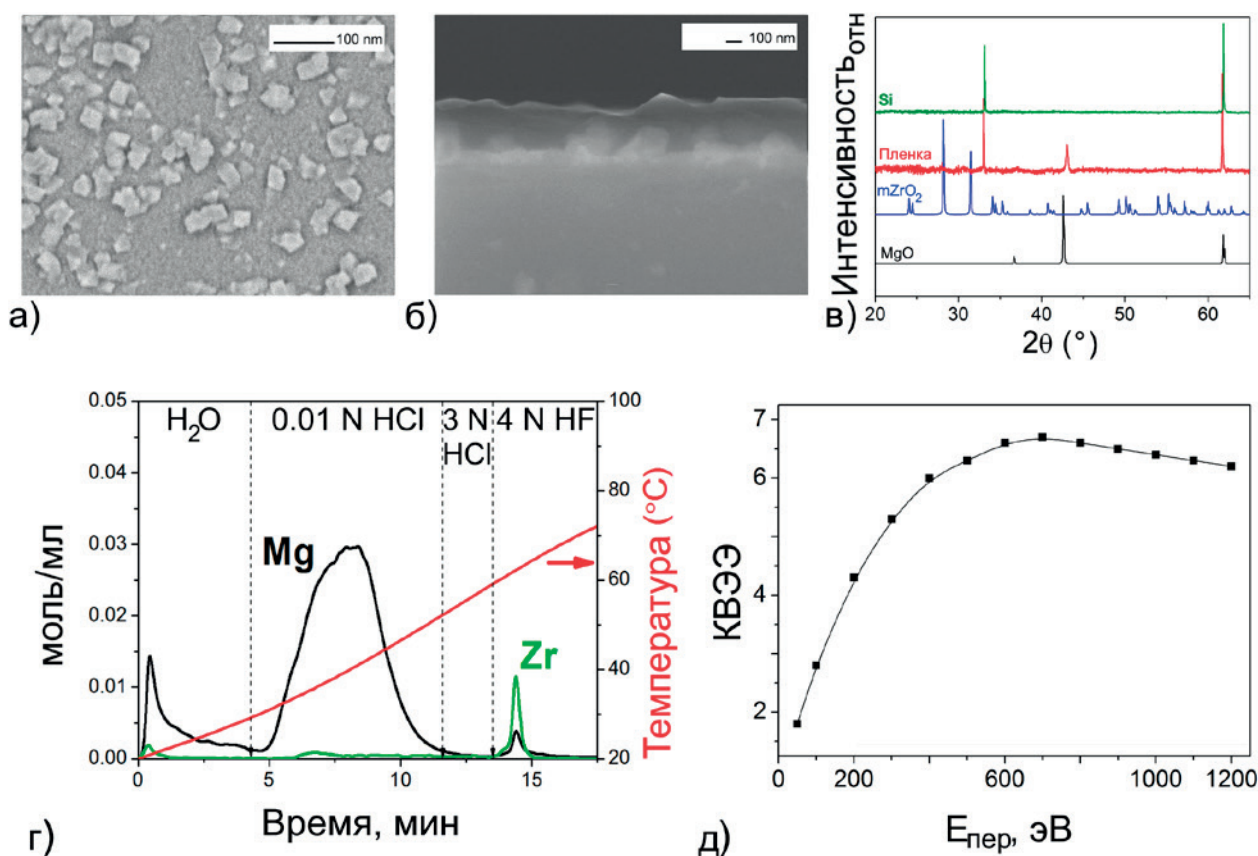
была определена совсем узкая область гомогенности твердого раствора  $\text{Zn}_{0.998}\text{Eu}_{0.002}\text{S}$ , которая была на порядок ниже таковой, определяемой другими методами. Этот факт стал принципиальным, поскольку появление EuS в виде примесной фазы значительно меняло искомые полупроводниковые свойства пленок [44]. Использование тонких пленок MgO в качестве эффективного эмиттера обусловлено его поверхностной кислородной нестехиометрией, ожидаемой на уровне в  $10^{-4}$  ат. % и реализующейся при равновесном парциальном давлении кислорода  $p_{\text{O}_2} = 10^{-9} - 10^{-8}$  торр. Метод ДР был эффективен здесь как в определении такой нестехиометрии, так и в нахождении условий ее обеспечивающих. Было установлено, что обладающие высокой эмиссией 110 нм пленки MgO обладали еще и высокой химической активностью, обусловленной образованием поверхностного слоя дефектного по кислороду. Это свойство проявляется растворением оксида в горячей воде. Количественные данные процесса растворения пленки, как и путь создания равновесного для такого состояния парциального давления кислорода в среде осаждения, показаны на рис. 12. Видно, что равновесное давление возникает локально в тонком приповерхностном стационарном газовом слое за счет сильного разбавления среды объемным выделением газообразных продуктов разложения используемого металлоорганического прекурсора. Гетерогенное равновесие  $\text{MgO} - \text{O}_2$  устанавливается согласно решеточной реакции  $2\text{O}_{\text{O}}^{\times} \rightarrow \text{O}_{2\text{пар}} + \text{V}_{\text{O}} + 2\text{e}$ , и она альтернативна традиционному процессу дефектообразования:  $\text{Mg}_{\text{пар}} \rightarrow \text{Mg}_{\text{Mg}}^{\times} + \text{V}_{\text{O}} + 2\text{e}$ . Новый путь управления

составом дефектной по кислороду фазы оксида, не требующий вакуума или радиации, генерирующей поверхностные вакансии, достаточно прост и востребован в проточных MOCVD процессах осаждения пленок [45].

В поиске новых материалов и новых структур для эмиссионных покрытий, внимание было отдано смешанным попарно оксидам MgO с  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  или  $\text{CeO}_2$ , получаемых в виде пленок MOCVD методом. Однако природа измеряемого эмиссионного сигнала, как и механизм эмиссии, оставались невыясненными в силу аморфности смешанных пленок. Вне возможности дифракционной характеристики, ДР метод обеспечил детальную диагностику фазового и химического состояния пленок смеси MgO и  $\text{ZrO}_2$  (рис. 13). ДР показал, что высокая химическая активность обеих фаз, разная для MgO и  $\text{RuO}_2$ , обусловлена кислородной нестехиометрией их поверхностей, наведенной условиями осаждения пленок. Активное состояние обеспечило оксидам возможность взаимодействия друг с другом, и образование, хотя и в малом количестве, смешанных фаз на базе того и другого оксида можно видеть на рис. 13. Однако не эти образования, а основа пленки - фаза нестехиометрического MgO, определяет функциональные свойства. Это примеры, когда ДР метод, являясь единственным, количественно определяющим как фазовое, так и химическое состояние каждой из оксидных форм, содержащихся в смешанных гетерофазных пленках, поставляет глубинное понимание химизма и строения пленок и их связь с функциональными свойствами.



**Рис. 12.** (а) Кинетические кривые растворения и фазовый состав пленки MgO; (б) формирование газ-приповерхностного стационарного слоя Z с  $p_{\text{O}_2} = 10^{-9}$  торр



**Рис. 13.** Детальная характеристика пленки состава  $\text{MgO}/\text{ZrO}_2 = 11/1$ : (а, б) – сканирующая электронная микроскопия, (в) – рентгеновская дифракция, (г) – дифференцирующее растворение, (д) – коэффициент вторичной эмиссии

## 5. Заключение

В обзоре обобщены исследования по химии перспективных материалов, соединения которых плавятся в области температур 1300–2700 К, но сублимируют инконгруэнтно. Это  $\text{LnS}$ ,  $\text{Ln}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Yb}(\text{Ln})_{14}$ ,  $\text{MnSb}_{11}$ ,  $\text{ZrGeO}_4$ ,  $\text{Zr}_3\text{GeO}_8$ ,  $\text{ZnMo}(\text{W})\text{O}_4$ ,  $\text{LnS}(\text{Se})_2$ ,  $\text{LnS}(\text{Se})_{1.85}$  (Ln – редкоземельный элемент). В силу специфики синтезов этих соединений, твердофазной и гетерофазной природы, ценная информация о динамике их превращений получена с использованием оригинальных физико-химических методов диагностики, высокоскоростного термического, тензиметрического статического и стехиографического дифференцирующего растворения. Комбинируя диагностические методы, по-разному для разных соединений, были надежно определены как термодинамические и термохимические свойства соединений, так и характер высокотемпературных превращений от начального состояния до конечного продукта с заданными свойствами. Демонстрируются надежно определенные  $T$ - $x$  и  $p$ - $T$  диаграммы для  $\text{LnS}$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Yb}(\text{Ln})_{14}$ ,  $\text{MnSb}_{11}$ , показана

их высокая значимость в определении широких и очень узких (до  $10^{-4}$  ат. %) областей гомогенности фаз. Новое знание получено о решеточной подвижности летучих компонентов фаз  $\text{ZrGeO}_4$ ,  $\text{Zr}_3\text{GeO}_8$ ,  $\text{ZnMo}(\text{W})\text{O}_4$  и о строении разупорядоченных дефектных структур нестехиометрических фаз полихалькогенидов. Представление обзора имело цель показать материаловедцам перспективно значимые методы и подходы изучения физико-химических систем разной природы и сложности.

## Заявленный вклад автора

Васильева И. Г. – развитие методологии, концепция и проведение исследований, написание и редактирование статьи, итоговые выводы.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

## Список литературы

1. Гибнер Я. И., Васильева И. Г. *Устройство для определения температурных фазовых превращений*. Патент СССР: № 1806358. Опубл. 9.10.1992
2. Gibner Ya. I., Vasilyeva I. G. Rapid heating in high-temperature thermomicroscopic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1998;53: 151–160. <https://doi.org/10.1023/a:1010115620439>
3. Гибнер Я. И., Васильева И. Г. Модифицированная тензиметрическая установка для определения давления пара. *Заводская лаборатория*. 1990;56(7): 45–47.
4. Малахов В. В., Васильева И. Г. Стехиография и химические методы анализа много-элементных многофазовых веществ и материалов. *Успехи химии*. 2008;77: 370–392. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9951275>
5. Малахов В. В., Васильева И. Г. *Стехиография: эволюция твердофазных реакций. Новые принципы исследования, приготовления и характеристики функциональных материалов*. Новосибирск: СО РАН; 2023. 251 с.
6. Vasilyeva I. G., Nikolaev R. E. Non-stoichiometry and point native defects in non-oxide nonlinear optical large single crystals: advantages and problems. *CrEngComm*. 2019;21: 5890–5897. <https://doi.org/10.1039/c9ce01148j>
7. Vasilyeva I. G., Nikolaev R. E. High-temperature solid-vapor and liquid-vapor transitions in binary and ternary chalcogenides  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  and  $\text{LiInSe}_2$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;452: 89–93. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.175>
8. Николаев Р. Е., Васильева И. Г. Определение давления пара твердого и жидкого  $\text{La}_2\text{S}_3$  методом точки кипения. *Неорганические материалы*. 2008;44(12): 1510–1515. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=juiyh>
9. Горбунова Л. Г., Гибнер Я. И., Васильева И. Г. Фазовая диаграмма системы Nd - S в области 50–50 ат. % S. *Журнал неорганической химии*. 1983;29: 222–225.
10. Bien T. N., Hirai S., Vasilyeva I., Nikolaev R., Sekine C., Atsunori. Study of non-stoichiometric  $\text{GdS}_x$  ( $0.68 \leq x \leq 1.2$ ) processed by reaction sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;831: 15469. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154691>
11. Bien T. N., Hirai S., Vasilyeva I., ... Kawamura Y. Composition and microstructure of holmium monosulfide compacts processed by reaction sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;859: 157872. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157872>
12. Abdusalyamova M., Vasilyeva I. The phase equilibrium and intermediate phases in the Eu – Sb system. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011;184: 2751–2755. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.018>
13. Abdusalyamova M. N., Vasilyeva I. G., Kauzlarich S. The phase equilibrium in Yb-Mn-Sb and Eu-Mn-Sb systems. *SOP Transactions on Physical Chemistry*. 2015;2: 1–9. <https://doi.org/10.15764/pche.2015.01001>
14. Vasilyeva I. G., Nikolaev R. E., Abdusalyamova M., Kauzlarich S. Thermochemistry study and improved thermal stability of  $\text{Yb}_{1-x}\text{MnSb}$  alloyed by  $\text{Ln}^{3+}$  (La-Lu). *Journal of Materials Chemistry C*. 2016;4: 3342–3348. <https://doi.org/10.1039/c6tc00178e>
15. Vasilyeva I. G., Abdusalyamova M. N., Makhudov F., Eshov B., Kauzlarich S. Thermal air-oxidized coating on  $\text{Yb}_{1-x}\text{RE}_x\text{MnSb}_{11}$  ceramics. The role of rare earth dopants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019;136: 541–549. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7659-z>
16. Utkin A., Baklanova N., Vasilyeva I. High temperature behavior of zirconium germinates. *Journal of Solid State Chemistry*. 2013;201: 256–261. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.03.010>
17. Vasilyeva I. G., Nikolaev R. E., Nasonov S. G., Kurchev A. V., Shlegel V. N. Peculiarities of the crystallization process and growth of pure nonstoichiometric  $\text{ZnMoO}_4$  single crystals and those doped with  $\text{WO}_3$ . *CrystEngComm*. 2019;21: 5890–5897. <https://doi.org/10.1039/c9ce01148j>
18. Flahaut J., Guittard M., Patrie M. Polysulfides of rare earth metals. *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1959;10-12: 1917–1920.
19. Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. *Халкогениды редкоземельных элементов*. М.: Наука. 1975, 258 с.
20. Логинова Е. М., Гризик А. А., Пономарев Н. М., Елисеев А. А. Р-Т-х диаграмма состояния системы La-S в области составов  $\text{La}_2\text{S}_3$ - $\text{LaS}_2$ . *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1975;11: 749–751.
21. Елисеев А. А., Гризик А. А. *Редкоземельные полупроводники*. Ленинград: Наука; 1977. с. 146–177.
22. Горбунова Л. Г., Васильева И. Г. Ступенчатая диссоциация дисульфида неодима. *Известия СО АН СССР. Серия химических наук*. 1986;5: 77–81.
23. Vasilyeva I. G., Belyaeva E. I. Thermodynamic study of the  $\text{SmS}_2$ - $\text{SmS}_{1.5}$  system. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;142: 261–265. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7802>
24. Vasilyeva I. G., Belaya S. V. Sulfur nonstoichiometry of  $\text{PrS}_2$ : a series of new sulfur-deficient phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;146: 211–216. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8335>
25. Tamazyan R., Arnold H., Molchanov V., Kusmicheva G., Vasilyeva I. The crystal structure and twinning of rare disulfide  $\text{PrS}_2$ . *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2000;215: 272–277. <https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.5.272>
26. Tamazyan R., Arnold H., Molchanov V., Kusmicheva G., Vasilyeva I. The crystal structure and twinning of  $\text{SmS}_{1.9}$ . *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2000;215: 346–351. <https://doi.org/10.1524/zkri.2000.215.6.346>
27. Vasilyeva I. G. Polysulfides. In: *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. K. Gschneider, I. Eyring (eds.). 2001;32: 567–609. [https://doi.org/10.1016/s0168-1273\(01\)32008-1](https://doi.org/10.1016/s0168-1273(01)32008-1)
28. Подберезская Н., Магарилл С., Первухина Н., Васильева И., Борисов С. Кристаллохимические аспекты общности структур полихалькогенидов РЗЭ  $\text{LnX}_{2-x}$  ( $x = 0-0.25$ ). *Журнал структурной химии*. 1996;37: 1137–1166.
29. Подберезская Н., Магарилл С., Первухина Н., Васильева И., Борисов С. Кристаллохимические аспекты общности структур полихалькогенидов РЗМ. *Журнал структурной химии*. 2001;42: 783–817.
30. Vasilyeva I., Shilkina T., Podbereskaya N., Naumov D. Tensimetric and structural study of dysprosium polysulfides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1999;44(2): 153–156. Available at: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13328511>



31. Vasilyeva I., Podberezhskaya N., Naumov D., Pervukhina N., Ikorskii V., Borisov S. Growth and structure of lanthanum polysulfide crystals. *Journal of Structural Chemistry*. 2003;44: 154–162. <https://doi.org/10.1023/a:1024949418041>
32. Vasilyeva I. G., Nikolaev R. E. The  $\text{La}_2\text{S}_3$ - $\text{LaS}_2$  system: thermodynamic and kinetic study. *Journal of Solid State Chemistry*. 2010;183: 1747–1751. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.05.026>
33. Vasilyeva I. G. Phase equilibrium and  $p$ - $T$ - $X$ -diagrams of the systems  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ - $\text{LnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Er}$ ). *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2006;80: 2068–2073. <https://doi.org/10.1134/s003602440611029x>
34. Подберезская Н., Наумов Д., Васильева И., Первухина Н., Магарилл С., Борисов С. Структура нового полисульфида  $\text{DyS}_{1.85}$  ( $\text{Dy}_6\text{S}_{11}$ ). *Журнал структурной химии*. 1998;39: 872–884.
35. Graf Ch., Vasilyeva I., Doert Th. Six new rare earth polysulfide compounds with  $\text{ZrSSi}$  superstructure:  $\text{LnS}_{1.85(2)}$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}-\text{Er}$ ). Technische Universitat Dresdeden: Gemeinsame Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft fur Kristallographie und der Deutschen fur Kristallzuchtung, Universitat Bremen, 5–9 Marz, 2007.
36. Doert Th., Graf Ch., Vasilyeva I., Schnelle W. Structural frustration and occupational disorder: the rare earth metal polysulfides  $\text{Tb}_8\text{S}_{14.8}$ ,  $\text{Dy}_8\text{S}_{14.8}$ ,  $\text{Ho}_8\text{S}_{14.8}$ ,  $\text{Y}_8\text{S}_{14.8}$ . *Inorganic Chemistry*. 2012;51: 282–289. <https://doi.org/10.1021/ic201639f>
37. Zelenina L., Chusova T., Vasilyeva I. Thermodynamic investigation of the phase formation processes in the systems  $\text{LnSe}_2$ - $\text{LnSe}_{1.5}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ). *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2013;57: 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.005>
38. Doert Th., Graf Ch., Schmidt P., Vasilyeva I., Simon P., Carrillo-Cabrera W. The  $\text{PrSe}_2$ - $\text{PrSe}_{1.5}$  system: studies of the phase relationships and the modulated crystal structure of  $\text{PrSe}_{1.85}$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 2007;180: 496–509. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.10.030>
39. Chusova T. P., Zelenina L. N., Vasilyeva I. G., Graf Ch., Doert Th. Thermodynamic study of the system  $\text{PrSe}_2$ - $\text{PrSe}_{1.5}$  and  $\text{GdSe}_{1.875}$ - $\text{GdSe}_{1.50}$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;452: 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.162>
40. Zelenina L. N., Chusova T. P., Vasilyeva I. G. Thermodynamic properties of Sm- and Gd-polyselenides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2015;90: 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.06.031>
41. Vasilyeva I. G., Logvinenko V. A. Contribution of chemical methods in the study of nanostructures of ultrafine and amorphous materials. *Solid State Phenomena*. 2016;257: 237–240. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.257.237>
42. Vasilyeva I., Ayupov B., Vlasov A., Malakhov V., Macaudiere P., Maestro P. Color and chemical heterogeneities of  $\gamma$ -[Na]- $\text{Ce}_2\text{S}_3$  solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 1998;268: 72–77. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(97\)00580-x](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(97)00580-x)
43. Vasilyeva I. G., Malakhov V. V., Vlasov A. A., Predtechensky M. R. New method of microphase and chemical analysis as applied to the  $\text{YBaCuO}$  thin films. *Thin Films*. 1997;292: 85–90. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(96\)08945-6](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(96)08945-6)
44. Vasilyeva I., Ivanova E., Vlasov A., Malakhov V. Phase composition of mixed ZnS-EuS thin films grown by metal organic chemical vapor deposition. *Materials Research Bulletin*. 2003;38: 409–415. [https://doi.org/10.1016/s0025-5408\(02\)01070-x](https://doi.org/10.1016/s0025-5408(02)01070-x)
45. Vasilyeva I. G., Vikulova E. S., Pochtar A. A., Morozova N. B., Igumenov I. K. Invisible surface oxygen vacancies in a thin MgO film: impacts on the chemical activity and secondary electron emission. *Inorganic Chemistry*. 2020;59: 17999–18009. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02351>
46. Vasilyeva I. G., Vikulova E. S., Pochtar A. A., Morozova N. B. Mixed films based on MgO for secondary electron emission application general trends and MOCVD Prospects. *Coating*. 2021;11: 176–194. <https://doi.org/10.3390/coatings11020176>

## Информация об авторе

Васильева Инга Григорьевна, д. х. н., вед. н. с. Института неорганической химии СО РАН им. А. В. Николаева (Новосибирск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4045-9820>  
kamars@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.06.2024; одобрена после рецензирования 01.07.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.



## Обзор

Обзорная статья

УДК 546.681:546.221:536.422/542.655:54.057

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12398>

## Фазы со слоистыми (AB) и «дефектными» ( $A_2B_3$ ) структурами в системах AIII–BVI

### Часть 1. Структурное своеобразие и свойства объемных образцов и пленок. Обзор

А. Ю. Завражнов<sup>1</sup>✉, Н. Ю. Брежнев<sup>2</sup>, И. Н. Некрылов<sup>1</sup>, А. В. Косяков<sup>1</sup>, В. Ф. Кострюков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I»,  
ул. Мичурина, 1, Воронеж 394087, Российская Федерация

#### Аннотация

В работе проанализированы и, по возможности, согласованы данные по двум большим группам очень необычных в плане строения и свойств неорганических веществ, обозначаемых, как соединения  $A^{III}B^{VI}$ . Рассмотрены структуры и свойства типичных соединений этих систем –  $A_1^{III}B_1^{VI}$  и  $A_2^{III}B_3^{VI}$ . Подробно описана взаимосвязь структуры с характером химической связи и организацией стехиометрических вакансий в кристаллических решетках. Для различных модификаций сесквиалькогенидов  $A_2^{III}B_3^{VI}$  анализируется генезис структур. Рассматриваются также их превращения друг в друга в связи с процессами упорядочения/разупорядочения стехиометрических вакансий. Для слоистых соединений  $A_1^{III}B_1^{VI}$  показываются возможности формирования нанослойных структур, тубуленов, а также интеркалатов. Анализируются перспективы применения как нанослойных покрытий, так и объемных монокристаллов фаз  $A_1^{III}B_1^{VI}$  и  $A_2^{III}B_3^{VI}$ . Представленный обзор основан на анализе как литературных данных, так и результатов работ авторов этой статьи и некоторых других сотрудников Воронежского госуниверситета.

**Ключевые слова:** халькогениды галлия, халькогениды индия, стехиометрические вакансии, полиморфизм, вакансионное упорядочение, эпитаксия, слоистая структура

**Для цитирования:** Завражнов А. Ю., Брежнев Н. Ю., Некрылов И. Н., Косяков А. В., Кострюков В. Ф. Фазы со слоистыми (AB) и «дефектными» ( $A_2B_3$ ) структурами в системах  $A^{III}$ – $B^{VI}$ . Часть 1. Структурное своеобразие и свойства объемных образцов и пленок. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 646–665. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12398>

**For citation:** Zavrazhnov A. Y., Brezhnev N. Y., Nekrylov I. N., Kosyakov A. V., Kostryukov V. F. Phases with layered (AB) and “defective” ( $A_2B_3$ ) structures in  $A^{III}$ – $B^{VI}$  systems. Part 1. Structural uniqueness and properties of bulk samples and films. Review. . *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 646–665. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12398>

✉ Завражнов Александр Юрьевич, e-mail: [alzavr08@rambler.ru](mailto:alzavr08@rambler.ru)

© Завражнов А. Ю., Брежнев Н. Ю., Некрылов И. Н., Косяков А. В., Кострюков В. Ф., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Настоящая статья посвящена описанию двух больших групп очень необычных в плане строения и свойств неорганических веществ, обозначаемых как соединения  $A^{III}B^{VI}$ . Целью работы является суммирование, анализ, и, по возможности, согласование данных по структурам монохалькогенидов  $A_1^{III}B_1^{VI}$  и сесквихалькогенидов  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , их иерархии (материнские – дочерние структуры) и превращениям друг в друга. Обратим внимание на то, что теллуриды  $A^{III}$  упоминаются здесь лишь в общих чертах, а халькогениды таллия не описываются вовсе в силу специфики соединений с участием тяжелых *sp*-элементов (прежде всего, 6 периода Периодической Системы).

Почти все бинарные системы  $A^{III}-B^{VI}$  дают огромное количество разнообразных структур (до двух десятков по данным [1]). Однако наибольший интерес исследователей и практиков связан с особенностями строения твердых фаз и, следовательно, со спецификой свойств этих веществ. Среди огромного разнообразия составов соединений, которые реализуются для каждой из такой халькогенидной системы, выделяются две типичные ориентировочные стехиометрии:  $A_1^{III}B_1^{VI}$  (монохалькогениды) и  $A_2^{III}B_3^{VI}$  (сесквихалькогениды). Заметим, что существуют большие структурные различия как между двумя выделенными группами, так и внутри каждой из этих групп. Однако для всех моно-, и сесквихалькогенидов Al, Ga и In имеется общий объединяющий признак: все эти структуры построены только на (почти) тетраэдрических фрагментах. Само по себе такое строение немолькулярных веществ не является необычным: как известно, соединения  $A^IB^{VII}$ ,  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$  образуют структуры типа сфалерита, вюрцита и производные от них, в ко-

торых каждый атом связан с четырьмя соседями именно тетраэдрически. Для перечисленных соединений химические связи построены из валентных *s*- и *p*-состояний; они строятся из восьми электронов, которые приходятся на пару атомов A и B. Однако в системах  $A^{III}-B^{VI}$  пары атомов имеют девять валентных электронов. Для соединений  $A^{III}B^{VI}$  этот дисбаланс в количестве электронов приводит к структурам, содержащим пустоты атомного масштаба, которые окружены неподделенными парноэлектронными орбиталями [1]. Рассмотрим, к каким последствиям приводит этот факт в формировании многообразия структур типа  $A_1^{III}B_1^{VI}$  и  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , начиная с последней группы (т. е., с сесквихалькогенидов).

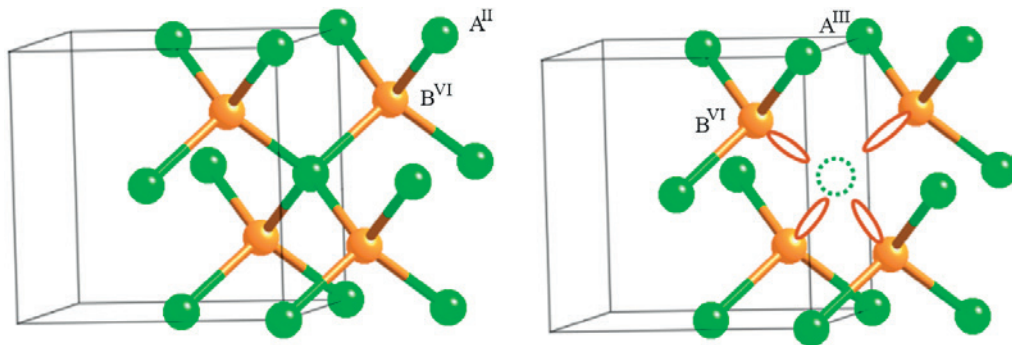
## 2. Соединения $A_2^{III}B_3^{VI}$ : общие особенности строения твердых сесквихалькогенидов

Расчет валентной электронной концентрации (VEC) [2, 3] для соединений стехиометрии  $A_2^{III}B_3^{VI}$  допускает, что для них могут образовываться сфалеритоподобные, вюрцитоподобные, а также производные от них структуры с КЧ = 4 ( $VEC = 4.8$ )\*.

Действительно, соединения с таким строением характерны для сесквихалькогенидов алюминия, галлия и индия. Однако особенности упомянутого выше электронного дисбаланса приводят к тому, что фазы  $A_2^{III}B_3^{VI}$  выделяются среди прочих твердых веществ тем, что содержат в качестве структурных единиц *стехиометрические вакансии* (рис. 1).

\* Величина VEC рассчитывается как  $VEC = \frac{n_{e(A)}n_A + n_{e(B)}n_B}{n_A + n_B}$ ,

где  $n_A$  и  $n_B$  – число атомов  $A^{III}$  и  $B^{VI}$  в формульной единице соединения, а  $n_{e(A)}$  и  $n_{e(B)}$  – общее число валентных *s*- и *p*-электронов, поставляемых единичными атомами  $A^{III}$  и  $B^{VI}$  соответственно.



**Рис. 1.** Фрагмент идеальной структуры сфалерита (слева) и фрагмент сфалеритоподобной «дефектной» структуры халькогенида  $A_2^{III}B_3^{VI}$  со стехиометрической вакансией (справа). Кругок в виде пунктирной линии – стехиометрическая вакансия, эллипсы – неподделенные электронные пары атомов халькогена, направленные к вакансии



О последних говорят, когда в какой-либо подрешетке (или нескольких сразу) происходит разупорядочение, возникающее за счет несоответствия стехиометрии структурному типу. В результате, заполнение атомами определенных позиций в подрешетке оказывается неполным, а незаполненные позиции называются *стехиометрическими вакансиями*. Их концентрация может быть огромной – до десятков мол. % [2, 4] (с. 105). Для обсуждаемых халькогенидов, в частности, она составляет около 33 мол. %. Это значение вытекает из того, что вюрцит- или сфалеритоподобная структура подразумевает соотношение количества атомов А к количеству атомов В как 1:1 – однако требование стехиометрии 2:3 вынуждает быть вакантной  $\frac{1}{3}$  позиций в катионной подрешетке. Таким образом, более подходящая запись этих соединений отвечает формуле  $A_2^{III}(v_A)_{\frac{1}{3}}B^{VI}$ .

Если рассматривать химическую связь в этих соединениях как ковалентную парноэлектронную, то появление стехиометрических вакансий можно объяснить тем, что атомы халькогена могут образовывать связь только с тремя атомами катионообразователя  $A^{III}$ , а вместо четвертой связи у такого атома остается орбиталь с неподеленной электронной парой, для которой не находится подходящей вакантной орбитали. При этом атомы  $A^{III}$  дают в направлении вершин тетраэдра все четыре связи с атомами халькогена. Отметим сразу, что такое рассмотрение не вполне применимо к *сульфидам индия*, для которых велик вклад ионной составляющей химической связи.

Подчеркнем, что стехиометрические вакансии являются полноправными структурными элементами – и уже по этой причине их нельзя полностью ассоциировать с классическими точечными дефектами, например, с тепловыми (термическими) вакансиями. Тем не менее, в литературе используется термин «*дефектные структуры*»; говорят также о структурах «дефектного» сфалерита («дефектного» вюрцита, «дефектной» шпинели). В некоторых случаях стехиометрические вакансии способны упорядочиваться с образованием ряда собственных индивидуальных фаз близкой стехиометрии при небольшом искажении сфалеритоподобных или вюрцитоподобных структур.

Термины, выделенные здесь курсивом, впервые стали использоваться в русскоязычной научной литературе с 1954 г после работ Н. А. Горюновой [2], [5] и Б. Ф. Ормонта [4], а в дальней-

шем получили развитие в основном, благодаря исследованиям научных групп Л. С. Палатника и В. М. Кошкина [6–11]. В англо- и франкоязычной литературе рассмотрение особого рода вакансий и «дефектных» структур началось, видимо, в 1949 г благодаря работе Хана и Клингера [12] и было подхвачено Сюше [13].

Обсуждаемые соединения позволяют получать на их основе перспективные материалы с самыми необычными и разнообразными характеристиками, из которых рассмотрим наиболее специфические. Прежде всего заметим, что низкие координационные числа и положение фазообразующих элементов в Периодической Системе подразумевают наличие полупроводниковых свойств для всех  $A_2^{III}B_3^{VI}$ . При этом стехиометрические вакансии позволяют сохранять эти свойства практически неизменными даже при больших концентрациях примесей [14] и при высоких уровнях радиации [8]. Заполнение стехиометрических вакансий атомами *d*-элементов дает возможность изолировать эти атомы друг от друга. В результате этого, например, в случае легированного хромом  $Ga_2Se_3$ , обнаруживаются высокие ферромагнитные характеристики уже при комнатной температуре [15]. Атомы лития могут заполнять эти внутренние пустоты в нанопроводах  $(In_xGa_{1-x})_2Se_3$ , что используется для создания новых типов упорядоченных сверхрешеток вакансия/атом лития и получать таким образом литий-ионные хранилища, фотоэлектрические материалы и устройства для фазовой памяти [16]. По своей идеологии внедрение атомов лития похоже на интеркаляцию слоистого материала – однако в рассматриваемых сескви-халькогенидах атомы лития находятся на спиральных, а не на плоскостях. Сескви-халькогениды индия, обладающие слоистой структурой, показали себя очень перспективными в качестве фотокатализаторов при расщеплении воды под действием света [17].

Первоначальный интерес к материалам  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , в частности к  $Ga_2Se_3$ , возник при поиске путей создания гетероструктур  $A^{III}B^{VI}$  на  $A^{III}B^V$  на основе идеи об использовании дефектных «алмазоподобных» структур в качестве прослоек. Последние должны были согласовать одинаковые по симметрии ориентированные монокристалльные поверхности веществ с заметно различающимися параметрами решетки. Однако этот интерес быстро угас на длительное время, поскольку обнаружилось, что серьезным препятствием оказывается нарушение межфаз-

ных границ на начальных стадиях формирования гетероструктур типа ZnSe-на-GaAs [18, 19]. Позже выяснилось, что  $Ga_2Se_3$  на GaAs и сам по себе является потенциально полезным материалом, особенно в форме тонкой эпитаксиальной пленки. Покрyтия  $Ga_2Se_3$  могут пассивировать различные ориентированные поверхности (прежде всего, (001)) арсенида галлия [20], что имеет большой потенциал для использования GaAs с учетом проблем создания изолирующих или других функциональных слоев в этом важнейшем полупроводнике. Такие слои необходимы, прежде всего, для создания оптоэлектронных устройств, которые используют подходящую для солнечного света величину запрещенной зоны арсенида галлия [21].

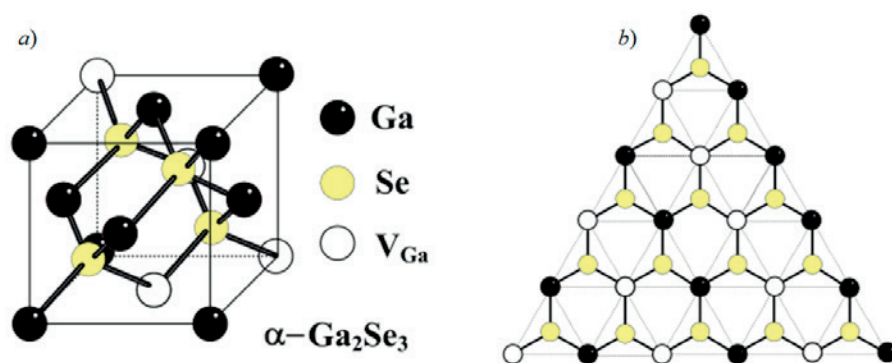
Совершенствование технологии молекулярно-лучевой эпитаксии в последние годы позволило обойти и упомянутую проблему нарушения межфазных границ при использовании сескви-халькогенидов как «прослоечных» материалов при формировании гетероструктур типа  $A^{III}B^V-Si$  или  $A^{II}B^{VI}-A^{III}B^V$  [1]. Близкое соответствие параметра решетки сфалеритоподобного  $Ga_2Se_3$  параметрам подложек Si, GaP и ZnS способствует его использованию в гетероструктурах. В частности, близкое соответствие решетки (0.1 %) и минимальная взаимная диффузия на качественно сформированной границе раздела  $Ga_2Se_3/Si$  делают такую гетероструктуру перспективной для использования в электронике. Это связано с тем, что ширина запрещенной зоны в эпитаксиальных пленках сескви-халькогенидов галлия лежит в удобном диапазоне для видимой оптоэлектроники [22]. В частности, было предложено использовать  $n$ -легированный твердый раствор  $Ga_2(S_xSe_{1-x})_3$ , нанесенный на гетеропереходы  $p-Si$ , для солнечных элементов [23]. Среди российских специалистов, работающих по направлению создания гетероструктур с использованием сескви-халькогенидов галлия и индия как «прослоечных» веществ или функциональных покрытий при создании гетероструктур на полупроводниках группы  $A^{III}B^V$ , нельзя не отметить научную группу – авторов работ [24–27].

### 3. Варианты «дефектных» структур $A_2^{III}B_3^{VI}$ : их иерархия и взаимосвязь

Рассмотрим более подробно структуры «дефектных» фаз на основе вюрцита и сфалерита, уделяя основное внимание взаимосвязи этих структур и упорядочению стехиометрических вакансий. Для многих соединений в системах

$A_2^{III}B_3^{VI}$  наблюдается достаточно большое разнообразие структур «дефектных» различных полиморфных фаз, близких к точному составу  $A_2B_3$ . Для некоторых из таких соединений возможны отклонения от идеального состава в сторону компонента  $A^{III}$ . Все структуры  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , кроме некоторых модификаций  $In_2S_3$ , построены на почти тетраэдрических фрагментах: атомы  $A^{III}$  (Al, Ga, In), окружены четырьмя атомами халькогена, а атомы халькогена, в свою очередь, окружены атомами  $A^{III}$  и стехиометрическими вакансиями. Большинство обсуждаемых «дефектных» структур можно разделить на две группы – т. н. «материнские» и «дочерние» структуры. Материнскими структурами обладают кристаллы с достаточно высокой симметрией – это модификации типа сфалерита или вюрцита. Структурные вакансии в катионных подрешетках этих фаз распределены неупорядоченно. За счет частично или полного упорядочения стехиометрических вакансий такие структуры могут трансформироваться. При этом происходит возникновение «дочерних» структур. Для рассматриваемых сульфидов и селенидов симметрия кристаллической решетки при упорядочении уменьшается. Изменяется также и пространственная группа кристалла. Для некоторых модификаций  $A_2^{III}B_3^{VI}$  обнаруживается несколько дочерних фаз ( $Ga_2S_3$ ,  $In_2Se_3$ ). Это связано с тем, что упорядочение стехиометрических вакансий может происходить различными способами. Дочерние модификации с полностью упорядоченными структурными вакансиями расположены на фазовых диаграммах в более низкотемпературных областях, они имеют узкие области гомогенности и практически идеально отвечают стехиометрии  $A_2B_3$  [28–30].

Высокосимметричные сфалеритоподобные структуры с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями обнаружены для нескольких систем металл  $A^{III}$  – халькоген ( $\gamma-Ga_2S_3$ ,  $\alpha-Ga_2Se_3$ ,  $\alpha-Ga_2Te_3$ ,  $\alpha-In_2Te_3$ ). Таким структурам, как и классическому сфалериту ZnS, отвечает пространственная группа  $F43m$ . За счет дефицита катионов металла их кристаллографическая формула записывается как  $A^{III}(4c)_{2/3}v(4c)_{1/3}B^{VI}(4a)$ . Позиции катионообразующего компонента –  $4c$  ( $43m$ ) ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) – заняты примерно на  $2/3$ . Оставшаяся часть позиций – примерно  $1/3$  – не заселена, и эти вакантные позиции распределяются в катионной подрешетке стохастическим образом. Позиции  $4a$  ( $43m$ ) ( $0, 0, 0$ ) в анионной подрешетке полностью заняты атомами халькогена [31] (рис. 2).



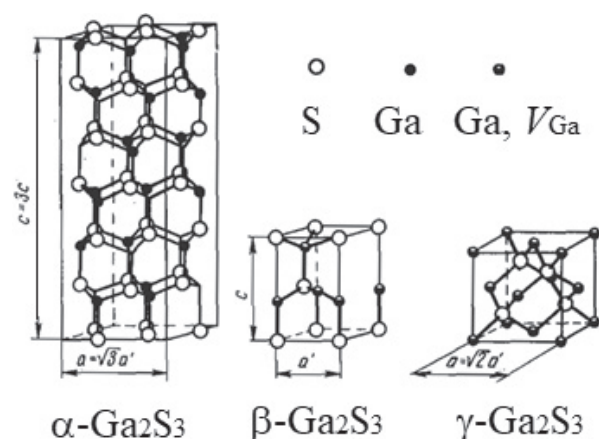
**Рис. 2.** «Дефектная» сфалеритоподобная структура на примере кубического  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (а) и плоскость {111} в данной структуре (б) [31]

По аналогии с сульфидом цинка и другими веществами с «алмазоподобными» структурами, элементарные (почти) тетраэдрические «строительные блоки» соединений  $A_2^{III}B_3^{VI}$  могут укладываться и в структуры типа вюрцита (пространственная группа  $P6_3mc$ ). Как и сфалеритоподобные фазы они содержат около  $1/3$  неупорядоченных вакансий в катионной подрешетке. Кристаллохимическая формула таких фаз записывается как  $\text{Me}(2b_{1/2/3})v(2b_{1/3})\text{Ch}(2b_2)$ , где позиции Вайкоффа  $2b$  ( $3m$ ) ( $1/3, 2/3, z$ ) характеризуются координатами:  $z_1 = 0, z_2 = 3/8$ . [12, 30].

Подобные неупорядоченные высокотемпературные фазы могут рассматриваться как родительские по отношению к «дочерним» сверхструктурам. Например, кристаллическая решетка  $\alpha$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$  с пространственной группой (ПГ)  $P6_1$  была описана как сверхструктура, получаемая из неупорядоченного вюрцитоподобного  $\beta$ - $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Аналогичные сверхструктуры характерны и для  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{S}_3$  [32, 33]. В этом случае преобразование родительской фазы «дефектного» вюрцита в дочернюю сверхструктуру происходит при трехслойном упорядочении вакансий халькогена вдоль оси [001]. При такой перестройке, согласно [28], возникают три кристаллографически неэквивалентных катионных позиции, которые полностью или частично заполняют атомы  $A^{III}$ . Позиции типа (1) заполнены практически полностью: коэффициент заполнения близок 1, и вакансии практически отсутствуют. Катионные позиции типа (2) заселены с коэффициентом 0.67 – и в этом отношении заполнение близко к тому, что имеет место для всех катионных мест в материнской структуре дефектного «вюрцита». Наконец, позиции типа (3) заселены с коэффициентом 0.35.

Такое упорядочение вакансий требует изменения симметрии от группы  $P6_3mc$  до под-

группы  $P6_1$  и иного выбора элементарной ячейки с новыми параметрами решетки:  $a_{P6_1} \approx \sqrt{3}a_{P6_3mc}$ ;  $c_{P6_1} \approx 3c_{P6_3mc}$  (рис. 3). Важно подчеркнуть, что в образовавшихся дочерних структурах каждая катионная позиция продолжает оставаться заполненной стохастически – и в этом смысле, по нашему мнению, можно говорить лишь о квазиупорядочении структуры – в отличие от других видов упорядочения стехиометрических вакансий. Заметим, что несмотря на формирование сверхструктур с ПГ  $P6_1$ , соответствующие фазы могут быть стабильными лишь при высоких ( $> 900^\circ\text{C}$ ) температурах. Кроме того, они имеют заметные отклонения от идеального стехиометрического состава [34]. По этим свойствам дочерние фазы с таким видом упорядочения оказываются более близкими к материнским «дефектным» структурам вюрцита и сфалерита, нежели к другим дочерним струк-



**Рис. 3.** Структуры некоторых модификаций сесквисульфида галлия (реализуются на фазовой диаграмме в высокотемпературных условиях,  $T > 878^\circ\text{C}$ ). Слева направо: сверхструктура типа  $P6_1$ , дефектные структуры вюрцита и сфалерита на примере  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  [28]



турам с полностью упорядоченными стехиометрическими вакансиями.

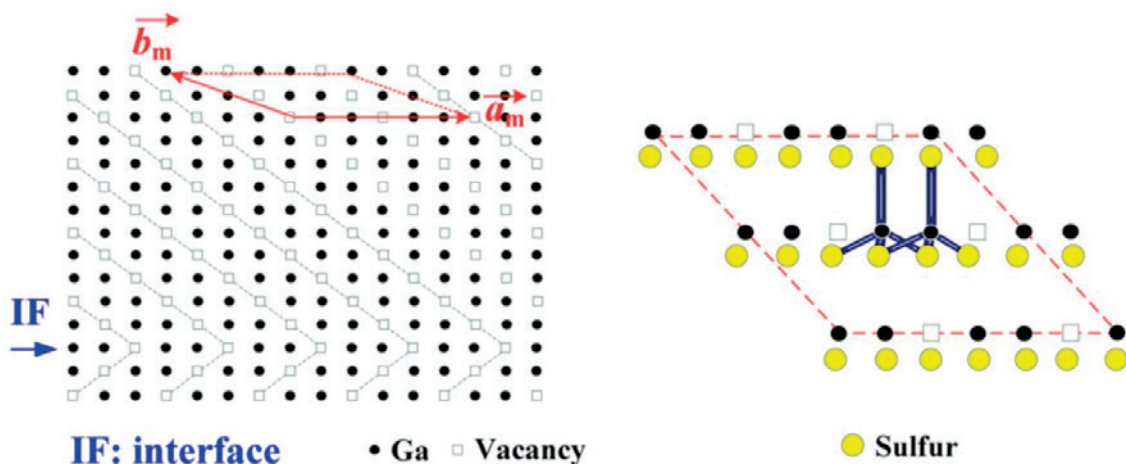
Другой вид реорганизации стехиометрических вакансий в вюрцитоподобной модификации  $A_2^{III}B_3^{VI}$  приводит к образованию второго типа дочерних фаз. В этом случае упорядочение вакансий происходит вдоль вектора  $[110]$  материнской решетки вюрцита и приводит к образованию моноклинной решетки (пространственная группа  $Cc$ ). Данная структура уже однозначно может быть названа упорядоченной по причине наличия целых рядов вакансий в подрешетке галлия (рис. 4) [31]. Формирование таких моноклинных модификаций происходит в системах Ga – S ( $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), Al – Se ( $\alpha'$ -Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), а также в теллуридных системах. В этом случае упорядочение также приводит к понижению симметрии – до подгруппы  $Cc$  группы  $P6_3mc$  и образованию двух катионных и трех анионных подрешеток семейства  $4a$  (1) хуз.

На этом варианты упорядочения стехиометрических вакансий в вюрцитоподобных структурах не заканчиваются. Для сесквиселенида индия таких вариантов образования дочерних фаз реализуется несколько.

Материнская вюрцитоподобная модификация для In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, описанная в [35], является, скорее всего, всегда метастабильной. Среди фаз, которые могут быть представлены на  $T$ - $x$ -диаграмме системы In – Se, наиболее близка к этой структуре высокотемпературная  $\delta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (ПГ  $P6_3mc$ ). Несмотря на полное соответствие этой ПГ кристаллической решетке вюрцита,  $\delta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, по-видимому, является сверхструктурой и не относит-

ся к «истинному» структурному типу вюрцита, поскольку для последнего отношение параметров решетки ( $c$  к  $a$ ) должно составлять величину  $\sim 1.6$  [36]. В наших исследованиях мы получали величины  $a = 4.025(1)$  Å,  $c = 19.265(1)$  Å [37], которые сопоставимы с результатами [38]:  $a = 4.00$  Å,  $c = 6.41$  Å. Эти данные указывают на кратное ( $\sim$  в 3 раза) увеличение параметра  $c$  ( $4.025 \times 1.6 \times 3 = 19.32$  Å) по сравнению с идеализированной (по параметру  $a$ ) материнской вюрцитной структурой. Последнее может быть свидетельством упорядочения вакансий, которое в данном случае протекает без изменения пространственной группы.

Более низкотемпературная – по сравнению с  $\delta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – модификация  $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> представляет собой типичную для полупроводниковых соединений  $A_2^{III}B_3^{VI}$  структуру с упорядоченными стехиометрическими вакансиями. Согласно данным наших исследований, полиморфная модификация  $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> имеет гексагональную структуру с пространственной группой  $P6_1$  ( $P6_3$ ), ( $a = 7.133$  Å,  $c = 19.58$  Å) [37]. Это согласуется с результатами других исследователей [38, 39] – в том числе и тех, кто использовал методы просвечивающей электронной микроскопии [40, 41]. В работе [42] было показано, что в фазе  $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> структурные вакансии выстраиваются по одной из винтовых осей, а доля вакансий в катионной подрешетке, как и в большинстве других «дефектных» полупроводников  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , составляет  $\sim 1/3$  часть от числа катионных позиций. На рис. 5 и рис. 6г показана «дефектная» кристаллическая структура  $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.



**Рис. 4.** Фрагмент структуры моноклинной модификации  $\alpha'$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с изображением стехиометрических вакансий в подрешетке Ga. В правой части рисунка указана схема координации атомов галлия с изображением химических связей, близких к  $sp^3$ -гибридным [31]

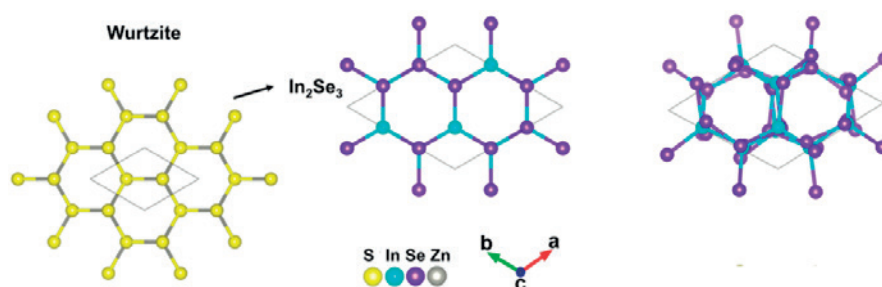


Рис. 5. Связь структуры вюрцита (слева) с вюрцитоподобной идеализированной структурой  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (в центре) и реальной структурой  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$  (справа)

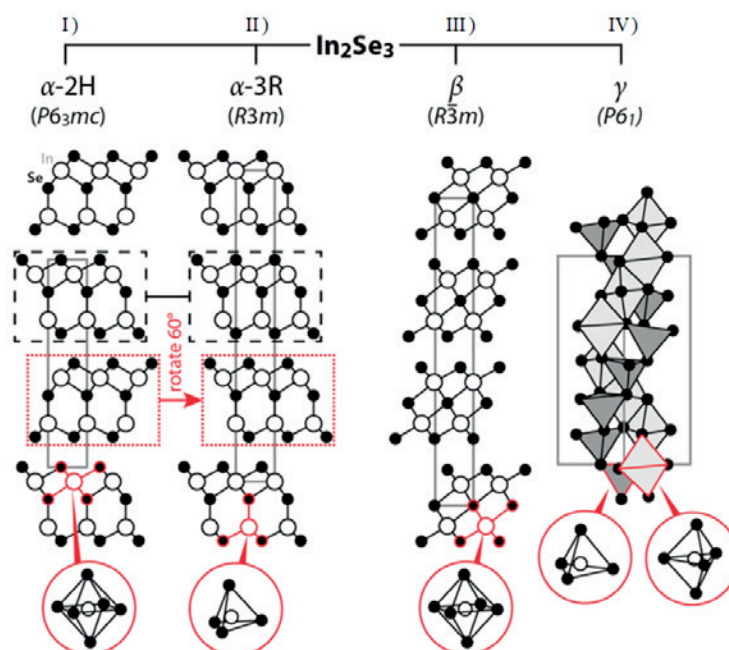


Рис. 6. Структуры  $2\text{H-}\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  (I),  $3\text{R-}\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  (II),  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  (III) и  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$  (IV) [44]

Для сесквиселенидов и сесквисульфидов индия существуют и иные модификации, которые – с учетом приведенного в начале этой статьи определения – уже не совсем корректно относить к «дефектным» структурам со стехиометрическими вакансиями. В этих фазах упорядочение вакансий приводит к группированию их в отдельные плоскости. В результате химические связи между слоями разрываются – и образующиеся структуры оказываются типичными слоистыми и близкими по свойствам монохалькогенидам  $A^{III}B^{VI}$ . В частности, такие модификации вступают в реакции интеркалирования, с ними легко проводить эксфолиацию (расщепление на тончайшие слои) и т. д. В некоторых работах, например, в [1, 43] рассматриваемые структуры по-прежнему продолжают относить к «дефектно-вакансионным» с учетом того, что отдельные слои образованы именно упорядочением вакансий. Заметим, однако, что при таком под-

ходе определения соединений со стехиометрическими вакансиями и «дефектных» фаз будет нуждаться в коррекции.

К слоистым формам сесквиселенида индия относят следующие относительно низкотемпературные модификации:  $2\text{H-}\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ ,  $3\text{R-}\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  и  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  [44]. Наиболее низкотемпературная форма  $2\text{H-}\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  (существует при  $t < -125^\circ\text{C}$ ) относится к пространственной группе  $P6_3mc$  с параметрами ячейки  $a = 4.025 \text{ \AA}$ ,  $c = 19.235 \text{ \AA}$  [45]. Стабильную при комнатной температуре тригональную модификацию  $3\text{R-}\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  относят к пространственной группе  $R3m$  с параметрами  $a = 4.052 \text{ \AA}$ ,  $c = 28.765 \text{ \AA}$ . Структуры обеих  $\alpha$ -фаз представлены на рис. 6а и рис. 6б. Для  $3\text{R}$ -политипа характерной последовательностью слоев является ABCABC, для  $2\text{H}$  – ABAB. В обоих случаях отдельные слои сложены из пятислойных пакетов, в которых прослеживаются цепи  $\text{Se-In-Se-In-Se}$ .

«Среднетемпературная» фаза  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  характеризуется пространственной группой  $R\bar{3}m$  с параметрами решетки  $a = 4.05 \text{ \AA}$ ,  $c = 29.41 \text{ \AA}$ . Основное отличие данной фазы (рис. 6в) от  $3R\text{-}\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  в том, что атомы селена занимают октаэдрические позиции вместо тетраэдрических для  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  (если рассматривать эти структуры, как образованные атомами индия с плотной гексагональной упаковкой).

Следует также отметить, что формирование буферных слоев на алмазоподобных (кубических  $F\bar{4}3m$  или гексагональных  $P6_3mc$ ) структурах может приводить – за счет разной организации стехиометрических вакансий – к образованию покрытий как со слоистой структурой (случай  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ), так и неслоистых пленок с «дефектными» структурами сфалерита или вюрцита (случай  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , рис. 7) [43].

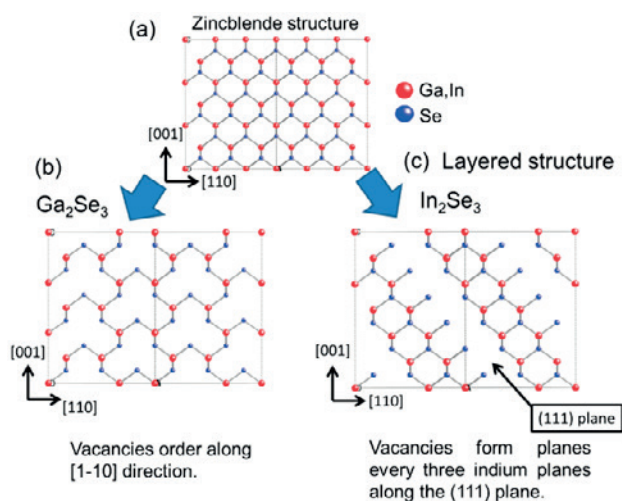
Наконец, еще один существующий тип сесквихалькогенидов со стехиометрическими вакансиями принципиально отличается от всех выше рассмотренных типов, поскольку ему соответствует другая идеальная стехиометрия:  $A_3B_4$  вместо  $A_2B_3$ . Сюда относятся структуры с высокой долей ионной связи, которые имеют кристаллическую решетку шпинели [46]. Наиболее

известным, и, возможно, единственным представителем этого типа среди халькогенидов металлов III группы являются фазы  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$ .

В большей части литературных источников эту фазу записывают как  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ , что, на наш взгляд, не вполне корректно. Запись  $\text{In}_2\text{S}_3$  объясняется тем, что по стехиометрии эта фаза оказывается ближе к сесквисульфиду (58.5–59.5 мол. % S по данным наших работ [47, 48]). Фаза  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$  ( $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ ) имеет кубическую кристаллическую решетку обращенной шпинели (ПГ  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 10.724 \text{ \AA}$  [46, 49–51]), в которой существует дефицит атомов индия по сравнению с идеальной стехиометрией  $\text{In}_3\text{S}_4$  (~ 57.1 мол. % S). Эта модификация существует в «среднетемпературном» интервале (по нашим данным [49] – от 418 до 752 °C, что хорошо коррелирует с [52]). Она легко закаливается и может быть выделена при комнатной температуре. Согласно последнему источнику, формулу этого соединения наиболее правильно записывать как  $[\text{In}_{2/3}(\text{v})_{1/3}]^{\text{tet}}[\text{In}_2]^{\text{oct}}\text{S}_4$ , где символы «tet» и «oct» означают позиции в тетраэдрических и октаэдрических пустотах упаковки шпинели, каркас которой образован атомами серы; вакансии обозначены символом «v». Указанная формула вытекает из предположения (приближения) о том, что в классических шпинелях имеются зарядовые состояния металла  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$ ; в случае же индия – с учетом особенностей его классической химии – речь должна идти о состояниях  $\text{In}^{+1}$  и  $\text{In}^{+3}$ . Тогда запись  $[\text{In}_{2/3}(\text{v})_{1/3}]^{\text{tet}}[\text{In}_2]^{\text{oct}}\text{S}_4$  отвечает, как раз стехиометрии  $\text{In}_{2.67}\text{S}_4 = \text{In}_2\text{S}_3$ . Если же допускаются зарядовые состояния  $\text{In}^{+2}$ , то указанная формула будет приближаться типичному для шпинелей составу  $M_3\text{S}_4$ . Экспериментальные данные, как уже отмечалось, показывают промежуточную ситуацию между двумя стехиометриями. Заметим, что вакансии в кубической форме распределены по позициям (прежде всего, тетраэдрическим) стохастически.

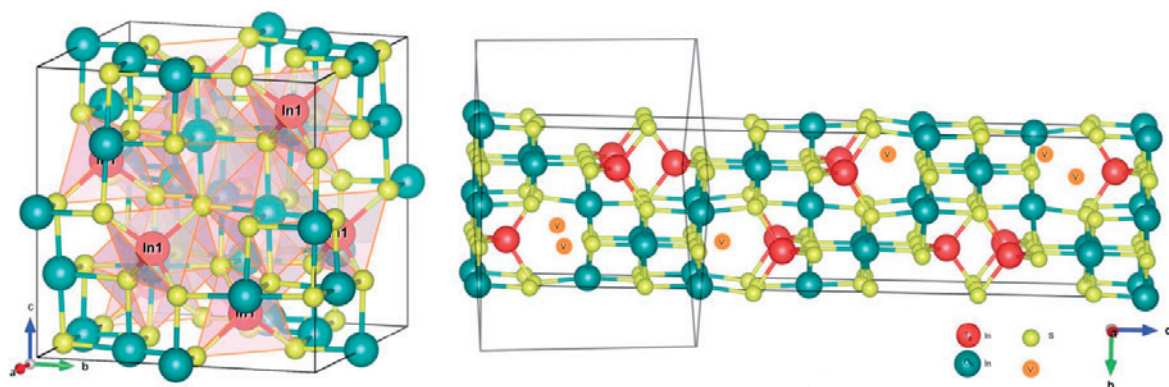
Напротив, в низкотемпературной форме –  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  имеет место упорядочение вакансий (рис. 8), а структура с понижением симметрии превращается в тетрагональную (ПГ  $I4_1/amd$ ;  $a = 7.61 \text{ \AA}$ ,  $c = 32.24 \text{ \AA}$ ). Эта фаза существует на фазовой  $T$ - $x$ -диаграмме до 418 °C и легко выделяется при отжиге любой другой модификации сесквисульфида индия ниже указанной температуры [49]. Для указанных двух соединений кубическую структуру  $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$  ( $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ ) можно считать материнской, а упорядоченную  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$  – дочерней.

В завершение этого обзора дефектных сесквисульфидов индия рассмотрим и третью, наи-



**Рис. 7.** Соответствие между определенными поверхностями следующих структур: а) – сфалерита, б) – «дефектного» сесквиселенида галлия с упорядочением вакансий (без образования слоистой структуры и в) – «дефектного» сесквиселенида индия (с образованием слоистой структуры) [43]. Пояснения к нижней части рисунка. Слева: вакансии упорядочены вдоль направления  $[1\bar{1}0]$ ; справа: стехиометрические вакансии формируют плоскости, группируясь через каждые три образованные атомами индия плоскости, которые расположены вдоль плоскости (111)





**Рис. 8.** Структуры  $In_2S_3$ : шпинелеподобная, с более корректной формулой  $In_{3-x}S_4$  (слева), тетрагональная  $In_2S_3$  (слева) [56]

более высокотемпературную и дискуссионную в плане структуры модификацию –  $\gamma-In_2S_3$ . Согласно [52] структура этой тригональной (ПГ  $P\bar{3}m1$ ) фазы не является шпинелеподобной и, по-видимому, близка к  $\beta$ -модификации сесквиселенида индия – т. е., является слоистой и образованной от вюрцитной «дефектной» структуры за счет такого упорядочения вакансий, при котором они образуют отдельные плоскости, размыкающие отдельные пятислойные пакеты S–In–S–In–S [53, 54]. Это заключение не подтверждается авторами недавних публикаций [55] и [56], которые настаивают на принадлежности  $\gamma$ -модификации структурному типу дефектного  $Th_3P_4$ . В последнем атомы катионообразователя стохастически занимают только октаэдрические пустоты с коэффициентом заполнения ~ 89 %. Сложность однозначной интерпретации структуры  $\gamma-In_2S_3$  обуславливается тем, что чистая фаза не закаливается, а авторами [56] она была выделена при быстром охлаждении образца, преднамеренно загрязненного примесями ванадия и титана.

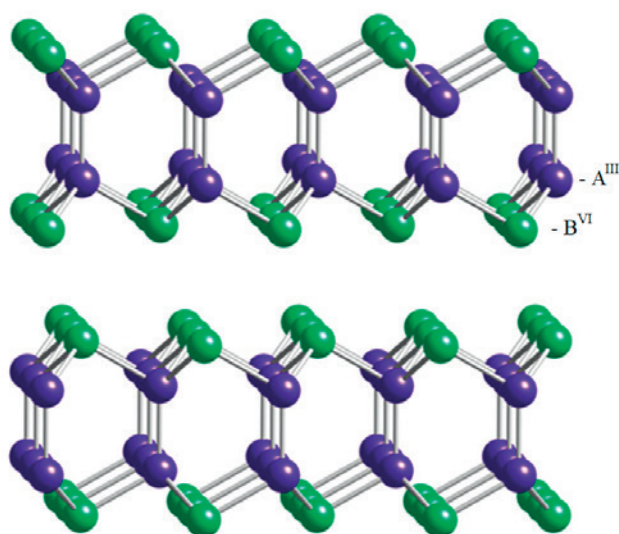
#### 4. Соединения $A^{III}B^{VI}$ : общие особенности строения твердых монокалькогенидов

Монокалькогениды обычно дают слоистые структуры, в которых отдельные четырехслойные пакеты  $B^{VI}-A^{III}-A^{III}-B^{VI}$  связаны друг с другом лишь слабыми силами Ван-дер-Ваальса (рис. 9) [1]. Исключение в некоторой степени представляет собой лишь  $\alpha-InS^*$  [49, 57–59].

\* При этом нет надежных сведений об объемных структурах монокалькогенидов алюминия, хотя строение эпитаксиальных пленок наноразмерной толщины оказались близким к структурам других типичных слоистых монокалькогенидов. Нет также надежных структурных данных и о существующей в очень узком (чуть больше 10 °C) диапазоне температур высокотемпературной форме  $\beta$

Эти соединения технологи часто называют «материалами Ван-дер-Ваальса». Их способность к изолированному существованию в виде отдельных слоев B–A–A–B открывает перспективы использования в развивающейся двумерной электронике [60].

В слоистых соединениях  $A^{III}B^{VI}$  каждый четырехслойный пакет составлен из двух плоскостей, включающих атомы халькогена  $B^{VI}$ . Слои, состоящие из таких атомов, находятся по обе стороны от двух смежных внутрипакетных плоскостей; в последних же находятся связанные попарно друг с другом (и с атомами  $B^{VI}$ ) атомы элементов III группы (рис. 9). Основной строительный блок образован путем укладки четырех гексагональных моноатомных листов в последовательности B–A–A–B с тригональной призматической симметрией. Различная укладка и/или поворот на 180° этих ковалентно связанных



**Рис. 9.** Фрагмент слоистой структуры монокалькогенида  $A^{III}B^{VI}$  [1]

слоев приводит к образованию нескольких политипов, причем некоторые из них проявляют инверсионную симметрию. Заметим попутно: этот факт указывает на то, что, например, зависящие от наличия или отсутствия такой симметрии линейные и нелинейные оптические свойства слоистых  $A^{III}B^{VI}$  будут зависеть от получаемого политипа [61].

Последовательность В–А–А–В в квазидвумерных слоистых полупроводниках  $A^{III}B^{VI}$  приводит к необычной комбинации разных типов химических связей что, в свою очередь, дает нетривиальные электронные состояния [1]. Межслоевое связывание осуществляется посредством слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий при сильных внутрислоевых взаимодействиях. Ковалентная гомодесмическая связь «катион – катион» неполярна, в то время как гетеродесмическая связь «катион – анион» имеет частично ионный характер [59]. Во всех трех веществах валентные электроны сильно локализованы вокруг атомов  $B^{VI}$ , а два атома  $A^{III}$  связаны практически исключительно образованной  $s$ -электронами  $s$ -связью. При увеличении доли ионности от GaSe (0.66) до GaS (0.74) и до InSe (0.80), очевидно, увеличивается ионный характер связи  $A^{III}-B^{VI}$ , а электронная плотность смещается в сторону атомов  $B^{VI}$ . Кроме того, если атом галлия заменяется на индий или же селен замещен серой, то атомные  $s$ -состояния атома  $A^{III}$  становятся менее отделенными по энергии от  $p$ -состояний  $B^{VI}$ . Последнее сказывается в виде делокализации заряда связи  $A^{III}-A^{III}$  и ослаблении центральной связи при увеличении длины связи. Дальнейшее нарастание ионности приво-

дит к тому, что низкотемпературная модификация  $\alpha$ -InS в структурном отношении оказывается стоящей особняком среди соединений  $A^{III}B^{VI}$ , поскольку перестает быть в полной мере слоистой 2D-структурой. В  $\alpha$ -InS по-прежнему можно выделить отдельные пакеты S–In–In–S, но они уже перестают быть изолированными друг от друга: при длинной и слабой связи In–In происходит наплыв и вклинивание одного пакета в другой. В результате атомы серы, принадлежащие одному пакету, связываются с атомами индия из соседнего пакета. Таким образом образуется 3D-орторомбическая структура (рис. 10), в которой отсутствуют слои, связанные только силами Ван-дер-Ваальса [59].

Увеличение размеров атомов халькогена также приводит к изменению структуры. Так при переходе GaS  $\rightarrow$  GaSe  $\rightarrow$  GaTe слоистая 2D-структура, состоящая из слабо связанных четырехслойных пакетов, сохраняется. Однако для  $\alpha$ -GaTe слои – вместо плоских – становятся гофрированными (рис. 11), а сама структура из гексагональной (2H и 4H-политипы) или ромбоэдрической (3R-политипы) превращается в моноклинную [62, 63]. При этом существует и всегда метастабильная модификация  $\beta$ -GaTe с устройством пакетов, идентичных моноселениду галлия (рис. 9) [63].

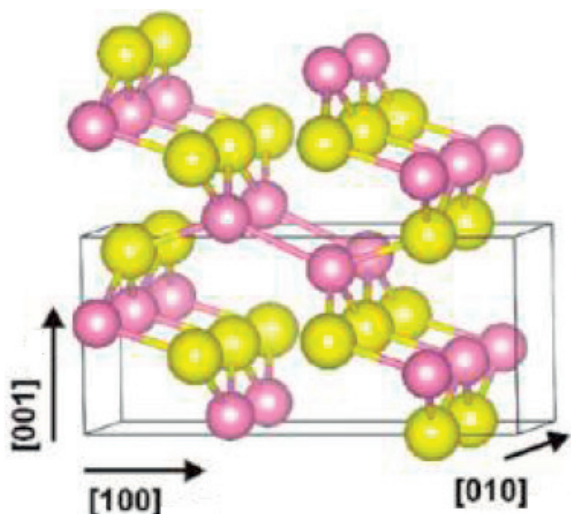


Рис. 10. Фрагмент структуры низкотемпературной орторомбической модификации  $\alpha$ -InS

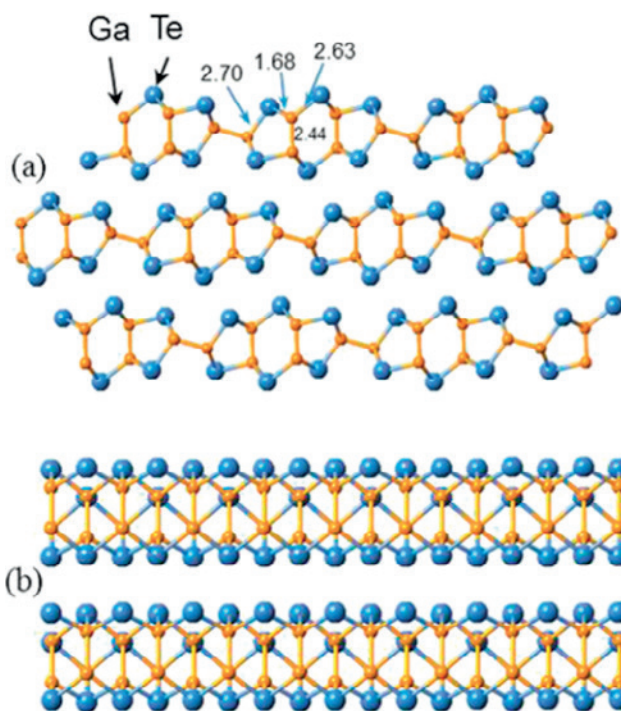


Рис. 11. Фронтальный (а) и боковой вид (б) структуры пакетов и укладки этих пакетов в объемной структуре  $\alpha$ -GaTe [63]



## 5. Реакции интеркалирования в слоистые кристаллы $A_1^{III}B_1^{VI}$ (и $\alpha$ - и $\beta$ - $In_2Se_3$ )

С учетом описанных структурных особенностей монохалькогенидов алюминия, галлия и индия, для этих веществ должны быть характерны реакции интеркалирования – т. е. взаимодействия, связанные с вхождением атомов (молекул, ионов) в пространство между слабо связанными 2D-слоями или 1D-цепочками, а также внедрение атомов в каналы атомного уровня. Напомним, упорядочение стехиометрических вакансий, характерное для сесквиалькогенидов  $A_2^{III}B_3^{VI}$ , может приводить к образованию структур типа низко- и среднетемпературных форм селенида индия ( $\alpha$ -2H- и  $\beta$ - $In_2Se_3$ ) с очень слабо связанными отдельными слоями. В результате, как для последней фазы, так и для почти всех монохалькогенидов  $A_1^{III}B_1^{VI}$ , известны многочисленные публикации о реакциях интеркалирования и о получении продуктов межслоевого внедрения – интеркалатов (обзоры [64, 65]).

Максимум интереса к таким объектам и попыток их практического использования приходится на 90-е и нулевые годы рубежа XX–XXI веков. В частности, авторы [64] сообщали о проекте понижения радиационного фона на территории Чернобыльской АЭС путем нанесения на внутренние стены аварийного энергоблока и других конструкций монокристаллических пластин GaSe: предполагалось, что атомы изотопов йода и других находящихся в воздухе радиоактивных элементов будут самопроизвольно внедряться в слоистую структуру моноселенида галлия. Однако многочисленные сложности в изучении и воспроизводимости получения интеркалатов соединений  $A^{III}B^{VI}$  привели к падению интереса к этим объектам.

В качестве гостевых (внедряемых) частиц фигурировали как мельчайшие частицы – отдельные атомы (ионы) щелочных, щелочноземельных редкоземельных элементов и некоторых других элементов, так и целые молекулы с преимущественно выраженными основными (по Льюису) свойствами – от аммиака до пиридина или антрацена, а также относительно крупные ионы, входящие в структуру при обработке монохалькогенидов  $A^{III}$  растворами и расплавами нитритов и нитратов [64, 65]. Наиболее часто для синтеза таких интеркалатов использовались прямое взаимодействие кристалла с веществом-источником гостевых атомов (внедрение при контакте с газовой или жидкой фазой) или же электрохимические реакции с участием рас-

творов (расплавов), в которых монохалькогениды были электродами. Один из авторов настоящей работы исследовал межслоевое внедрение, происходящее при обработке монокристаллических GaSe и InSe концентрированной азотной кислотой, растворами некоторых нитратов, тетраоксидом азота [66, 67] а также пиридином и антраценом [68].

Заметим, что нам не удалось провести ни одну реакцию интеркалирования с участием моносulfида галлия. В литературе данные по этому вопросу также крайне скудны. В имеющихся работах, например, в [69], описывается эксфолиация GaS, проходящая через этап образования промежуточного интеркалированного соединения. Однако этот предшествующий эксфолиации этап никак не анализируется. Причиной затруднений при межслоевом внедрении в GaS, видимо, является слишком малый размер атомов серы, выстилающих межслоевые промежутки между пакетами [1].

Наиболее явно интеркалирование проявляется в ходе дифракционных структурных исследований. Оно фиксируется по смещению в сторону малых углов таких рефлексов, которые связаны с увеличением расстояний между плоскостями, связанными силами Ван-дер-Ваальса. В некоторых случаях увеличение расстояний в перпендикулярном слоями направлении наблюдается даже визуально – как анизотропное «разбухание» кристалла при его интеркаливании [67–70]. Однако внедренные атомы малых размеров (особенно таких  $d$ -элементов, как Cu или Pd) как бы стягивают прилегающие к ним пакеты – тогда соответствующие межплоскостные расстояния почти не меняются или даже уменьшаются [71].

В наших работах [72, 73] рассматривается возможность автоинтеркалирования (селеном) в качестве причины, обуславливающей значительное расширение и смещение (до 0.6–0.8 мол. %) области гомогенности моноселенида галлия в сторону селена в относительно узком диапазоне температур, близких к температуре конгруэнтного плавления GaSe. Более подробно гипотеза о взаимосвязи специфического вида области гомогенности этой фазы и автоинтеркалирования – межслоевого внедрения атомов одного из фазообразующих компонентов – описывается при рассмотрении фазовой диаграммы системы Ga – Se.

В публикациях по исследованию интеркалатов почти всегда отмечаются заметные отли-



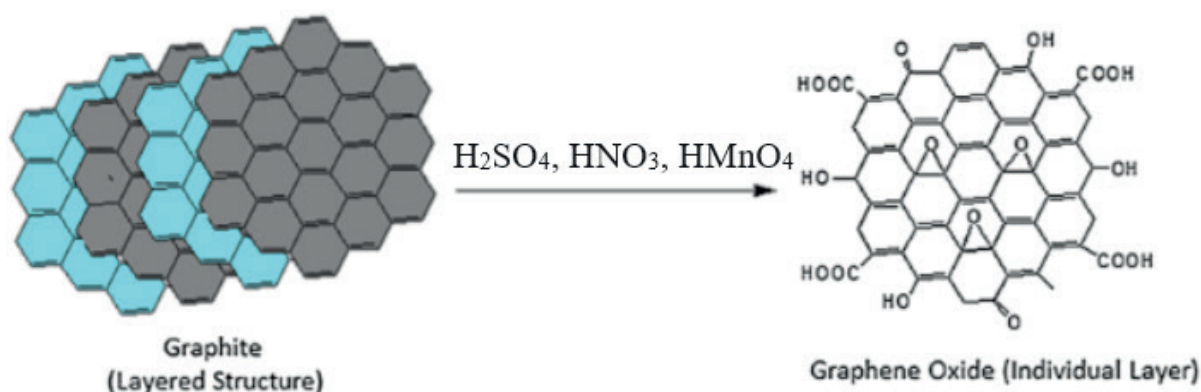
чия электрофизических, оптических, каталитических и других свойств интеркалированных полупроводников по сравнению с исходными веществами. В ряде случаев эти свойства описаны как очень перспективные для материаловедения. В частности, в [67] показано, что внедрение в GaSe нитрата палладия (II) (из водных растворов) с последующим восстановлением интеркалированного продукта приводит к получению материала с выраженными каталитическими свойствами, которые типичны для матриц, активированных палладием.

Однако существует несколько нерешенных до сегодняшнего дня проблем, которые и привели к охлаждению – надеемся, временному – интереса к межслоевому внедрению в объемные кристаллы соединений  $A^{III}B^{VI}$ . По нашему мнению, основная такая нерешенная проблема состоит в неравномерном прохождении внедрения. Часто непонятно, какая часть кристалла и какие области в нем оказались затронутыми межслоевым внедрением. Хорошо известно, что гостевые частицы часто заполняют не каждую щель Ван-дер-Ваальса, а внедряются через определенное  $n$ -ное количество слоев (в этом случае говорят об образовании интеркалата  $n$ -ной ступени). Однако для рассматриваемых структур, скорее всего, имеет место другой случай: интеркалирование происходит стохастично, а число затронутых внедрением слоев может не превышает нескольких % от их общего числа (как это показано, например, в ходе исследований при использовании нуль-манометра в работе [68]). Кроме того, в объемном кристалле  $A^{III}B^{VI}$ , по-видимому, существуют прилегающие друг к другу слои с большим количеством дефектов (сверх-

стехиометрические атомы, прослойки другого поли типа (другой фазы), толщиной в несколько атомных слоев и т. д.). Предполагается, что интеркалирование происходит *только* в такие межслоевые области, не затрагивая большую часть кристалла. Вместе с тем, практически во всех работах по этой теме (например, описываемых в обзорной работе [64]), не сообщается ни о составе полученного вещества, ни о равномерности распределения гостевой примеси по объему кристалла.

Следующая проблема связана с тем, что интеркалирование часто носит разрушающий характер: гостевые молекулы или ионы активно взаимодействуют с веществом, в которое произошло внедрение, сильно меняясь сами и изменяя структуру хозяина. В частности, анализ продукта обработки GaSe азотной кислотой, проведенный одним из авторов этой работы, выявил фрагменты Ga–OH, Se–OH, Se=O, связанные с исходной селенидной матрицей [66, 67]. По-видимому, такие же деструктивные процессы идут и при обработке GaSe (InSe) расплавами нитритов и нитратов [64]. Для этих реакций вырисовывается аналогия с окислительным внедрением в графит таких кислот, как  $HClO_3$ ,  $HNO_3$ ,  $HMnO_4$  и т. п., когда внедренное вещество частично окисляет слои «изнутри», давая карбоксильные, кетонные, гидроксильные и прочие группировки, ковалентно связанные с поврежденными слоями графита ([66, 74] рис. 12).

К сожалению, возможность «коррозии изнутри» интеркалированного слоистого кристалла часто вообще не рассматривается, хотя она может приводить как к невоспроизводимости, так и к деградации свойств материала. Особенно воз-



**Рис. 12.** Изменение структуры графита при действии на него кислот-окислителей (азотной, хлорноватой, марганцевых и пр. кислот-окислителей в сильноокислых средах) с образованием поврежденных графеновых слоев с гидроксильными, карбоксильными, кетонными и эпокси-подобными группировками [74]

можны локальные изменения атомного уровня при электролитическом способе внедрения, поскольку в слоистую структуру могут входить молекулы растворителя и прочие посторонние примеси, активные в плане дальнейших окислительно-восстановительных взаимодействий.

Несмотря на замедление прогресса в идеях и применении интеркалирования  $A^{III}B^{VI}$  для конструирования перспективных полупроводниковых и нелинейно-оптических материалов в настоящее время продолжают попытки использовать межслоевое внедрение для создания новых химических источников тока (ХИТ) [75] (с. 136), комбинирования нанослоев разных слоистых веществ (например,  $In_2Se_3$  и  $MoS_2$ ), получаемых после интеркалирования (литием) и последующего самопроизвольного расщепления (эксфолиации) интеркалата на графеноподобные нанопластины [76]. Кроме того, представляется оригинальным путь получения рокезитоподобных материалов (типа  $Cu(Ag)Ga(In)Se_2$ ) при интеркаливании матрицы монокалькогенида  $A^{III}$  медью и последующей стимулированной (например, термически) перестройки структуры интеркалата [71].

## 6. Наноструктуры на основе монокалькогенидов $A^{III}B^{VI}$

Сходство монокалькогенидов с графитом и подобными слоистыми веществами типа черного фосфора не заканчивается на реакциях интеркалирования. Монокалькогениды  $A^{III}B^{VI}$  и прилегающие к ним слоистые модификации полупроводникового халькогенида –  $In_2Se_3$  – могут существовать в виде нанослойных графеноподобных тонкослойных фрагментов, образовывать наноленты, и нанотрубки (тубулены).

### Нанослойные графеноподобные монокалькогениды галлия и индия

Уникальные свойства нанослойных (в идеале – однослойных) слоистых веществ делают их перспективными в самом широком спектре приложений [77–79]. Содержащие малое количество слоев (нано)монокристаллические халькогениды галлия и индия получают разными способами, среди которых преобладает самый простой вариант, заключающийся в разрыве монокристалла на слои – например, при растягивании в противоположные стороны приклеенной с двух сторон полимерной ленты типа скотча. Процедуру разрыва повторяют много раз до тех пор, пока оставшийся на ленте слой не станет темно-серым (после прохождения этапов с получением

интенсивно окрашенных – за счет интерференции – более толстых слоёв). В итоге, после удаления клеящего органического полимера, получают фрагменты слоев монокалькогенидов толщиной до 300 нм [60].

Среди других способов заслуживает внимания вариант, в котором расщепление (эксфолиацию) объемного монокристалла на отдельные пластинки проводят в ходе электролиза раствора при использовании монокристалла слоистого вещества в качестве катода. В качестве электролита обычно используют растворы солей щелочных металлов (прежде всего, лития; обычно в форме  $LiClO_4$  [80]) в воде или в ионогенных органических растворителях. Таким образом получают интеркалированный халькогенид. Потом в раствор добавляют соль органического азотистого основания (чаще всего – соль тетрабутиламмония) и продолжают электролиз. Входящие между слоями огромные катионы окончательно разрывают эти слои, которые дальше выделяют в виде суспензии [81]. Следует заметить, что при проведении электролитической эксфолиации факт промежуточного образования интеркалата не всегда оказывался доказанным. Более того, указанным способом удавалось получать нанослойные фрагменты даже моносulfида индия ( $\alpha$ - $InS$ ), в котором отдельные слои связаны полноценной химической (ионно-ковалентной) связью [82].

Среди свойств суспензии из отдельных наноразмерных по толщине фрагментов фаз разных слоистых кристаллов следует выделить способность этих фрагментов к самосборке в подобие трехмерной гетероструктуры. Сюда, в частности, относится и гетероструктура, «самособранная» из отдельных чередующихся нанослойных фрагментов селенида индия и дисulfида молибдена [75].

Среди халькогенидных «истинно»-2D-структур недавно был выделен и исследован монослойный моносulfид галлия (*mono*-2D-GaS) [79, 83]. Материалы на основе *mono*-2D-GaS оказались перспективным для использования в реакциях выделения водорода [84], а также при создании перспективных литий-ионных аккумуляторов [85], материалов нелинейной оптики [86], фотодетекторов [87] и газовых датчиков [88]. Четырехатомный по толщине (одиночный пакет S–Ga–Ga–S) монослойный GaS является полупроводником с широкой запрещенной зоной ~3.33 эВ, что на ~0.8 эВ больше, чем для объемного монокристалла GaS [89].

### **Нанотрубки (тубулены) из слоев монокалькогенидов индия и галлия**

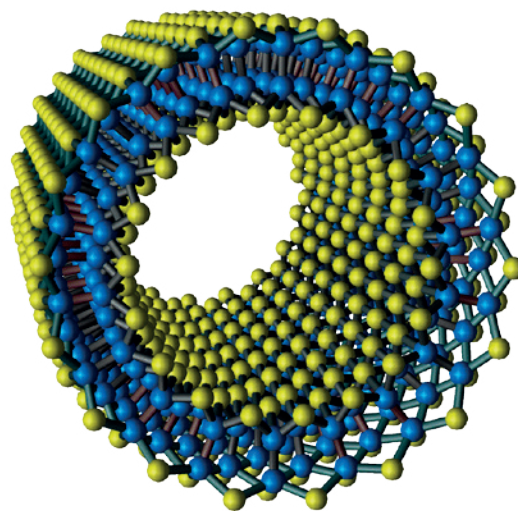
Нанотрубки – ближайшие аналоги углеродных нанотрубок – наиболее изучены для моноселенида галлия. Первые работы по таким нанотрубкам появились, по-видимому, в 90-ые гг. В первых публикациях сообщалось лишь о результатах квантово-химических расчетов, подтверждающих возможность появления таких структур. В частности, в [90] приведено изображение предсказанного фрагмента такой нанотрубки GaSe (рис. 13). В настоящее время такие тубулены получены не только для GaSe, но и для GaS. Для синтеза как сульфидных, так и селенидных нанотрубок использовалось длительное (72 ч) взаимодействие ацетилацетоната галлия с халькогеном в органическом растворителе (додециламин, гексадециламин) при повышенной температуре (200 °C) [91].

В [92] отмечалась самопроизвольное скручивание некоторых нанослойных фрагментов InSe, получаемых в ходе ультразвуковой эксфолиации в изопропанолe объемных образцов моноселенида индия. В результате получались нанотрубки диаметром меньше 1 нм.

### **7. Некоторые аспекты применения монокристаллических слоистых монокалькогенидов $A^{III}B^{VI}$ как новых перспективных материалов нелинейной оптики**

Слоистые объемные кристаллы  $A^{III}B^{VI}$  демонстрируют сильную оптическую и электрическую анизотропию [93, 94] и высокие нелинейные оптические коэффициенты в инфракрасном диапазоне [95], что делает их кандидатами на материалы для генерации второй гармоники излучения (прежде всего, ИК-лазеров) [96–100]. Этот интерес привел к активной деятельности в 1970-х и 1980-х годах по изготовлению объемных монокристаллов GaSe и InSe. Были также подробно исследованы многие оптические и электрические свойства этих веществ [101]. Среди монокалькогенидов галлия наибольшее практическое значение имеет моноселенид галлия. Устойчивые на воздухе слоистые красно-рубиновые монокристаллы моноселенида галлия несколько похожи на окрашенную слюду, но более тяжелые (плотность 5.03 г/см<sup>3</sup>) и мягкие (микротвердость 30 кГ/мм<sup>2</sup>) [14].

Моноселенид галлия является высокоомным полупроводником с низкой концентрацией электронов и дырок и невысокими значени-



**Рис. 13.** Структура нанотрубки моноселенида галлия [90]

ями подвижности носителей заряда. По причине невысоких концентраций носителей и низких значений подвижности, этот материал долгое время считался бесперспективным непрямозонным полупроводником  $p$ -типа независимо от способа получения и легирования (энергия перехода между валентной зоной и зоной проводимости 2.03 эВ при различии в энергии между прямым и непрямым переходами в GaSe 0.025 эВ) [101].

Однако в последнее десятилетие отношение к GaSe принципиально изменилось, что связано с его использованием в нелинейной оптике [78, 98, 101–103]. В настоящее время на моноселениде галлия разрабатываются разнообразные оптические системы, которые применяются для:

- генерации второй гармоники излучения  $CO_2$ -лазера или близких типов генераторов когерентного излучения (удвоение выходной частоты при возбуждении кристалла короткоимпульсным излучением в диапазоне длин волн от 6.3 до 12 мкм). Выходной сигнал стабилен в течение многих часов при эффективности преобразования до 36 %;
- преобразования частоты излучения  $CO_2$ -лазера в область больших энергий – вплоть до видимой области или ближнего ИК-диапазона (т. н. “ап-конверсия” [102];
- генерации суммарных частот в средней ИК области;
- генерации разностных частот в средней ИК области от 5.5 до 18 мкм;
- создания радиационностойких фотодиодов, предназначенных для видимой и ближ-



ней ИК-области спектра в области спектра 0.6–1.1 мкм (для приборов ночного видения) [104];

- создания твердотельных лазерных систем на основе параметрической генерации света с использованием накачки различных типов лазеров (например, работающего на основе алюмоиттриевого граната, легированного Nd). Частным случаем последних систем являются устройства для генерации терагерцевых частот с  $\nu = 10^{11}-10^{12}$  Гц) [98, 105].

На последней возможности практического использования материалов на основе монокристаллов GaSe остановимся более подробно. Как известно, электромагнитные волны длиной  $\lambda = 100-1000$  мкм (им соответствуют частоты колебаний  $\nu = 3 \cdot 10^{12}-10^{11}$  Гц), занимают промежуточную область между длинноволновым инфракрасным и сверхвысокочастотным радиодиапазоном. Эти волны, называемые терагерцевыми, представляют значительный интерес для различных применений, в том числе, для биологии, медицины и археологии. Подобно рентгеновским лучам, терагерцевое излучение обладает высокой проникающей способностью, но, в отличие от первых, не представляет опасности для живых организмов или предметов древности. Однако до последнего времени терагерцевый диапазон остается одним из технически слабо оснащенных участков спектра.

Ситуация принципиально изменилась лишь в последнее десятилетие с разработкой различных материалов, в том числе, сконструированных из монокристаллов In и Ga [1], [101, 105, 106]. В частности, на основе кристаллов GaSe [107, 108] создан компактный источник терагерцевой частоты, способный давать излучение в диапазоне между 56.8 и 1618 микронами (от 0.18 до 5.27 THz). В [108] отмечается, что в ключевые преимущества такого разночастотного генератора (DFG) заключаются в чрезвычайно широком диапазоне настройки, высокой стабильности, малых размерах и высокой пиковой мощности. При этом, согласно [107], в точности настройки волнового диапазона никакие другие терагерцевые источники не могут конкурировать с устройством из GaSe.

В развитии находится и разработка и других слоистых монокристаллов галлия в качестве материалов для нелинейной оптики. Например, моносulfид галлия (лимонно-желтые, похожие на слюду кристаллы; непрямозонный полупроводник  $n$ -типа с  $E_g = 2.5$  эВ) обладает хорошей фотопроводимостью в ультрафиолетовой

части спектра [86, 109]. Также перспективны в качестве фотопроводящих материалов моносulfид индия (темно-коричневые кристаллы; полупроводник  $n$ -типа с несколькими примерными уровнями;  $E_g = 1.9$  эВ) [110] и монокристалл галлия [111, 112].

## 8. Заключение

К сожалению, практическое использование халькогенидов  $A_2^{III}B_3^{VI}$  с разнообразными «дефектными» структурами упирается, прежде всего, в проблему воспроизводимого синтеза каждой из множества рассмотренных здесь модификаций. Для объемных образцов эта проблема связана, прежде всего с тем, что для многих бинарных систем до сих пор не удавалось получить согласованное представление о расположении обсуждаемых промежуточных соединений на соответствующих фазовых диаграммах. Помимо регулирования фазового состава, т. е. структурной принадлежности получаемого соединения далее добавляется проблема следующего уровня, связанная с необходимостью регулирования состава в пределах области гомогенности конкретной фазы для более тонкой «настройки» свойств получаемого вещества. Последняя задача является актуальной и для пленочных покрытий, являющихся частями формируемых гетероструктур.

В отношении монокристаллов  $A_1^{III}B_1^{VI}$  остро стоит вопрос о регулировании политипической принадлежности для получаемых слоистых монокристаллов (что является частным, но более сложным случаем задачи о регулировании фазового состава). Так, ни в одной из цитированных работ по применению моноселенида или родственных слоистых монокристаллов в генераторах различного длинноволнового излучения никогда не ставился вопрос о взаимосвязи основных характеристик прибора с нестехиометрическим составом кристалла и его принадлежностью к определенному поли типу. Вместе с тем, во многих работах (например, в [97]) отмечалось, что без качественного контроля состава материалов невозможно получение воспроизводимых характеристик выходного излучения. Подходы к этим поставленным вопросам будут рассмотрены во второй части нашего обзора.

## Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли примерно равный вклад в создание статьи.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

**Список литературы**

- Olmstead M. A., Ohuchi F. S. Group III selenides: controlling dimensionality, structure, and properties using through defects and heteroepitaxial growth. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2021;A39: 020801. <https://doi.org/10.1116/6.0000598>
- Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Советское радио; 1968. 268 p.
- Parthé E. *Elements of inorganic structural chemistry*. CN-1213: Petit-Lancy, Switzerland; 1996. 230 p.
- Ормонт Б. Ф. *Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников*: Учеб. пособие. Под ред. В. М. Глазова. 3-е изд., испр. и доп. М.: Высшая Школа; 1982. 528 p.
- Горюнова Н. А. Некоторые вопросы кристаллохимии соединений со структурой цинковой обманки. *Известия Академии наук СССР. Физика*. 1957;21(1): 120.
- Атрощенко Л. В., Жузе В. П., Кошкин В. М., Овечкина Е. Е., Палатник Л. С. Свойство химической инертности примесей металлов в полупроводниках со стехиометрическими вакансиями. *Бюллетень изобретений и открытий СССР*. 1981;41: 1.
- Палатник Л. С., Комник Ю. Ф., Кошкин В. М. Кристаллохимия соединений с тетраэдрической координацией атомов. *Кристаллография*. 1952;7(4): 563–567.
- Кошкин В. М., Воловичев И. Н., Гуревич Ю. Г., Гальчинецкий Л. П., Раренко И. М. Материалы и устройства с гигантским радиационным ресурсом. *Материалы сцинтилляционной техники: Ин-т монокристаллов*. 2006: 5–60.
- Палатник Л. С., Рогачева Е. И. Диаграммы равновесия и структура некоторых полупроводниковых сплавов  $A_2C^{VI}-B_2^{III}C_3^{VI}$ . *Доклады Академии Наук СССР*. 1967;174(1): 80.
- Палатник Л. С., Кошкин В. М., Комник Ю. Ф. *Химическая связь в полупроводниках и твердых телах*. М.: Наука и техника; 1965. 301 p.
- Атрощенко Л. В., Гальчинецкий Л. В., Кошкин В. М., Палатник Л. С. Отклонения от стехиометрии и растворимость примесей в полупроводниках со стехиометрическими вакансиями. *Химическая связь в полупроводниках и термодинамика*. Минск: Наука и техника. 1966. 261 с.
- Hahn H., Klingler W. Über die Kristallstrukturen von  $Ga_2S_3$ ,  $Ga_2Se_3$  und  $Ga_2Te_3$ . *Z. Zeitschrift für anorganische Chemie*. 1949;259(1-4): 110–119. <https://doi.org/10.1002/zaac.19492590111>
- Suchet J. P. *Chimie physique des semiconducteurs*. Dunod, France. 1962. 361 p.
- Madelung O.  $III_2-VI_3$  compounds. *Semiconductors Data Handbook*. Springer, Berlin. 2004: 275–288. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-18865-7>
- Yitamben E. N., Lovejoy T. C., Pakhomov A. B., Heald S. M., Negusse E. Correlation between morphology, chemical environment, and ferromagnetism in the intrinsic vacancy dilute magnetic semiconductor Cr-doped  $Ga_2Se_3/Si(001)$ . *Physical Review B*. 2011;83: 045203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.045203>
- Peng H., Zhang X. F., Twisten R. D., Cui Y. Vacancy ordering and lithium insertion in  $III_2VI_3$  nanowires. *Nano Research*. 2009;2: 327–335. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9030-y>
- Zhao P., Ma Y., Lv X., Li M., Huang B. Two-dimensional  $III_2-VI_3$  materials: promising photocatalysts for overall water splitting under infrared light spectrum. *Nano Energy*. 2018;51: 533. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.07.010>
- Krost A., Richter W., Zahn D. R. T. Chemical reaction at the ZnSe/GaAs interface detected by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*. 1990;57: 1981. <https://doi.org/10.1063/1.104149>
- Wright A. C., Williams J. O. Detection of compound formation at the ZnSe/GaAs interface using high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). *Journal of Crystal Growth*. 1991;99: 114. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90684-W](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90684-W)
- Takatani S., Nakano A., Ogata K., Kikawa T. Structure of chalcogen-stabilized GaAs interface. *MRS Proceedings*. 1992;31: L458. <https://doi.org/10.1557/PROC-281-677>
- Guler I., Isik M., Gasanly N. M., Gasanova L. G. Structural and optical properties of  $Ga_2Se_3$  crystals by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Electronic Materials*. 2019;48: 2418. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07000-4>
- Morley S., Emde M., Zahn D. R. T., ... Poole I. B. Optical spectroscopy of epitaxial  $Ga_2Se_3$  layers from the far infrared to the ultraviolet. *Journal of Applied Physics*. 1996;79: 3196–3199. <https://doi.org/10.1063/1.361264>
- El-Rahman K. F. Charge conduction mechanisms and photovoltaic properties of  $n-(Ga_2S_3 - Ga_2Se_3)/p-Si$  heterojunctions. *The European Physical Journal Applied Physics*. 2007;37(2): 143–147. <https://doi.org/10.1051/epjap:2007004>
- Кузубов С. В., Котов Г. И., Сыноров Ю. В. Упорядочение вакансий галлия в тонких слоях  $Ga_2Se_3$  на подложках из кремния различной ориентации: (100), (111), (123). *Кристаллография*. 2017;62(5): 800–804. <https://doi.org/10.7868/S0023476117050125>
- Budanov A. V., Vlasov Y. N., Kotov G. I., Rudnev E. V., Mikhailyuk E. A. Deep levels in  $Ga_2Se_3/GaP$  (111) heterostructures. *Chalcogenide Letters*. 2018;15(8): 425–428. Режим доступа: [https://chalcogen.ro/425\\_BudanovAV.pdf](https://chalcogen.ro/425_BudanovAV.pdf)
- Буданов А. В., Власов Ю. Н., Котов Г. И., Бурцев А. А., Руднев Е. В. Фоточувствительность гетероструктур  $In_2Se_3/InAs$ . *Актуальные проблемы в микро- и нанoeлектронике*. Межвузовский сборник научных трудов: Воронеж-2022. 2022: 24–30. Режим доступа: <https://catalog.inforeg.ru/Inet/GetEzineByID/338620>
- Безрядин Н. Н., Котов Г. И., Кубузов С. В., Власов Ю. Н. Поверхностная фаза  $Ga_2Se_3$  на GaP (111). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013;15(4): 382–386. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20931229>
- Pardo M., Tomas A., Guittard M. Polymorphisme de  $Ga_2S_3$  et diagramme de phase Ga–S. *Materials Research Bulletin*. 1987;22(12): 1677–1684. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(87\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0025-5408(87)90011-0)

29. Pardo M., Guittard M., Chilouet A., Tomas A. Diagramme de phases gallium – soufre et études structurales des phases solides. *Journal of Solid State Chemistry*. 1993;102(2): 423–433. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1054>
30. Volkov V. V., Sidey V. I., Naumov A. V., ... Zavrazhnov A. Yu. Structural identification and stabilization of the new high-temperature phases in A(III) – B(VI) systems (A = Ga, In, B = S, Se). Part 1: High-temperature phases in the Ga – S system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;899: 163264. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163264>
31. Ho C. H. Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> defect semiconductors: the study of direct band edge and optical properties. *ACS Omega*. 2020;29(5): 18527–18534. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02623>
32. Shi C., Yang B., Hu B., Du1 Y., Yao S. Thermodynamic description of the Al–X (X = S, Se, Te) systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2019;40: 392–402. <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00733-z>
33. Chen G., Drennan Z. G., Zou J. Indium selenides: structural characteristics, synthesis and their thermoelectric performances. *Small*. 2014;14(10): 2747–2765. <https://doi.org/10.1002/sml.201400104>
34. Брежнев Н. Ю., Дорохин М. В., Завражнов А. Ю., Колышкин Н. А., Некрылов И. Н. Трушин В. Н. Высоко-температурные сесквисульфиды галлия и фрагмент Т-х-диаграммы системы Ga–S с участием этих фаз. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(2): 225–237. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11936>
35. Likforman A., Fourcroy P.-H., Guittard M., Flahaut J., Poirier R., Szydlo N. Transitions de la forme de haute température  $\alpha$  de In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, de part et d'autre de la température ambiante. *Journal of Solid State Chemistry*. 1980;33(1): 91–97. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90551-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90551-4)
36. Давыдов С. Ю., Кобяков И. Б. Зависимость упругих постоянных сульфида цинка от фазового состава вюрцит/сфалерит. *Журнал технической физики*. 1983;53(2): 377–379. Режим доступа: [https://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=jtf&aperid=2201&option\\_lang=rus](https://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=jtf&aperid=2201&option_lang=rus)
37. Брежнев Н. Ю. Системы Ga–S и In–Se: кристаллическая структура промежуточных фаз и Т-х-диаграммы. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Воронеж, 2023. 189 с. Режим доступа: [https://rusneb.ru/catalog/000199\\_000009\\_012131968/](https://rusneb.ru/catalog/000199_000009_012131968/)
38. Lutz D, Fischer M., Baldus H.-P., Blachnik R. Zur polymorphie des In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Journal of the Less Common Metals*. 1988;143: 83–92. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(88\)90033-1](https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90033-1)
39. Pfitzner A., Lutz H. D. Redetermination of the crystal structure of  $\gamma$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> by twin crystal X-ray method. *Journal of Solid State Chemistry*. 1996;124: 305–308. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0241>
40. Manolikas C. New results on the phase transformations of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*. 1988;74: 319–328. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90361-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90361-1)
41. Landuyt J., Tendeloo G., Amelinckx S. Phase transitions in In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> as studied by electron microscopy and electron diffraction. *Physica Status Solidi (a)*. 1975;30: 299–302. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210300131>
42. Ye J., Yoshida T, Nakamura Y.; Nittono O. Optical activity in the vacancy ordered III<sub>2</sub>VI<sub>3</sub> compound semiconductor (Ga<sub>0.3</sub>In<sub>0.7</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*. 1995;67(21): 3066–3068. <https://doi.org/10.1063/1.114866>
43. Kojima N., Morales C., Ohshita T., Yamaguchi M. Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and (InGa)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> as novel buffer layers in the GaAs on Si system. *AIP Conference Proceedings*. 2013;1556(1): 38–40. <https://doi.org/10.1063/1.4822194>
44. Küpers M., Konze P. M., Meledin A., ... Dronskowski R. Controlled crystal growth of indium selenide, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, and the crystal structures of  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Inorganic Chemistry*. 2018;57(18): 11775–11781. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01950>
45. Popovic S., Celustka B., Bidjin D. X-ray diffraction measurement of lattice parameters of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Physica Status Solidi (a)*. 1971;6(1): 301–304. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210060134>
46. Likforman A., Guittard M., Tomas A., Mise en évidence d'une solution de type spinelle dans le diagramme de phase du système In – S. *Journal of Solid State Chemistry*. 1980;34(3): 353–359. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90434-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90434-X)
47. Косяков А. В., Наумов А. В., Завражнов А. Ю. Уточнение фазовой диаграммы системы In–S с помощью спектрофотометрического исследования равновесия водорода с сульфидами индия. *Неорганические Материалы*. 2010;46(4): 398–401. Режим доступа: [https://www.elibrary.ru/download/elibrary\\_13724715\\_52597787.pdf](https://www.elibrary.ru/download/elibrary_13724715_52597787.pdf)
48. Косяков А. В., Завражнов А. Ю. Наумов А. В., Сергеева А. С. Уточнение фазовой диаграммы системы In – S по данным спектрофотометрических исследований равновесия между сульфидами индия и водородом. *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2009;2: 28–39. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12992199>
49. Завражнов А. Ю., Наумов А. В., Аноров П. В., ... Первов В. С. Т-х фазовая диаграмма системы In–S. *Неорганические материалы*. 2006;42(12): 1420–1424. Режим доступа: <https://elibrary.ru/hyiokl>
50. Наумов А. В., Сергеева А. В. Семенов В. Н. Структура и спектры отражения пленок In<sub>3-x</sub>S<sub>4</sub>(111)/mono-Si и In<sub>3-x</sub>S<sub>4</sub>(111)/SiO<sub>2</sub>/mono-Si. *Неорганические материалы*. 2015;51(12): 1299–1306. Режим доступа: [https://www.elibrary.ru/download/elibrary\\_24187432\\_48348824.pdf](https://www.elibrary.ru/download/elibrary_24187432_48348824.pdf)
51. Наумов А. В., Сергеева А. В. Семенов В. Н. Ориентированные пленки In<sub>3-x</sub>S<sub>4</sub> на поверхности (100) монокристаллов Si, GaAs, InP. *Неорганические материалы*. 2017;53(6): 570–577. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29404576>
52. Pistor P., Alvarez J. M., Leon M., di Michiel M. Structure reinvestigation of a-, b- and g-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2016;72(3): 410–415. <https://doi.org/10.1107/S2052520616007058>
53. Bartzokas D., Manolikas C. Spyridelis J. Electron microscopic study of the destabilization of stabilized  $\gamma$ -phase of indium sesquisulphide. *Physica Status Solidi (a)*. 1978;47(2): 459–467. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210470216>
54. Diehl R., Carpentier C. D., Nitsche R. The crystal structure of  $\gamma$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> stabilized by As or Sb. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and*



- Crystal Chemistry*. 1976;32(4): 1257–1260. <https://doi.org/10.1107/s0567740876005062>
55. Liu K., Dai L., Li H., Hu H., ... Hong M. Evidences for phase transition and metallization in  $\beta$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  at high pressure. *Chemical Physics*. 2019;524: 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.04.025>
56. Jebasty R. M., Sjustad A. O., Vidya R. Prediction of intermediate band in Ti/V doped  $\gamma$ - $\text{In}_2\text{S}_3$ . *RSC Advances*. 2022;12(3): 1331–1340. <https://doi.org/10.1039/d0ra08132a>
57. Березин С. С., Березина М. В., Завражнов А. Ю., Косяков А. В., Сергеева А. В., Сидей В. И. Фазовые превращения моно- и сесквисульфидов индия по данным новой статической методики термического анализа. *Неорганические материалы*. 2013;49(6): 590–598. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18901126>
58. Zavrazhnov A. Y., Kosyakov A. V., Naumov A. V., Sergeeva A. V., Berezin S. S. Study of the In-S phase diagram using spectrophotometric characterization of equilibria between hydrogen and indium sulfides. *Thermochimica Acta*. 2013;566(20): 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.031>
59. Depeursinge Y., Electronic properties of the layer III–VI semiconductors. A comparative study. *Il Nuovo Cimento B Series 11*. 1981;64: 111–150. <https://doi.org/10.1007/BF02721299>
60. Jie W., Hao J. Two-dimensional layered gallium selenide: preparation, properties and applications. In: *Advanced 2D Materials*. Tiwari A., Syväjärvi M. (eds.). New York: Wiley; 2016: 1–36. 514 p. <https://doi.org/10.1002/9781119242635.ch1>
61. Schluter M., Camassel J., Kohn S., ... Cohen M. L. Optical properties of GaSe and  $\text{GaS}_{1-x}\text{Se}_x$  mixed crystals. *Physical Review B*. 1976;13(8): 3534–3547. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.3534>
62. Liu F., Shimotani H., Shang H., ... Drummond N. High-sensitivity photodetectors based on multilayer GaTe flakes. *ACS Nano*. 2014;8(1): 752–760. <https://doi.org/10.1021/nn4054039>
63. Edwards D. F. Gallium telluride (GaTe). In: *Handbook of Optical Constants of Solids*. Palik E. D. (ed.). Amsterdam: Elsevier; 1997. p. 489–505. <https://doi.org/10.1016/b978-012544415-6/50114-x>
64. Grygorchak I., Voitovych S., Stasyuk I., Velychko O., Menchyshyn O. Electret effect in intercalated crystals of the  $A^{III}B^{VI}$  group. *Condensed Matter Physics*. 2007;10(1): 51–60. <https://doi.org/10.5488/CMP.10.1.51>
65. Rajapakse M., Karki B., Abu U. O., ... Yu M. Intercalation as a versatile tool for fabrication, property tuning, and phase transitions in 2D materials. *Npj 2D Materials and Applications*. 2021;5: Article-30. <https://doi.org/10.1038/s41699-021-00211-6>
66. Некрасов О. В., Завражнов А. Ю., Семенов В. Н., Долгополова Э. А., Авербах Е. М., Фалькенгоф А. Т. Окислительное внедрение  $\text{HNO}_3$  в GaSe и InSe. *Неорганические материалы*. 1994;30(6): 737–740. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28934301>
67. Zavrazhnov A. Yu., Turchen D. N., Semenov V. N., Zlomanov V. P., Pervov V. S. Oxidizing intercalation of layered structures. *Materials Technology*. 2000;15(2): 155–160. <https://doi.org/10.1080/10667857.2000.11752872>
68. Завражнов А. Ю., Некрасов О. В., Авербах Е. М., Фалькенгоф А. Т. О возможности внедрения молекул некоторых органических соединений в GaSe и InSe. *Неорганические Материалы*. 1994;30(8): 1030–1033. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29831583>
69. Vela Y. G., Juan D., Dicoato S., Losurdo M. Layered gallium sulfide optical properties from monolayer to CVD crystalline thin films. *Optics Express*, 2022;30: 15. <https://doi.org/10.1364/OE.459815>
70. Завражнов А. Ю., Турчен Д. Н. Окислительное внедрение в структуры типа GaSe. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 1999;1(2): 190–196. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24120596>
71. Motter J. P., Koski K. J. Cui Y. General strategy for zero-valent intercalation into two-dimensional layered nanomaterials. *Chemistry of Materials*. 2014;26: 2313–2317. <https://doi.org/10.1021/cm500242h>
72. Турчен Д. Н., Завражнов А. Ю., Гончаров Е. Г., Суворов А. В. Исследование нестехиометрии фаз с низкой летучестью. Область гомогенности GaSe. *Журнал общей химии*. 1998;68(6): 920–925. Режим доступа: <https://elibrary.ru/ynceoh>
73. Турчен Д. Н., Завражнов А. Ю., Пригородова Т. В. Сканирование  $T$ - $x$ -проекций фазовых микродиagramм по растворимости газов в расплавах. Область гомогенности GaSe при температурах предплавления. *Журнал общей химии*. 1999;69(5): 1–8.
74. Ikram R., Jan B. M., Ahmad W. An overview of industrial scalable production of graphene oxide and analytical approaches for synthesis and characterization. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(5): 11587–11610. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.08.050>
75. Julien C., Nazri G. A. Intercalation compounds for advanced lithium batteries. Chapter 3. In: *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. H. S. Nalwa (ed.). USA. Academic Press; 2001;10: 99–181. <https://doi.org/10.1016/b978-012513745-4/50083-4>
76. Ng B., Wong C., Niu W., ... Tsang S. Molecular layer-by-layer re-stacking of  $\text{MoS}_2$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  by electrostatic means: assembly of a new layered photocatalyst. *Materials Chemistry Frontiers*. 2023;7(5): 937–945. <https://doi.org/10.1039/D2QM01095J>
77. Карпов В. В., Бандура А. В., Эварестов Р. А. Неэмпирические расчеты структуры и устойчивости нанотрубок на основе монохалькогенидов галлия. *Физика твердого тела*. 2020;62(6): 908–913. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.06.49346.023>
78. Xu K., Yin L., Huang Y. Synthesis, properties and applications of 2D layered  $\text{M}^{III}\text{X}_2\text{VI}$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) materials. *Nanoscale*. 2016;8(38): 16802–16818. <https://doi.org/10.1039/C6NR05976G>
79. Abd-Elkader O. H., Abdelsalam H., Sakr M. A., Teleb N. H., Zhang Q. Electronic and optical properties of finite gallium sulfide nano ribbons: a first-principles study. *Crystals*. 2023;1215: 13. <https://doi.org/10.3390/cryst13081215>
80. Ren D., Merdignac-Conanec O., Dorcet V., ... Zhang X. In situ synthesis and improved photoelectric performances of a  $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  heterojunction composite with potential photocatalytic activity for methyl orange degradation. *Ceramics International*. 2020;46(16): 25503–25511. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.021>

81. Ambrosi A., Pumera A. Exfoliation of layered materials using electrochemistry. *Chemical Society Reviews*. 2018;47: 7213–7224. <https://doi.org/10.1039/c7cs00811b>
82. Wang T., Wang J., Wu J., Ma P., Su R., Zhou P. Near-infrared optical modulation for ultrashort pulse generation employing indium monosulfide (InS) two-dimensional semiconductor nanocrystals. *Nanomaterials*. 2019;9: 865. <https://doi.org/10.3390/nano9060865>
83. Shao M., Bie T., Yang L., ... He L. Over 21% efficiency stable 2D perovskite solar cells *Advanced Materials*. 2022;34: 2107211. <https://doi.org/10.1002/adma.202107211>
84. Harvey A., Backes C., Gholamvand Z., Hanlon D., McAteer D. Preparation of gallium sulfide nanosheets by liquid exfoliation and their application as hydrogen evolution catalysts. *Chemistry of Materials*. 2015;27: 3483–3493. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00910>
85. Zhang C., Park S. H., Ronan O., ... Nicolosi V. Enabling flexible heterostructures for Li-ion battery an-odes based on nanotube and liquid-phase exfoliated 2D gallium chalcogenide nanosheet colloidal solutions. *Small*, 2017;13(34): 1701677. <https://doi.org/10.1002/sml.2017016>
86. Ahmed S., Cheng P.K., Qiao J. Nonlinear optical activities in two-dimensional gallium sulfide: a comprehensive study. *ACS Nano*. 2022;16(8): 12390–12402 <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c03566>
87. Zappia M. I., Bianca G., Bellani S., Curreli N. Two-dimensional gallium sulfide nanoflakes for UV-selective photoelectrochemical-type photodetectors. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2021;125(22):11857–11866. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03597>
88. Opoku F., Akoto O., Asare-Donkor N. K., Adimado A. A. Defect-engineered two-dimensional layered gallium sulphide molecular gas sensors with ultrahigh selectivity and sensitivity. *Applied Surface Science*. 2021;562: 150188. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150188>
89. Lu Y., Warner J. H. Synthesis and applications of wide bandgap 2D layered semiconductors reaching the green and blue wavelengths. *ACS Applied Electronic Materials*. 2020;7(2): 1777–1814. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00105>
90. Côté M., Cohen M. L., Chadi J. D. GaSe nanotubes. *Physical Review B*. 1998;58: R4277. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R4277>
91. Seral-Ascaso A., Metel S., Pokle A. Long-chain amine-templated synthesis of gallium sulfide and gallium selenide nanotubes. *Nanoscale*. 2016;8: 11698–11706. <https://doi.org/10.1039/C6NR01663D>
92. Petroni E., Lago E., Bellani S. Liquid-phase exfoliated indium-selenide flakes and their application in hydrogen evolution reaction. *Small*. 2018;26(14): e1800749. <https://doi.org/10.1002/sml.201800749>
93. Shi G., Kioupakis E. Anisotropic spin transport and strong visible-light absorbance in few-layer SnSe and GeSe. *Nano Letters*. 2015;15:6926. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b02861>
94. Wasala M., Sirikumara H. I., Raj Sapkota Y., ... Talapatra S. Recent advances in investigations of the electronic and optoelectronic properties of group III, IV, and V selenide based binary layered compounds. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017;43(5): 11214–11225. <https://pubs.acs.org/10.1039/c7tc02866k>
95. Yüksek M., Elmali A., Karabulut M. Nonlinear absorption in undoped and Ge doped layered GaSe semiconductor crystals. *Applied Physics B*. 2010;98: 77–81. <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3665-y>
96. Zhou X., Cheng J., Zhou Y., ... Yu D. Strong second-harmonic generation in atomic layered GaSe. *American Chemical Society*. 2015;137(25): 7994–7997. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04305>
97. Hu L., Huang X., Wei D. Layer-independent and layer-dependent nonlinear optical properties of two-dimensional GaX (X = S, Se, Te) nanosheets. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017;19(18): 11131–11141. <https://doi.org/10.1039/c7cp00578d>
98. Gan X. T., Zhao C., Hu S. Microwatts continuous-wave pumped second harmonic generation in few- and mono-layer GaSe. *Light: Science and Applications*. 2018;7: 17126. <https://doi.org/10.1038/lsa.2017.126>
99. Karatay A., Yüksek M., Ertap H., Elmali A., Karabulut M. Enhancing the blue shift of SHG signal in GaSe:B/Ce crystal. *Optics and Laser Technology*. 2018;99: 392–395. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.09.027>
100. Yuan Q., Fang L., Fang H., ... Gan X. Second harmonic and sum-frequency generations from a silicon metasurface integrated with a two-dimensional material. *ACS Photonics*. 2019;6: 2252–2259. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.9b00553>
101. Ferneli N. Properties of gallium selenide single crystal. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 1994;28(4): 275–353. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(94\)90010-8](https://doi.org/10.1016/0960-8974(94)90010-8)
102. Саркисов С. Ю., Михайлов Т. А., Березная С. А., Коротченко З. В., Редькин Р. А. Нелинейно-оптический элемент на основе монокристалла GaSe с двусторонним просветляющим покрытием для генерации терагерцового излучения. Патент РФ: № 193143U1. Опубл. 15.10.2019, бюл. № 29. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/RU193143U1/ru>
103. Ежов Д. М., Лосев В. Ф., Андреев Ю. М., Ланский Г. В., Лубенко Д. М. Даун-конверсия ИК излучения в нелинейных кристаллах GaSe:Al в ТГц диапазоне. *Известия Российской Академии наук. Серия физическая*. 2020;84(7): 948–950. <https://doi.org/10.31857/S0367676520070169>
104. Кульчицкий Н. А., Наумов А. В. Современное состояние рынков селена и соединений на его основе. *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2015;3: 40–48. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2015-3-40-48>
105. Гершензон Е. Г. Субмиллиметровая спектроскопия. *Соросовский образовательный журнал. Серия Физика*. 1998;4: 78–85. Режим доступа: <https://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/533.html>
106. Song M., An N., Zou Y. Epitaxial growth of 2D gallium selenide flakes for strong nonlinear optical response and visible-light photodetection. *Frontiers of Physics*. 2023;18: 52302. <https://doi.org/10.1007/s11467-023-1277-3>
107. Yan D., Xu D., Wang Y., Zhong K., Tunable J. High-repetition-rate, tunable and coherent mid-infrared source based on difference frequency generation from a dual-wavelength 2  $\mu$ m laser and GaSe crystal. *Laser Physics*. 2018;28(12): 126205. <https://doi.org/10.1088/1555-6611/aae060>

108. Rao Z., Wang X., Lu Y. Tunable terahertz generation from one  $CO_2$  laser in a GaSe crystal. *Optics Communications*. 2011;23(284): 5472–5474. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2011.08.009>

109. Gamal G. A., Azad M. A. Photoelectric studies of gallium monosulfide single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005;66(1): 5–10. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.011>

110. Qasrawi A. F., Gasanly N. M. Carrier transport properties of InS single crystals. *Crystal Research and Technology*. 2002;37: 1104. [https://doi.org/10.1002/1521-4079\(200210\)37:10<1104::AID-CRAT1104>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1521-4079(200210)37:10<1104::AID-CRAT1104>3.0.CO;2-A)

111. Ayddinli A., Gasanly N. M., Uka A. Anharmonicity in GaTe layered crystals. *Crystal Research and Technology*. 2002;37(12): 1303–1309. <https://doi.org/10.1002/crat.200290006>

112. Ahmad H., Azali N., Yusoff N. Layered gallium telluride for inducing mode-locked pulse laser in thulium/holmium-doped fiber. *Luminescence*, 2022;248: 119002. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119002>

### Информация об авторах

Завражнов Александр Юрьевич, д. х. н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский

государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0241-834X>  
alzavr08@rambler.ru

Брежнев Николай Юрьевич, мл. н. с. кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3287-8614>  
brezhnevnick@gmail.com

Некрылов Иван Николаевич, ассистент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4491-4739>  
Ic492164858@gmail.com

Косяков Андрей Викторович, к. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9662-7091>  
lavchukb@mail.ru.

Кострюков Виктор Федорович, д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5753-5653>  
vc@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 28.07.2024; одобрена после рецензирования 18.08.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.





## Обзор

Обзорная статья

УДК 544.344+666.3

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12397>

## Фазовые превращения в системах, образованных оксидами титана, кремния, алюминия, циркония: прогноз и моделирование фазовых диаграмм. Обзор

В. И. Луцык, А. Э. Зеленая✉, В. П. Воробьева

ФГБУН Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,  
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Российская Федерация

### Аннотация

Проведен и представлен обзор вариантов фазовых диаграмм двойных и тройных систем, образующих четырехкомпонентную систему  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

Построены пространственные (трехмерные – 3D) компьютерные модели изобарных фазовых диаграмм четырех тройных оксидных систем (и их вариантов, в случае противоречий в исходных данных, полученных разными исследователями), образующих данную четверную систему, а также проведен прогноз геометрического строения ее фазовой диаграммы. Для этого была выбрана технология конструирования модели фазовой диаграммы, как геометрического объекта трехмерного (3D) или четырехмерного (4D) пространства в координатах «состав-температура», сборкой (гипер)поверхностей (нелинейчатых и линейчатых) и/или фазовых областей.

В результате:

- для системы  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  рассмотрены возможные варианты строения поверхностей ликвидуса, связанные с различными представлениями об образовании соединений в двойной системе  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  плавится конгруэнтно или инконгруэнтно, обладает свойством полиморфизма или нет);

- для систем  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  разработаны 3D-модели фазовых диаграмм при температурах выше 1280 и 1400 °С, соответственно. Ограничения по температурам обоснованы неоднозначностью описания строения субсолидных областей в ограничивающей бинарной системе  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ;

- так как в системе  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  основные противоречия связаны с типом фазовой реакции образования цирконя (перитектической или перитектоидной), то построена 3D-модель фазовой диаграммы по второму варианту с образованием внутреннего поля ликвидуса, соответствующего первичной кристаллизации  $\text{ZrSiO}_4$ .

Для всех четырех систем выведено строение фазовых диаграмм в субсолидусе и показано, что в этих системах с понижением температуры дважды происходит смена триангуляции.

Для четверной системы  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  выведена схема фазовых реакций с участием расплава, включающая шесть пятифазных нонвариантных реакций: две перитектические, две эвтектические и две – квазиперитектические.

**Ключевые слова:** фазовые диаграммы, компьютерное моделирование, четырехмерная визуализация, оксиды титана, алюминия, кремния, циркония

**Источник финансирования:** исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН Институт физического материаловедения СО РАН, проект № 0270-2024-0013.

**Для цитирования:** Луцык В. И., Зеленая А. Э., Воробьева В. П. Фазовые превращения в системах, образованных оксидами титана, кремния, алюминия, циркония: прогноз и моделирование фазовых диаграмм. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 666–686. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12397>

**For citation:** Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Vorob'eva V. P. Phase transformations in systems formed by titanium, silicon, aluminum, and zirconium oxides: Phase diagrams prediction and modeling. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 666–686. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12397>

✉ Зеленая Анна Эдуардовна, e-mail: zel\_ann@mail.ru

© Луцык В. И., Зеленая А. Э., Воробьева В. П., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Инновационная керамика на основе ZTA – комбинации оксидов циркония, титана и алюминия – имеет широкое практическое применение. В связи с этим возникает необходимость описания выверенных и согласованных с экспериментом изобарных фазовых диаграмм как тройных систем, образуемых ZTA вместе с  $\text{SiO}_2$ , так и четверной системы  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ . В образующих ее фазовых диаграммах бинарных систем много противоречий, которые связаны с разногласиями по свойствам образующихся в них соединений (наличию или отсутствию полиморфизма, характеру образования и типу плавления).

## 2. Литературный обзор

Известно, что оксиды кремния и циркония, формирующие вместе с оксидами титана и алюминия систему  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , имеют несколько полиморфных модификаций. У оксида циркония (IV) их три: кубическая  $c\text{-ZrO}_2$ , тетрагональная  $t\text{-ZrO}_2$ , моноклинная  $m\text{-ZrO}_2$  [1–3]. Оксид кремния (IV) имеет четыре модификации: кристобалит  $cr\text{-SiO}_2$ , тридимит  $tr\text{-SiO}_2$ , высокотемпературный  $HQ\text{-SiO}_2$  и низкотемпературный  $LQ\text{-SiO}_2$  кварцы [1].

### 2.1. Двойные системы, образующие четырехкомпонентную систему $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Из рассматриваемых шести бинарных систем, образующих  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  имеет самое простое геометрическое строение (рис. 1а). Экспериментальные [2–5] и термодинамически рассчитанные [6, 7] данные говорят об эвтектической реакции между  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и тетрагональной формой оксида циркония ( $t\text{-ZrO}_2$ ), метатектическим  $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2 + L$  полиморфным переходом и переходом от тетрагональной формы  $t\text{-ZrO}_2$  к моноклинной  $m\text{-ZrO}_2$  по эвтектоидному типу [2].

В эвтектической системе  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (рис. 1б) кроме расслаивания жидкости происходят три полиморфных перехода от кристобалита  $cr\text{-SiO}_2$  к тридимиту  $tr\text{-SiO}_2$  и далее – к высоко- и низкотемпературным кварцам  $HQ\text{-SiO}_2$  и  $LQ\text{-SiO}_2$ . Существует большое количество работ, посвященных этой системе [8–21]. Все исследователи сходятся в одном: в системе имеет место расслаивание жидкости и образование эвтектики. Различаются их мнения только в значениях координат эвтектики и размерах области несмешиваемости жидкости как по составу, так и по температуре.

Система  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (рис. 1в) содержит область несмешиваемости двух жидкостей и соединение  $\text{ZrSiO}_4$  (циркон) [22–26]. Основные различия в публикациях по этой системе касаются типа фазовой реакции, по которой он образуется: перитектической [22] или перитектоидной. Более современные исследования подтверждают перитектоидный характер реакции [25]:  $tr\text{-SiO}_2 + t\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$  с участием тридимита и тетрагональной формы оксида циркония. В субсолидусе циркон участвует в низкотемпературных полиморфных переходах, в которых также принимают участие полиморфные формы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ . В «ликвидусной» части фазовой диаграммы имеют место высокотемпературный метатектический переход от  $c\text{-ZrO}_2$  к  $t\text{-ZrO}_2$ , расслаивание жидкости и образование эвтектики. Обзор мнений о строении фазовой диаграммы  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  представлен в [23–26].

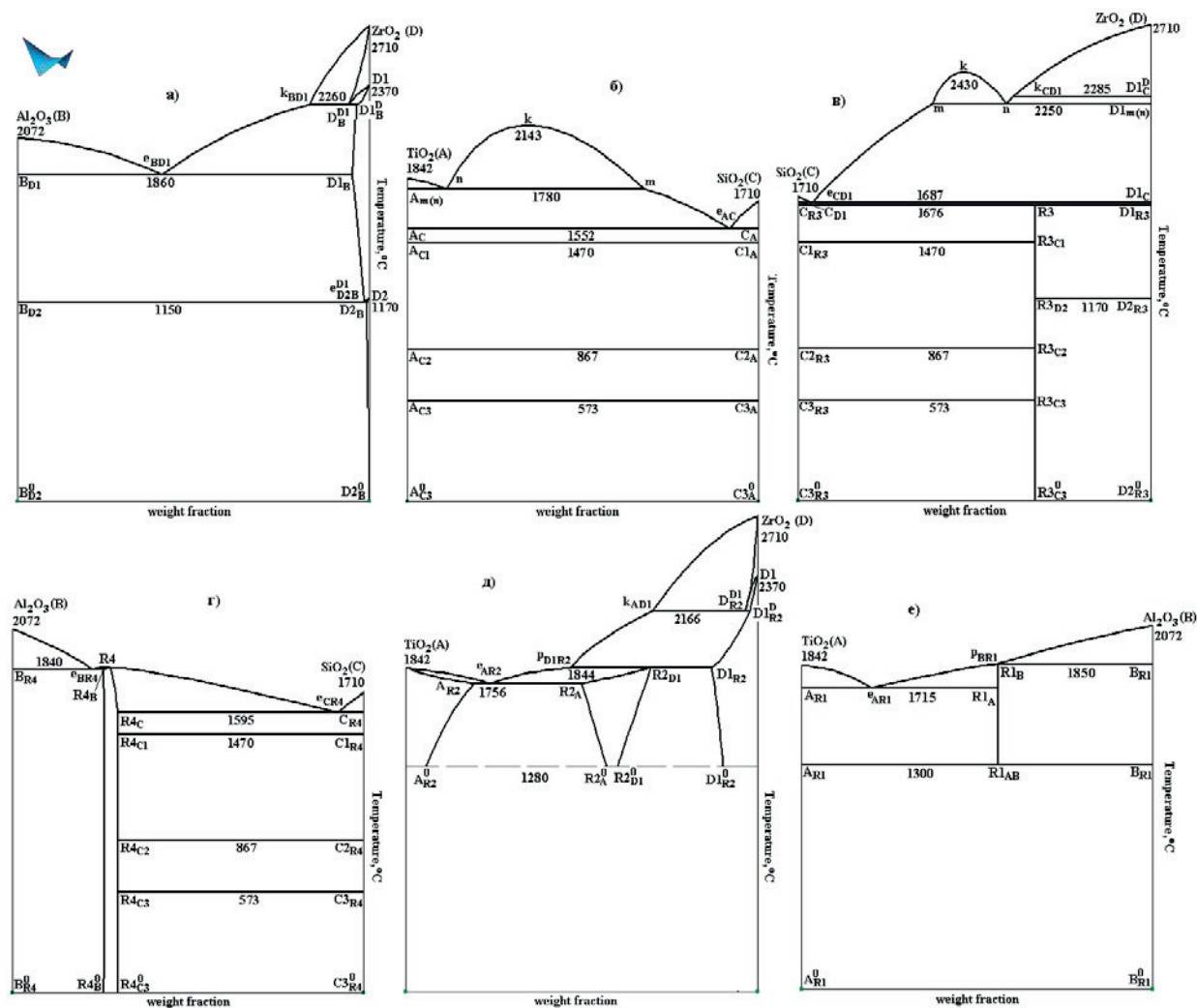
В описаниях системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  имеются различия в интерпретации характера плавления муллита (в основном, со стехиометрией  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ). В работах [27–48] его определяют либо как конгруэнтный, и тогда муллит разбивает систему на две эвтектические подсистемы (рис. 1г), либо как инконгруэнтный, и тогда образование муллита происходит по перитектической реакции.

Система  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  имеет обширную историю исследования, основные различия при ее описании касаются области существования титаната циркония (рис. 1д). Представленные в [49] и [50] фазовые диаграммы имеют схожее строение, но отличаются областью существования упорядоченной и неупорядоченной фазы  $\text{ZrTiO}_4$ . Стоит отметить, что, поскольку фазовые превращения в этой системе не имеют однозначного описания, то моделирование образуемых ими тройных систем  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  в данной работе было ограничено температурами 1280 и 1400 °C, соответственно.

Есть четыре основные версии фазовых превращений в системе  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Все их объединяет признание существования титаната алюминия, однако имеются различия в трактовке типа его плавления (инконгруэнтное [51] (рис. 1е) или конгруэнтное), наличия либо отсутствия его второй полиморфной модификации и/или образования еще одного соединения  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  [52–63].

### 2.2. Тройные системы, формирующие четырехкомпонентную систему $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Авторами работы [64] (цит. по [65]) была изучена область фазовой диаграммы тройной системы  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , богатой глиноземом, и



**Рис. 1.** Фазовые диаграммы двойных систем:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  (B-D) (а) [2, 7],  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  (A-C) (б) [19],  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (C-D) (в) [1],  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (B-C) (г) [30, 35],  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (A-D) (д) [49],  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A-B) (е) [51] с образованием: титанатов алюминия  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (R1) и циркония  $\text{ZrTiO}_4$  (R2), циркона  $\text{ZrSiO}_4$  (R3), муллита  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (R4) (C – кристобалит  $\text{cr-SiO}_2$ , C1 – тридимит  $\text{tr-SiO}_2$ , C2 – высокотемпературный HQ- $\text{SiO}_2$  и C3 – низкотемпературный LQ- $\text{SiO}_2$  кварцы; D – кубическая  $c\text{-ZrO}_2$ , D1 – тетрагональная  $t\text{-ZrO}_2$ , D2 – моноклинная  $m\text{-ZrO}_2$  полиморфные модификации  $\text{ZrO}_2$ )

установлено наличие двух невариантных реакций, эвтектической и квазиперитектической (рис. 2а):



Позднее была зафиксирована третья невариантная реакция, соответствующая еще одному квазиперитектическому превращению [66]:



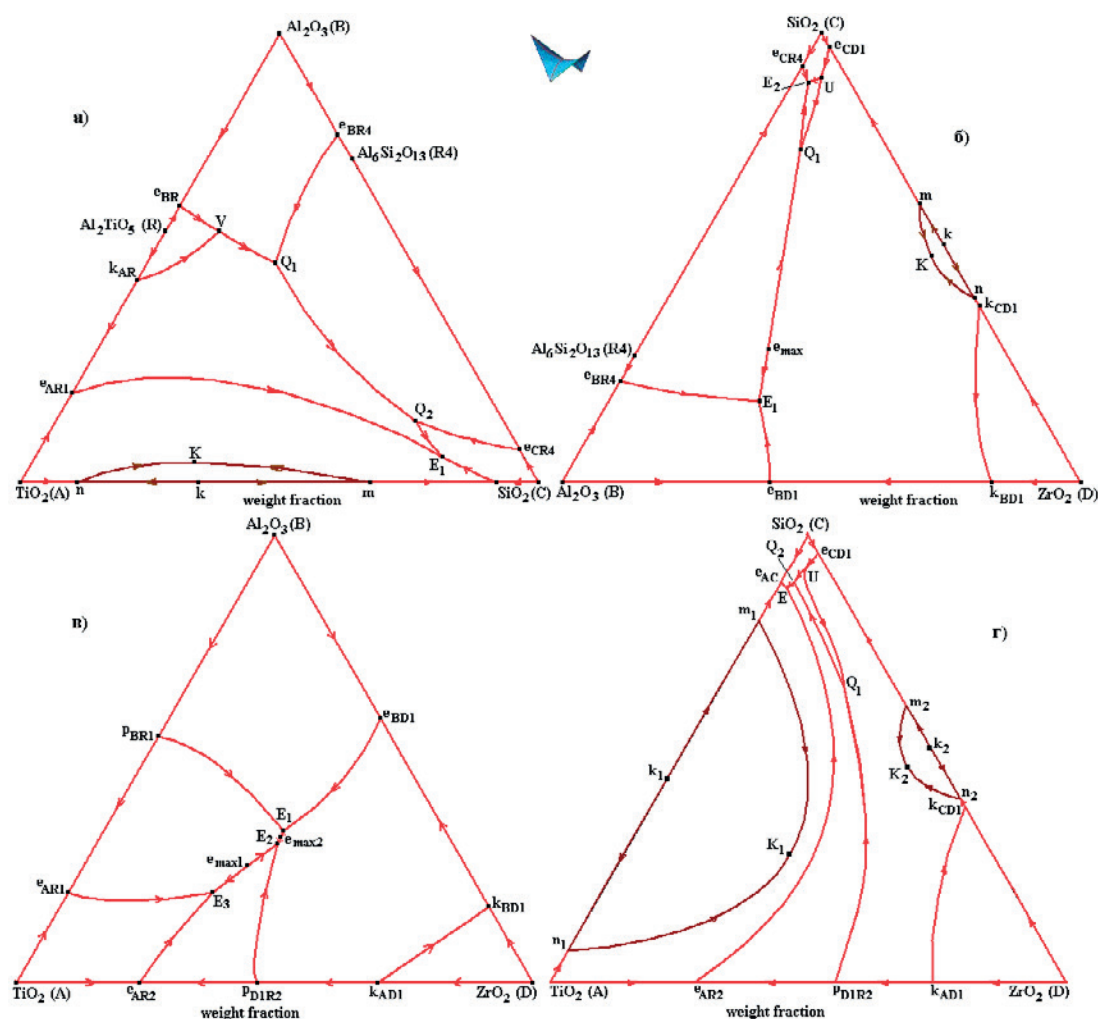
Исследования [67] в субсолидусной области показали наличие двух фазовых областей:  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  и  $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ .

В работе [68] экспериментально зафиксированы те же невариантные реакции, но с другими составами расплава, а также наличие в твердофазной области квазиперитектоидной реакции:  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ .

Поскольку есть четыре основных варианта строения фазовой диаграммы двойной системы  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , то можно также получить четыре варианта строения тройных систем, образуемых этой двойной системой с оксидами кремния или циркония.

Ликвидус тройной системы  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  состоит из области расслаивания жидкости и пяти поверхностей начала первичной кристал-





**Рис. 2.** Проекция поверхностей ликвидуса систем  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (A-B-C) (а),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (B-C-D) (б),  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  (A-B-D) (в),  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (A-C-D) (г) с образованием  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (R1),  $\text{ZrTiO}_4$  (R1),  $\text{ZrSiO}_4$  (R3),  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (R4)

лизации: трех исходных оксидов и двух бинарных соединений, причем титанат алюминия плавится либо инконгруэнтно, либо конгруэнтно. Если принять версию о существовании двух полиморфных модификаций титаната алюминия, когда на фазовой диаграмме бинарной системы  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  низкотемпературная модификация титаната алюминия имеет соответствующую линию ликвидуса (причем только в одной подсистеме с  $\text{TiO}_2$ , в другой подсистеме она проявляется лишь в субсолидусе), то в тройной системе появляются два поля первичной кристаллизации титаната алюминия для обеих его полиморфных модификаций (рис. 2а). Однако ни в одной работе, посвященной этой тройной системе, не встречается поверхность ликвидуса, соответствующая началу кристаллизации низкотемпературной модификации, только высокотемпературной [17, 21, 64–68].

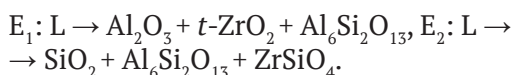
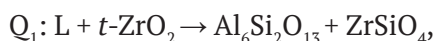
Еще одна версия, когда кроме конгруэнтно плавящегося титаната алюминия  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  образуется инконгруэнтно плавящееся соединение  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , тоже добавляет шестое поле - его первичной кристаллизации.

Для учета полиморфизма титаната алюминия (двух его модификаций), кроме перечисленных  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $E_1$  реакций, им должен предшествовать неинвариантный четырехфазный полиморфный переход между высокотемпературной и низкотемпературной модификациями  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и расплава в интервале температур  $T_{eBR} - T_{Q1}$ , которому на линии  $e_{BR}Q_1$  соответствует точка V, в которой замыкается поле ликвидуса высокотемпературной модификации титаната алюминия (рис. 2а). В результате, поверхность его ликвидуса составляется из двух фрагментов:  $k_{AR} - e_{BR} - V$  - первичной кристаллизации высокотемпературной модификации  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$

и  $e_{AR1}k_{AR}VQ_1Q_2E_1$  – выделения первичных кристаллов его низкотемпературной модификации.

Таким образом, большое количество противоречивых данных значительно осложняет задачу построения качественной модели фазовой диаграммы. Отсутствие однозначных экспериментальных сведений о строении бинарной системы  $TiO_2-Al_2O_3$  затрудняет получение единой, унифицированной, термодинамически обоснованной модели фазовой диаграммы. Более эффективным решением в данном случае является геометрическая сборка пространственной модели фазовой диаграммы, которая будет рассмотрена ниже.

В [69–71] представлены результаты исследований, в которых ликвидус тройной системы  $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  состоит из шести поверхностей, отвечающих исходным компонентам (в том числе двум полиморфным формам оксида циркония), муллиту и циркону, и протеканием квазиперитектической и двух эвтектических реакций (рис. 26):



Основные противоречия по этой тройной системе связаны со строением ликвидуса и, в частности – поверхности, соответствующей началу первичной кристаллизации циркона  $ZrSiO_4$ . В работах [72–75] показано образование уже пяти поверхностей первичной кристаллизации, в том числе внутреннего поля, соответствующего  $Zr-SiO_4$ , и протеканием четырех невариантных реакций. Ранее, следуя логике схемы фазовых превращений, были сформированы две схемы фазовых реакций, соответствующих двум вариантам образования циркона [76]. Образование циркона по перитектоидной реакции (рис. 1в) приводит к формированию внутреннего поля ликвидуса  $ZrSiO_4$  и еще одной невариантной реакции перитектического типа (рис. 2б):



В описании поверхностей ликвидуса системы  $TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$  имеются противоречия: помимо различных вариантов интерпретации строения диаграммы  $TiO_2-ZrO_2$  в субсолидусе и вследствие трудностей, возникающих при ее экспериментальном изучении, в тройной системе, построенной на базе этой двойной системы при добавлении оксида алюминия, осложняют работу и разночтения по бинарной системе  $TiO_2-Al_2O_3$ .

По данным [77] в этой тройной системе имеют место три эвтектических превращения (рис. 2в). В [78, стр. 107] представлена проекция поверхностей ликвидуса с обозначением трех невариантных точек: двух эвтектических и одной – квазиперитектической. Моновариантная линия ликвидуса, соединяющая эвтектическую и квазиперитектическую точки, содержит точку максимума, расположенную на квазибинарном разрезе  $ZrO_2-Al_2TiO_5$ . При этом точка, характеризующаяся как квазиперитектическая, расположена внутри симплекса  $ZrO_2-Al_2TiO_5-ZrTiO_4$ . Однако при таком расположении данной точки фазовая реакция может носить только эвтектический характер. В противном случае для сохранения квазиперитектического характера реакции, соответствующей этой точке, она должна быть сдвинута в симплекс  $TiO_2-Al_2TiO_5-ZrTiO_4$ . На проекции поверхностей ликвидуса, полученных термодинамическими методами расчета [79], отмечены 4 невариантные точки.

Существенным препятствием при работе с фазовой диаграммой системы  $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$  во всем температурном диапазоне от ликвидуса до субсолидуса тоже является противоречивая информация о бинарной системе  $TiO_2-ZrO_2$  [80, 81] (рис. 2г). Строение поверхностей ликвидуса показано в [82].

### 3. 3D-моделирование изобарных фазовых диаграмм тройных систем

В настоящее время для описания фазовых равновесий в многокомпонентных системах широко используются термодинамические базы данных, позволяющие однозначно рассчитывать фазовые диаграммы на основе CALPHAD-технологии [83, 84]. Этот подход дает возможность выполнять расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах при высоких температурах, например, на основе базы данных NUCLEA, предназначенной для моделирования аварийных ситуаций на атомных электростанциях [85, 86].

Однако к ограничениям использования результатов описания фазовых равновесий в исследуемых системах, найденных с использованием базы данных NUCLEA, следует отнести представление значительного числа фаз именно как стехиометрических [86]. К таким фазам может быть отнесен и муллит, для которого на фазовых диаграммах обычно наблюдается образование твердого раствора. Еще одним из ограничений потенциальных возможностей базы

данных NUCLEA является упрощенное представление о метатектических реакциях, связанных с полиморфными превращениями [87, рис. 8].

Ранее [88] для расчета фазовых диаграмм на основе подхода CALPHAD в системе CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> была создана термодинамическая база данных для соответствующих бинарных и тройных систем, содержащих ZrO<sub>2</sub>. Это позволило избежать искажения изображения метатектических реакций, а также рассчитать поверхность ликвидуса и четырнадцать политермических разрезов фазовой диаграммы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Одной из причин, затрудняющих построение фазовых диаграмм в многокомпонентных системах, является наличие у индивидуальных компонентов и образующихся в системе соединений полиморфных модификаций. Особенно остро это проявляется в случаях ограниченной растворимости компонентов исследуемой системы в полиморфных модификациях соединений, которые также следует принимать во внимание.

### **3.1. Основные положения сборки фазовой диаграммы тройной системы из поверхностей/фазовых областей**

Хорошие результаты по моделированию изобарных фазовых диаграмм показал такой подход, который позволяет проводить сборку фазовой диаграммы из поверхностей и/или фазовых областей и на ее основе - конструировать ее пространственную компьютерную модель. Согласно [89–94], ее идеология позволяет:

- детально учитывать особенности физико-химического описания исследуемой системы, такие, как пренебрежимо малая взаимная растворимость фаз и особенности строения солидуса в трехкомпонентной системе при несмешиваемости в расплаве;
- свободно оперировать фазовой диаграммой, включая визуализацию различных изо- и политермических сечений;
- учитывать все поверхности и фазовые области фазовой диаграммы;
- корректно интерпретировать различные экспериментальные и рассчитанные данные о фазовых равновесиях, отображенные на изо- и политермических разрезах.

Для построения компьютерных моделей фазовых диаграмм технология сборки фазовых диаграмм из поверхностей и/фазовых областей осуществляется с использованием программ PD Designer (Конструктор Фазовых Диаграмм) и Neditor [92, 95–98].

В качестве начальных данных для построения компьютерной модели используется как экспериментальная, так и термодинамически согласованная информация об ограничивающих бинарных системах, о поверхностях первичной кристаллизации с учетом характера плавкости (разложения) присутствующих в системе бинарных и тройных соединений.

Сборка фазовой диаграммы из поверхностей и фазовых областей для построения пространственной (3D) компьютерной модели осуществляется в несколько шагов: 1) схема моно- и невариантных состояний в табличном (табл. 1) и графическом (рис. 3) виде; 2) прототип фазовой диаграммы; 3) 3D компьютерная модель фазовой диаграммы реальной системы.

Схема моно- и невариантных состояний в табличном виде представляет собой ту же схему фазовых реакций Шейла, только с приписанными траекториями изменения составов фаз в трехфазных превращениях. Это дополнение позволяет непосредственно из схемы узнавать о полном составе фазовой диаграммы, то есть о количестве и типе всех поверхностей и фазовых областей. С помощью такой таблицы удобно отслеживать (или прогнозировать) последовательность фазовых превращений не только с участием расплава, но и в субсолидусе.

Далее, двумерная (табличная) схема трансформируется с учетом расположения базовых точек по температурам в пространственную. Иными словами, табличная форма переводится в геометрическую в координатах «состав-температура». Сначала строятся все плоскости, отвечающие невариантным превращениям в тройной системе. Затем к ним «подводятся» отрезки, концы которых обозначены в таблице и которые соответствуют изменениям составов фаз – участников трехфазных превращений [90]. Таким образом формируется каркас фазовой диаграммы.

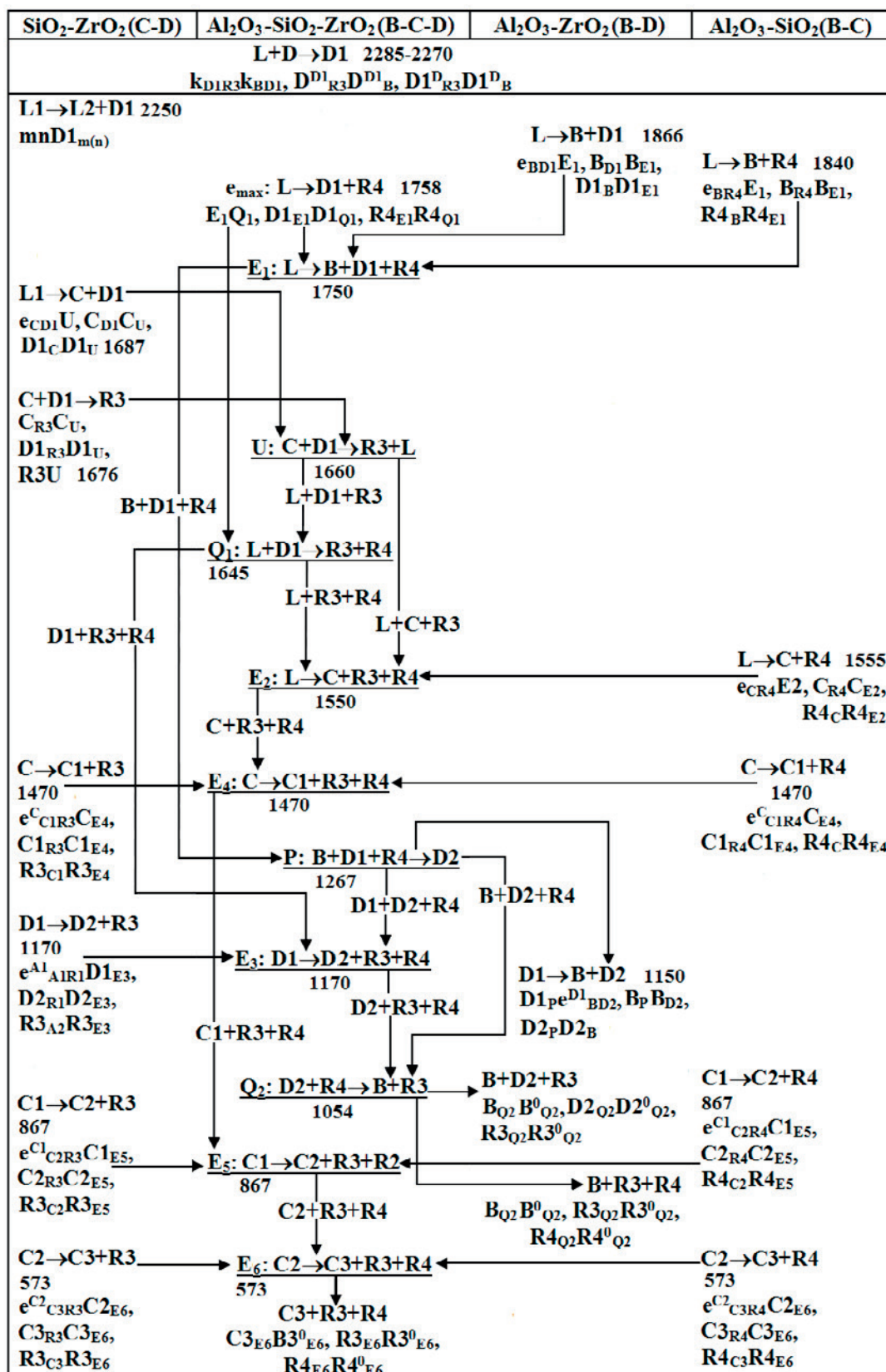
Затем на каркас достраиваются поверхности, имитирующие поверхности ликвидуса, солидуса, сольвуса, трансуса и формируются фазовые области. Получаемый прототип компьютерной 3D-модели дает глубинное понимание строения фазовой диаграммы.

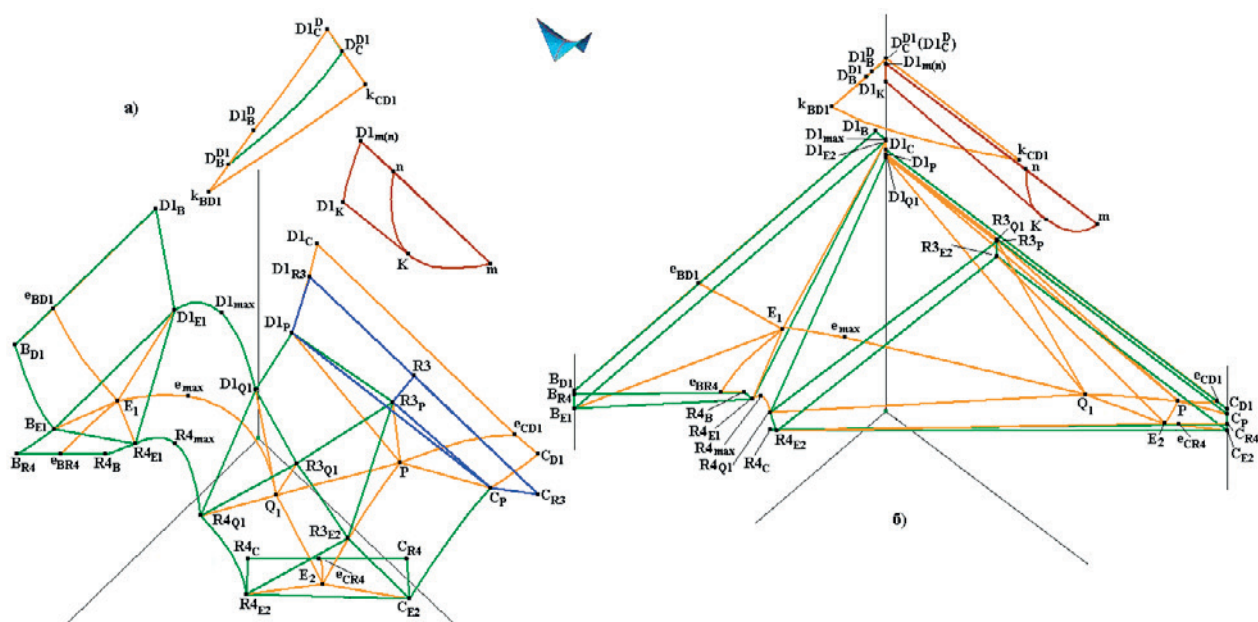
Линейчатые поверхности формируются образующим отрезком и двумя направляющими линиями и служат границами соответствующего трехфазного превращения. Все другие поверхности (ликвидуса, солидуса, сольвуса, трансуса и т. п.) являются нелинейчатыми. Очевидно, что принцип образования линейча-



В. И. Луцык и др. Фазовые превращения в системах, образованных оксидами титана, кремния, алюминия...

**Таблица 1.** Схема моно- и невариантных состояний системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (B-C-D) с соединениями  $\text{ZrSiO}_4$  (R3) и  $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$  (R4),  $D > k > D1(k_{\text{CD1}}) > k_{\text{BD1}} > m(n) > B > e_{\text{BD1}} > R4 > e_{\text{BR4}} > e_{\text{max}} > E_1 > C > e_{\text{CD1}} > R3 > U > Q_1 > e_{\text{CR4}} > E_2 > C1(e_{\text{C1R3}}, e_{\text{C1R4}}, E_4) > P > D2(e_{\text{D1D2R3}} > E_3) > e_{\text{D1BD2}} > Q_2 > C2(e_{\text{C1C2R3}}, e_{\text{C1C2R4}}, E_5) > C3(e_{\text{C2C3R3}}, e_{\text{C2C3R4}}, E_6)$





**Рис. 3.** Фрагмент 3D-схемы моно- и невариантных состояний с участием расплава: прототипа (а), реальной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (В-С-Д) с образованием циркона  $\text{Zr}_3\text{SiO}_4$  (R3) и муллита  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (R4) (б)

той поверхности – это кинематический способ ее построения. Во многих случаях этот способ позволяет адекватно представлять и нелинейчатую поверхность тоже как перемещение образующего элемента по направляющим. Тогда поверхность задается при помощи направляющих и образующих кривых, задаваемых интерполяционными многочленами Лагранжа  $m$ -ой степени. Такой подход позволяет учесть наличие точек Ван-Рейна, кривизну линий на контуре поверхностей, выпуклость поверхностей и сложный контур поверхностей.

Если кинематический способ не может «охватить» всю поверхность (например, при наличии складки, то есть разрыва растворимости), она разбивается на фрагменты. Тогда проблема адекватного представления поверхности сводится к «склежке» поверхности из фрагментов при обязательном контроле приравнивания производных в местах их соединения.

Следует отметить, что важным этапом моделирования фазовой диаграммы является построение ее прототипа. Прототип – это некая идеальная конструкция фазовой диаграммы, то есть гипотетическая фазовая диаграмма, полностью воспроизводящая строение реальной фазовой диаграммы, ее топологический аналог, содержащий поверхности, вырожденные в реальной системе.

При этом поверхности построены таким образом, чтобы в наилучшем виде дать представление, как о них, так и о фазовых областях, границами которых эти поверхности служат. Для

этого базовые точки разнесены по составам и температурам, а поверхности не вырождены в грани или вертикали призмы, в пределах которой они построены.

Для преобразования прототипа в 3D-модель фазовой диаграммы реальной системы в него сначала вводятся действительные координаты всех базовых точек и «вырождаются» те поверхности, которые сливаются с ограничением остова диаграммы – ребрами и гранями призмы. Далее начинается борьба за точность и адекватное отображение имеющегося экспериментального материала (либо полученного из разных источников, в том числе из термодинамических расчетов). Для этого уточняется кривизна линий, поверхностей и, в итоге, получается пространственная компьютерная модель конкретной фазовой диаграммы. Процесс получения совершенной модели может быть долгим, он может потребовать дополнительных уточняющих экспериментов. Однако можно быть уверенным, что в построенной таким образом компьютерной модели фазовой диаграммы нет методологических ошибок, вызванных некорректной интерпретацией эксперимента и которые встречаются при построении фазовых диаграмм обычными традиционными методами [93, 94].

Важно отметить, что, несмотря на пренебрежимо малую ограниченную растворимость некоторых оксидов и соединений, 3D-модель дает возможность учесть все поверхности и фазовые области, и, таким образом, фазовая диаграмма

защищена от ошибок. Полученные модели являются основой для дальнейшего планирования экспериментов, а сам подход к построению пространственных компьютерных моделей фазовых диаграмм тройных и более сложных систем в виде сборки из поверхностей и фазовых областей открывает большие перспективы в цифровизации материаловедения.

Модель фазовой диаграммы, включающая все ее топологические элементы, является инструментом для ее комплексного изучения. На ее основе строятся изо- и политермические разрезы, рассчитываются пути кристаллизации, вертикальные и горизонтальные диаграммы материального баланса, позволяющие получать полные данные об этапах кристаллизации, фазовом и микроструктурном составе образца (без учета диффузионных процессов для каждого кристаллизационного поля), визуализировать результаты фазового взаимодействия на всех этапах кристаллизации и даже проводить прогноз микроструктурного состава [99–102] (рис. 6).

Перед построением 3D компьютерной модели фазовой диаграммы программой PD Designer все компоненты системы и образуемые соединения переобозначаются.

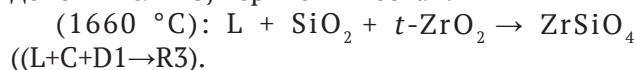
В случае четверной системы  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  исходным оксидам присваиваются буквы А –  $\text{TiO}_2$ , В –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , С –  $\text{SiO}_2$ , D –  $\text{ZrO}_2$ ; полиморфным модификациям – те же буквы, но с номерами, а именно: С – кристобалит  $cr$ - $\text{SiO}_2$ , C1 – тридимит  $tr$ - $\text{SiO}_2$ , C2 – высокотемпературный  $HQ$ - $\text{SiO}_2$  и C3 – низкотемпературный  $LQ$ - $\text{SiO}_2$  кварцы; D – кубическая  $c$ - $\text{ZrO}_2$ , D1 – тетрагональная  $t$ - $\text{ZrO}_2$ , D2 – моноклинная  $m$ - $\text{ZrO}_2$  полиморфные модификации; соединения обозначаются буквами R: R1 –  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , R2 –  $\text{ZrTiO}_4$ , R3 –  $\text{ZrSiO}_4$ , R4 –  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ .

### 3.2. 3D-модель фазовой диаграммы $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$

Из известной информации по тройной системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (B-C-D) есть лишь сведения по ликвидусу [69–75], которым отвечает образование циркона  $\text{ZrSiO}_4$  (R3) по перитектоидной реакции (рис. 26). Это приводит к уточнению формы его поверхности ликвидуса [69, 70] с последующей трансформацией во внутреннее поле [72–74] (обозначенное на рис. 26 как  $UQ_1E_2$ ).

Кроме уже названных эвтектических ( $E_1$ ,  $E_2$ ) и квазиперитектоидной ( $Q_1$ ) невариантных реакций (табл. 1), в системе имеет место еще одна реакция, обозначенная в работах [72–74] как пе-

ритектическая или III класса [103]. Если рассматривать только соотношения температур невариантных точек на ликвидусе, то эта реакция, действительно, перитектическая:



Необходимо принять во внимание, что в бинарной системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (C-D) эвтектической реакции  $L \rightarrow t\text{-ZrO}_2 + \text{SiO}_2$  ( $L \rightarrow C+D1$ ) при температуре  $1687^\circ\text{C}$  предшествует образование циркона по реакции  $\text{SiO}_2 + t\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$  ( $C+D1 \rightarrow R3$ ) при  $1676^\circ\text{C}$ . Вследствие этого, реакцию в трехкомпонентной системе при температуре  $1660^\circ\text{C}$  нельзя считать перитектической (P) и следует отнести ко II классу. Однако это четырехфазное превращение U:  $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4 + L$  ( $C+D \rightarrow R3+L$ ) и квазиперитектическим (Q) не является. Ему соответствует сосуществование циркона с расплавом, поэтому и соответствующая невариантная точка при построении 3D-модели обозначается буквой U, а не Q, как было указано выше.

Несмотря на то, что наибольшее практическое значение имеют расплавы, формируемые в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (B-C-D) при высоких температурах, не менее важно получить представление и о процессах, происходящих в твердофазных областях системы, что невозможно сделать без учета всех полиморфных переходов.

Таким образом, в субсолидусе можно было ожидать появление еще пяти невариантных реакций, в том числе четырех – эвтектоидных [76].

Завершению кристаллизации соответствует формирование трехфазных субсолидусных областей:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $m$ - $\text{ZrO}_2$  -  $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$  (B-D2-R4),  $m$ - $\text{ZrO}_2$  -  $\text{ZrSiO}_4$  -  $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$  (D2-R3-R4),  $LQ$ - $\text{SiO}_2$  -  $\text{ZrSiO}_4$  -  $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$  (C3-R3-R4). Однако расчеты с помощью базы данных NUCLEA при температурах выше и ниже  $1054^\circ\text{C}$  показали, что такая триангуляция возможна лишь при высоких температурах [104]. При более низких температурах (ниже  $1054^\circ\text{C}$ ) триангуляция в субсолидусе приводит к другим трем подсистемам:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $m$ - $\text{ZrO}_2$  -  $\text{ZrSiO}_4$  (B-D2-R3),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrSiO}_4$  -  $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$  (B-R3-R4),  $LQ$ - $\text{SiO}_2$  -  $\text{ZrSiO}_4$  -  $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$  (C3-R3-R4).

Таким образом, следуя информации о данных по бинарным системам и о поверхностях ликвидуса тройной системы, в субсолидусе следует ожидать появление еще шести невариантных реакций, в том числе четырех – эвтектоидных ( $E_3$ - $E_6$ ), квазиперитектоидной ( $Q_2$ ) и перитектоидной (P), как показано в схеме моно- и невариантных состояний (табл. 1) [76, 105, 106].

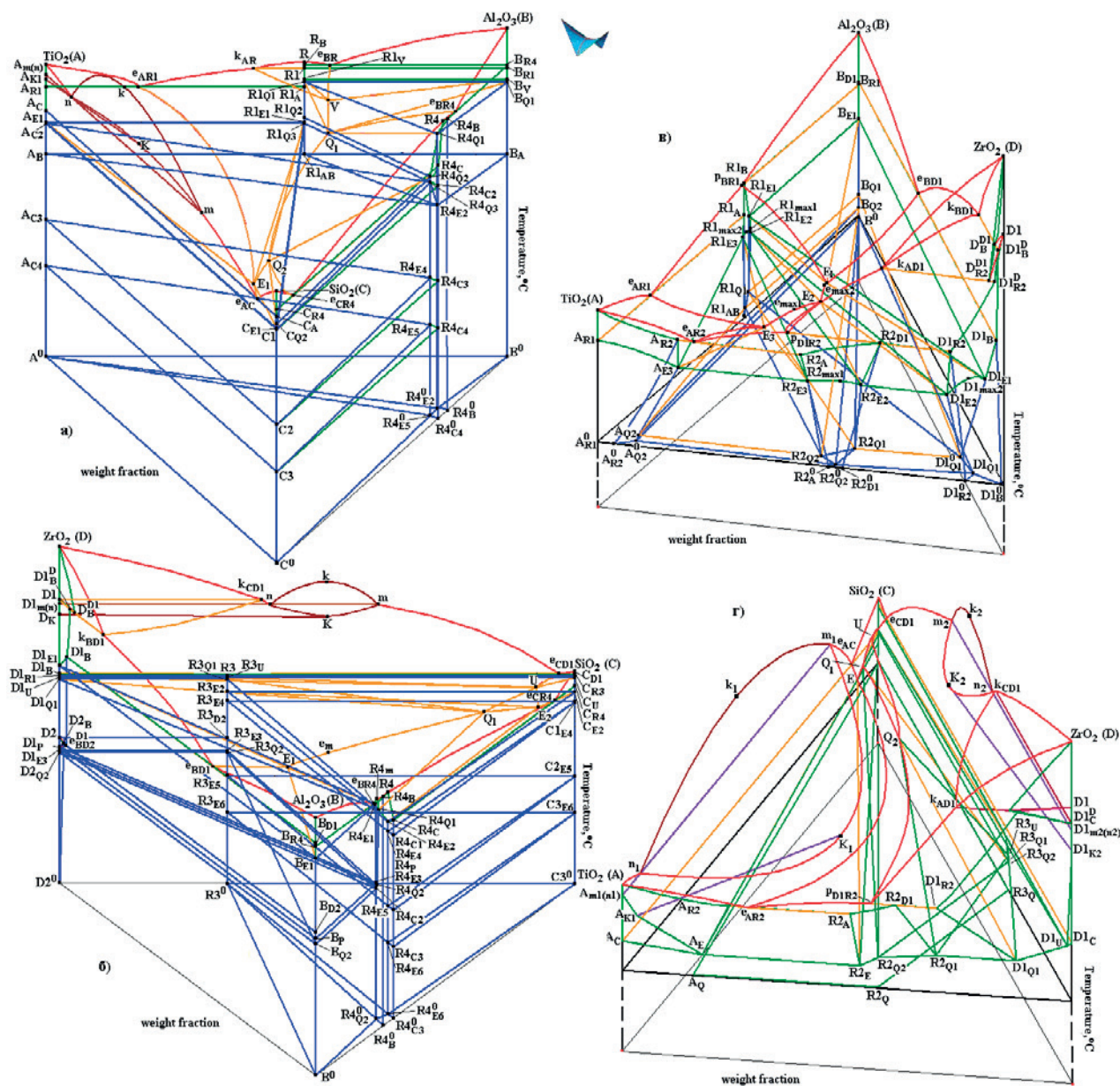


В. И. Луцык и др. Фазовые превращения в системах, образованных оксидами титана, кремния, алюминия...

Табличная схема моно- и невариантных состояний преобразуется в трехмерную схему с помощью программы PD Designer [92] (рис. 3). Сначала строятся все изотермические симплексы, соответствующие невариантным реакциям: треугольники для  $E_1$ – $E_6$  и  $P$ , потом – четырехугольники для  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $U$ . К ним подводятся (сначала – прямыми линиями) направляющие всех линейчатых поверхностей и, в итоге, получается 3D-схема моно- и невариантных состояний, фрагмент которой показан на рис. 3а. Достаива-

ние на полученный каркас поверхностей, имитирующих ликвидус, солидус, сольвус, трансус, дает прототип фазовой диаграммы. Он состоит из 195 поверхностей и 72 фазовых областей. Далее для перехода к 3D-модели фазовой диаграммы реальной системы (рис. 4б) базовые точки перемещаются в позиции, заданные реальными координатами, и затем корректируется кривизна линий и поверхностей.

Представленные в [88] политермические разрезы могут помочь при оценке качества прове-



**Рис. 4.** Компьютерные 3D-модели фазовых диаграмм  $\text{TiO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  (A–B–C) (а),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{ZrO}_2$  (B–C–D) (б),  $\text{TiO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$  (A–B–D) (в) и  $\text{TiO}_2$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{ZrO}_2$  (A–C–D) (г), построенные выше  $1280^\circ\text{C}$  и  $1400^\circ\text{C}$  (в), соответственно, с бинарными соединениями  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (R1),  $\text{ZrTiO}_4$  (R2),  $\text{ZrSiO}_4$  (R3),  $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$  (R4)

денных расчетов при помощи 3D компьютерной модели. Следует учесть, что они построены при температурах выше 1500 °C и не позволяют оценивать результаты проведенного моделирования в субсолидусе.

При сравнении разрезов, полученных 3D-моделью, с 14-ю политермическими разрезами, показанными в [88], принципиальных расхождений не обнаружено. Однако обращает на себя внимание неприемлемая для сечений линейчатых поверхностей форма линий, полученных при пересечении вертикальной плоскостью линейчатых границ трехфазных областей (например, на границах области  $L1+L2+D1$ , обозначенной на рис. 5б как  $2L+Tss$ ). Кроме того, области ограниченной растворимости компонентов и циркона (R3) в полиморфных модификациях  $ZrO_2$  в 3D-модели так малы, что, в отличие от [88], на политермическом разрезе  $S(0, 0.9, 0.1) - ZrO_2$  (рис. 5а) они не видны. Однако, в противоположность [88], на этом разрезе проявляются двухфазные области муллита (R4) со всеми четырьмя модификациями  $SiO_2$  (C).

На основе 3D-модели фазовой диаграммы системы  $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  произведен расчет диаграмм вертикального материального баланса для заданного центра масс во всем интервале температур (рис. 6а, табл. 2).

Например, кристаллизация расплава  $G(0.34, 0.46, 0.20)$  проходит стадии:

- выделения первичных кристаллов  $t-ZrO_2$  (D1) в интервале от 1896.9 до 1677 °C;
- эвтектической кристаллизации  $t-ZrO_2$  и муллита  $Al_6Si_2O_{13}$  (R4) в пределах 1677–1645 °C;
- квазиперитектической невариантной реакции  $Q_1$  при 1645 °C:  $L+D1 \rightarrow R3+R4$ ;

– эвтектического выделения муллита и циркона в интервале 1645–1550 °C, переходящего в эвтектическое невариантное превращение  $E_2$  при 1550 °C совместно с  $SiO_2$  (C). Далее следуют три полиморфных эвтектоидных превращения между модификациями  $SiO_2$  при температурах 1470, 867 и 573 °C, соответственно (табл. 2). Эти же этапы кристаллизации подтверждаются расчетом траекторий фаз (рис. 6б), где путь кристаллизации для центра масс G показан зеленой линией.

### 3.3. 3D-модель фазовой диаграммы $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$

Ранее была разработана упрощенная 3D-модель фазовой диаграммы системы  $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$  (A-B-C) при конгруэнтном плавлении титаната алюминия и включающая только ее высокотемпературную часть (выше 1470 °C) [107].

Если выбрать за основу тот вариант фазовой диаграммы  $TiO_2-Al_2O_3$ , в котором не учитывается образование соединения  $Al_6Ti_2O_{13}$ , но принимается во внимание полиморфизм  $AlTiO_5$ , то его высокотемпературной полиморфной модификации присваивается обозначение R, низкотемпературной – R1, мулиту  $Al_6Si_2O_{13}$  – R4 (рис. 4а).

Оксиды кремния и титана взаимодействуют по эвтектической схеме. Расплаивание жидкости  $L1 \rightarrow L2 + TiO_2$  ( $L1 \rightarrow L2+A$ ), зафиксированное в бинарной системе  $TiO_2-SiO_2$  (A-C), в тройной системе  $TiO_2-Al_2O_3-SiO_2$  (A-B-C) проявляется слабо, лишь в виде небольшого купола  $mknK$  на поверхности ликвидуса  $TiO_2$ . Оно влияет только на геометрию поверхности солидуса оксида титана в виде складки  $A_{m(n)}A_K$ , сопряженной с линией пересечения купола расслаивания с этой поверхностью ликвидуса.

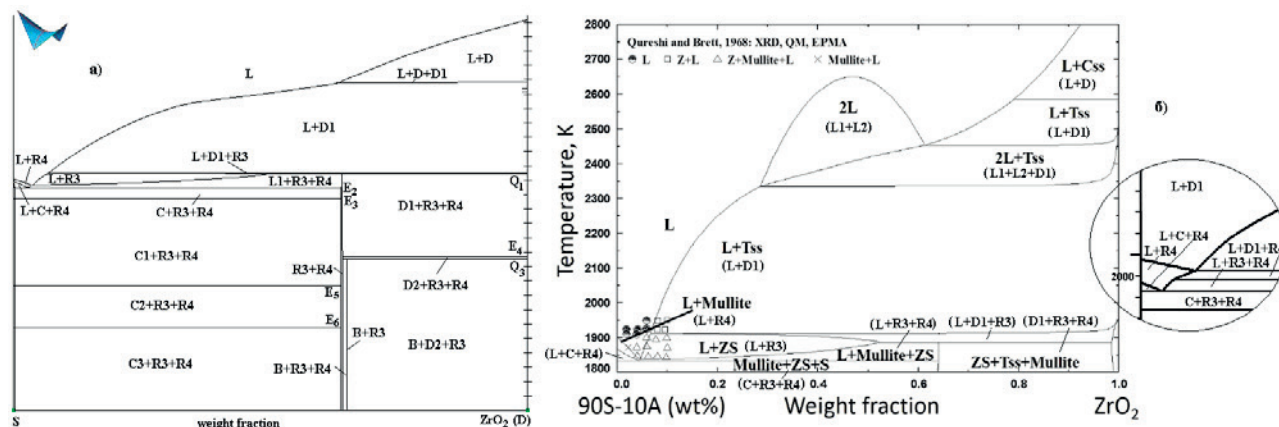
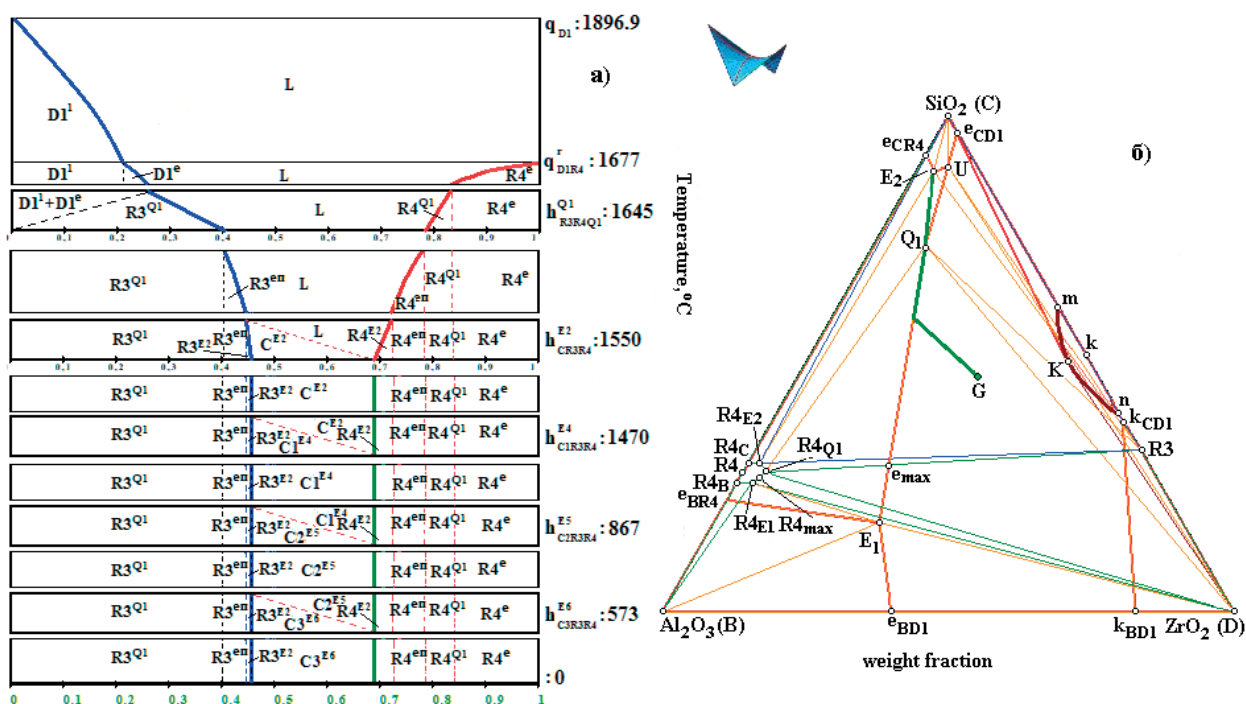


Рис. 5. Политермический разрез  $S(0.1, 0.9, 0)-ZrO_2$  (D): 3D-модели (а), рассчитанный по CALPHAD-технологии [88] (б)



**Рис. 6.** Диаграмма материального баланса, демонстрирующая изменение фазового состава расплава G(0.34, 0.46, 0.20) при его кристаллизации в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (B-C-D) (а) и траектории расплава (б) (температура °C, составы – мас. доли)

**Таблица 2.** Расчет массовых долей фаз при кристаллизации расплава G(0.34, 0.46, 0.20) в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (B-C-D) (рис. 6) вплоть до окончания реакции  $E_2$  (температура °C, составы – мас. доли)\*

Фазовая область	$T, ^\circ\text{C}$	Массовые доли фаз
L+D1 ( $L \rightarrow D1^1$ )	1896.9 1677	$L=1, D1=0$ $L=0.758, D1^1=0.242$
L+D1+R4 ( $L \rightarrow D1^e+R4^e$ )	1677 1645	$L=0.758, D1^1=0.242, R4=0$ $L=0.563, D1(D1^1=0.242, D1^e=0.042)=0.284, R4^e=0.153$
L+D1 $\rightarrow$ R3 <sup>Q1</sup> +R4 <sup>Q1</sup>	1645	$L=0.563, D1(D1^1=0.242, D1^e=0.042)=0.284, R4^e=0.153, R3=0$ $L=0.345, D1=0, R3^{Q1}=0.447,$ $R4(R4^e=0.153, R4^{Q1}=0.055)=0.208$
L+R3+R4 ( $L \rightarrow R3^{en}+R4^{en}$ )	1645 1550	$L=0.345, R3^{Q1}=0.447, R4(R4^e=0.153, R4^{Q1}=0.055)=0.208;$ $L=0.249, R3(R3^{Q1}=0.447, R3^{en}=0.039)=0.486;$ $R4(R4^e=0.153, R4^{Q1}=0.055, R4^{en}=0.057)=0.265$
$L \rightarrow C^{E2}+R3^{E2}+R4^{E2}$	1550	$L=0.249, R3(R3^{Q1}=0.447, R3^{en}=0.039)=0.486;$ $R4(R4^e=0.153, R4^{Q1}=0.055, R4^{en}=0.057)=0.265; C=0$ $L=0; R3(R3^{Q1}=0.447, R3^{en}=0.039, R3^{E2}=0.01)=0.496; R4(R4^e=0.153,$ $R4^{Q1}=0.055, R4^{en}=0.057, R4^{E2}=0.029)=0.294; C^{E2}=0.210$

\*1 – первичная кристаллизация; <sup>e</sup> – моновариантная эвтектическая кристаллизация;

<sup>en</sup> – постперитектическая моновариантная кристаллизация;

<sup>Q</sup> – инвариантная квазиперитектическая перегруппировка масс;

<sup>E</sup> – инвариантная эвтектическая (эвтектоидная) кристаллизация

Так как в бинарной системе  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A-B) конгруэнтно плавящийся титанат алюминия  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (R1) разбивает ее на две подсистемы:  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (A-R1) и  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (R1-B), то у высокотемпературной модификации R две вет-

ви ликвидуса «уходят» как в подсистему с  $\text{TiO}_2$  (линия ликвидуса –  $Rk_{AR}$ ), так и в другую – с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (линия  $Re_{BR}$ ) (рис. 4а).

Важно отметить, что полиморфизм  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  в подсистемах проявляется по-разному. В подси-



стеме  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  (A-R1) – по метатектической реакции  $\text{R} \rightarrow \text{R1} + \text{L}$ , так что в этой подсистеме ликвидус состоит из трех ветвей, соответствующих началу первичной кристаллизации  $\text{TiO}_2$  (A) (линия  $\text{Ae}_{\text{AR1}}$ ), а также соединений R (линия  $\text{Rk}_{\text{AR}}$ ) и R1 (линия  $\text{k}_{\text{AR}}\text{e}_{\text{AR1}}$ ) (рис. 4а). Во второй подсистеме –  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  (R1-B) – ликвидус составлен из двух ветвей – начала первичной кристаллизации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B) (линия  $\text{Be}_{\text{BR}}$ ) и R (линия  $\text{Re}_{\text{BR}}$ ). Полиморфный переход происходит ниже ликвидуса по эвтектоидной реакции  $\text{R} \rightarrow \text{R1} + \text{B}$ .

Еще одной особенностью титаната алюминия является его разложение на исходные оксиды при 1300 °C [51].

В системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (B-C) муллит  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (R4) разбивает систему на две эвтектические подсистемы:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (B-R4) и  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{-SiO}_2$  (R4-C).

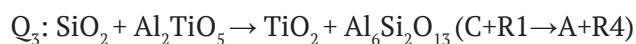
Обе бинарные системы, формируемые оксидом кремния, отличаются полиморфные переходы между четырьмя модификациями оксида кремния (C). Полиморфные переходы носят вырожденный характер и их тип не ясен. В 3D-модели предполагается, что имеют место эвтектоидные превращения. В системе с  $\text{TiO}_2$  (A) они проходят с участием оксида титана (A):  $\text{C} \rightarrow \text{C1} + \text{A}$ ,  $\text{C1} \rightarrow \text{C2} + \text{A}$ ,  $\text{C2} \rightarrow \text{C3} + \text{A}$ , в системе с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B) – с участием муллита (R4):  $\text{C} \rightarrow \text{C1} + \text{R4}$ ,  $\text{C1} \rightarrow \text{C2} + \text{R4}$ ,  $\text{C2} \rightarrow \text{C3} + \text{R4}$ .

Для продолжения построения 3D-модели необходимо разобрать строение фазовой диаграммы в субсолидусе. После окончания реакций  $\text{Q}_1$ ,  $\text{Q}_2$ ,  $\text{E}_1$  (см. раздел 2.2 и рис. 2а) появляются три тройные подсистемы: B-R1-R4 (после  $\text{Q}_1$ ), C-R1-R4 (после  $\text{Q}_2$ ), A-R1-C (после  $\text{E}_1$ ). Однако после завершения эвтектической реакции  $\text{E}_1$  кристаллизация не заканчивается. Во-первых, происходят три полиморфных перехода оксида кремния. Во-вторых, в бинарной системе  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (A-B) низкотемпературная полиморфная модификация титаната алюминия (R1) разлагается на исходные оксиды  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Естественно, что и в тройной системе ожидается разложение R1.

Ранее [105], в аналогичной системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (B-C-D) была зафиксирована перегруппировка: в подсистеме B-R3-R4-D стабильная диагональ D-R4 заменила диагональ B-R3. Похожая ситуация складывается и в системе  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (A-B-C): подсистема A-R1-R4-C после окончания реакций  $\text{Q}_2$  и  $\text{E}_1$  имеет стабильную диагональ C-R1. Высока вероятность того, что может произойти такая перегруппировка, в которой, благодаря нонвари-

антному превращению  $\text{Q}_3$ :  $\text{C} + \text{R1} \rightarrow \text{A} + \text{R4}$  квази-перитектоидного типа, стабильной станет другая диагональ – A-R4. Объясняется это тем, что в любых вариантах двойной системы (рис. 4) титанат алюминия R1 разлагается на A и B. Следовательно, для создания условий его разложения в тройной системе можно ожидать такую триангуляцию, чтобы появились подсистемы A-R1-R4 и B-R1-R4 с исчезающей впоследствии диагональю R1-R4. Таким образом, после завершения реакции (перегруппировки)  $\text{Q}_3$  субсолидус должен представлять собой три подсистемы: по-прежнему B-R1-R4 (после  $\text{Q}_1$ ), а также A-R1-R4 и A-C-R4. Далее в подсистемах A-R1-R4 и B-R1-R4 должен исчезнуть разделяющий их отрезок R1-R4, это должно произойти после разложения R1 на A и B (в присутствии R4) по реакции  $\text{E}_2$ :  $\text{R1} \rightarrow \text{A} + \text{B} + \text{R4}$ .

Подтверждают эти рассуждения и литературные данные: в [68] говорится о том, что при 1469.85 °C экспериментально зафиксирована реакция:



или перегруппировка от диагонали C+R1 к диагонали A+R4, а в [67] исследования в субсолидусной области показали образование при 1470–1300 °C (то есть в интервале между реакциями  $\text{Q}_3$  и  $\text{E}_2$ ) двух фазовых областей:  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (A+C+R4) и  $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (A+R1+R4).

Если в двойной системе  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (A-B) разложение титаната алюминия (R1) происходит при 1300 °C и нулевой взаимной растворимости обоих исходных оксидов, то и в тройной системе, скорее всего, это разложение  $\text{E}_2$ :  $\text{R1} \rightarrow \text{A} + \text{B} + \text{R4}$  должно быть при той же температуре 1300 °C. Следовательно, перегруппировку  $\text{Q}_3$  можно ожидать в температурном интервале  $T_{\text{E2}} < T < T_{\text{E1}}$ . В [68] указана температура 1470 °C / 1743 K.

После разложения R1 по реакции  $\text{E}_2$  кристаллизация в подсистеме A-B-R4 завершается. Во второй подсистеме – A-C-R4 – после перегруппировки  $\text{Q}_3$  следует цепочка полиморфных переходов  $\text{E}_3$ :  $\text{C} \rightarrow \text{C1} + \text{A} + \text{R4}$ ,  $\text{E}_4$ :  $\text{C1} \rightarrow \text{C2} + \text{A} + \text{R4}$ ,  $\text{E}_5$ :  $\text{C2} \rightarrow \text{C3} + \text{A} + \text{R4}$ .

Таким образом, формируется 3D-модель фазовой диаграммы  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (A-B-C), которая состоит из 173-х поверхностей и 64-х фазовых областей (рис. 4а).

При построении 3D-модели использовались данные о строении бинарных систем: по системе  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  [18], по  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [51],  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [29], а для тройной системы были взяты данные по лик-

видусу, опубликованные в [68]. Выбор обусловлен тем, что эти данные получены экспериментальным путем и содержат наиболее полную информацию о строении фазовых диаграмм бинарных систем, поверхностей ликвидуса и возможных протекающих превращений в субсолидусе.

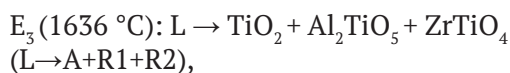
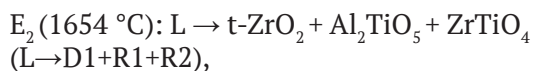
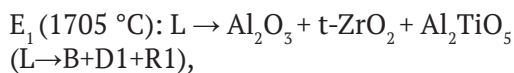
Для оценки адекватности 3D-модели проведено сопоставление модельных разрезов и полученных в [68]. Разрезы имеют хорошее согласование, что подтверждает корректность построенной модели.

### 3.4. 3D модели фазовых диаграмм

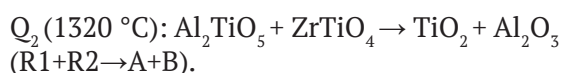
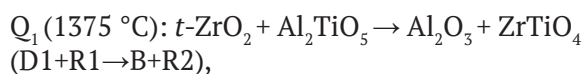
#### $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$

При построении 3D-моделей фазовых диаграмм тройных систем, основанных на бинарной системе  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (A-D) с добавлением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B) (рис. 4в) и  $\text{SiO}_2$  (рис. 4г), за основу была положена такая трактовка двойной системы  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (A-B), в которой отсутствует полиморфизм титаната алюминия, а тип его плавления принимается за инконгруэнтный (рис. 1е). Такая версия принята в одной из недавних работ [51], но экспериментальная работа в этом направлении продолжается. Тем не менее, недостающие данные не являются препятствием для построения 3D-модели, потому что возможная в будущем корректировка типа плавления титаната алюминия не потребует значительных изменений в геометрии диаграммы состояния и даже в случае подтверждения полиморфизма  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (R1), согласно [52], поле его ликвидуса придется разбить на два фрагмента, что существенно не повлияет на 3D-модель в целом и затронет лишь несколько фрагментов «верхней» по температуре части фазовой диаграммы.

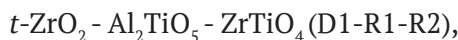
По данным [77] в системе с оксидом алюминия на ликвидусе имеют место три эвтектических превращения (рис. 2в):



а также перегруппировки в субсолидусе:



После эвтектических превращений система триангулируется на три подсистемы:



Затем наступает этап первой перегруппировки, при которой, в результате реакции  $Q_1$ , стабильная диагональ  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  (D1-R1) сменяется на  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrTiO}_4$  (B-R2). Результатом второй перегруппировки становится разложение титаната алюминия (R1) на  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A и B), а система разбивается на две подсистемы:  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrTiO}_4$  (или A-B-R2),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}t\text{-ZrO}_2\text{-ZrTiO}_4$  (B-D1-R2).

При построении 3D компьютерной модели фазовой диаграммы системы  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  учитывались экспериментальные и расчетные данные о строении бинарных систем и поверхностях первичной кристаллизации, опубликованные в [2, 6–7, 49, 51, 77].

Координаты тройных эвтектик ( $E_1, E_2$ ) определены в [77] экспериментально. Также установлены температуры новариантных превращений  $Q_1$  и  $Q_2$  в субсолидусе. (Координаты точек максимума на моновариантных линиях ликвидуса получены в [77] только расчетным путем, поэтому в 3D-модели они задавались приблизительно).

В итоге, компьютерная 3D-модель фрагмента фазовой диаграммы, ограниченного снизу по температуре  $1280^\circ\text{C}$ , формируется сборкой из 77 поверхностей и 27 фазовых областей.

3D-модель фазовой диаграммы  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (A-C-D) ограничена температурой  $1400^\circ\text{C}$ , поскольку именно при температурах 1400 и  $1500^\circ\text{C}$  даны изотермические разрезы в [82]. И лишь по этой, ограниченной, информации можно оценить качество полученной 3D-модели.

Две области расслаивания жидкости со стороны бинарных систем с оксидом кремния представляют собой два купола, расположенных на поверхностях начала кристаллизации  $\text{TiO}_2$  и тетрагональной формы  $\text{ZrO}_2$ , соответственно (рис. 2г). Кроме полей первичной кристаллизации кубической формы  $\text{ZrO}_2$ , а также  $\text{SiO}_2$  и титаната циркония ( $e_{\text{AR2}}E_{Q_2}Q_1p_{\text{D1R2}}$ ) на ликвидусе проявляется внутреннее поле циркона ( $Q_1Q_2U$ ).

Всего в системе имеют место четыре невариантные реакции с участием расплава, в том числе две – квазиперитектические и одна – эвтектическая:

В. И. Луцык и др. Фазовые превращения в системах, образованных оксидами титана, кремния, алюминия...

$Q_1$  (1575 °C):  $L + t\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrTiO}_4 + \text{ZrSiO}_4$   
(L+D1→R2+R3),

$Q_2$  (1545 °C):  $L + \text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{ZrTiO}_4$   
(L+R3→C+R2),

E (1500 °C):  $L \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{ZrTiO}_4$   
(L→A+C+R2).

Как говорилось выше, 3D модель строилась по данным, приведенным в работе [82], в которой температура невариантной перитектической реакции P:  $L + \text{SiO}_2 + t\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$  (L+C+D1→R3) указана равной 1670 °C, тогда как температуре образования циркона  $\text{SiO}_2 + t\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4$  (C+D1→3), согласно данным [1], соответствует 1676 °C, что выше температуры тройной перитектики. В таком случае одно из двух: либо невариантная реакция в тройной системе не перитектическая, либо циркон разлагается при температуре ниже, чем 1670 °C.

При построении 3D-модели было принято решение, что невариантная реакция, названная в [82] как перитектическая, таковой не является. Формально, согласно направлениям по снижению температуры на моновариантных линиях ликвидуса (рис. 2г), эту реакцию, действительно, можно было бы рассматривать как перитектическую, но, поскольку этой реакции предшествует, наряду с бинарной эвтектикой  $e_{\text{CD1}}$ :  $L \rightarrow \text{SiO}_2 + t\text{-ZrO}_2$  (L→C+D1) при 1687 °C, образование циркона при температуре 1676 °C, то эта невариантная реакция при 1670 °C, скорее всего, имеет вид

U:  $\text{SiO}_2 + t\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrSiO}_4 + L$  (C+D1→R3+L),

что соответствует тоже образованию циркона, но в присутствии расплава L. Поскольку терминология по невариантным реакциям не унифицирована, то в 3D-модели обсуждаемой реакции присвоена буква U.

Таким образом, на настоящий момент в тройной системе после квазиперитектической реакции  $Q_1$  ниже 1575 °C формируется трехфазная область  $\text{ZrO}_2 + \text{ZrTiO}_4 + \text{ZrSiO}_4$  (D1+R2+R3). Высока вероятность того, что в подсистеме  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrSiO}_4$   $\text{ZrTiO}_4$  (A-C-R3-R2), первоначально разбиваемой диагональю  $\text{SiO}_2\text{-ZrTiO}_4$  (C-R2), согласно [82], произойдет перегруппировка  $\text{SiO}_2 + \text{ZrTiO}_4 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{ZrSiO}_4$  (C+R2→A+R3). О фазовых превращениях в остальном концентрационном пространстве фазовой диаграммы после перегруппировки при температурах ниже 1400 °C можно будет судить только после дополнительного изучения двойной системы  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  (A-D) в субсолидусе.

Таким образом, 3D-модель фрагментарной фазовой диаграммы собирается из 67 поверхностей и 26 фазовых областей.

На проекции поверхностей ликвидуса, представленного в [82], не показано образование области расслаивания со стороны бинарной системы  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ , а также не отображена поверхность ликвидуса, соответствующая кубической модификации c- $\text{ZrO}_2$ . Поэтому при конструировании фазовой диаграммы для формирования купола расслаивания была дополнительно задана линия бинарной монотектики при 2250 °C в диапазоне 41–62 вес. %  $\text{SiO}_2$ , а также верхняя критическая точка при 2430 °C и 53 вес. %  $\text{SiO}_2$  по [23].

В 3D-модели фазовой диаграммы учитывались конфигурация и кривизна поверхностей ликвидуса и купола расслаивания со стороны бинарной системы  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Соответствующая поверхность расслаивания, возникающая в поле кристаллизации  $\text{TiO}_2$ , занимает значительную площадь и в проекции распространяется до середины треугольника составов. При моделировании поверхности ликвидуса, отвечающей первичной кристаллизации циркона, учитывалась s-образная форма линии ликвидуса на границе поля циркона и тетрагональной формы  $\text{ZrO}_2$ . Дополнительно в 3D-модели была задана поверхность расслаивания, примыкающая к бинарной системе  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , а также поверхность первичной кристаллизации кубической формы  $\text{ZrO}_2$ , которые ранее не были учтены в [82].

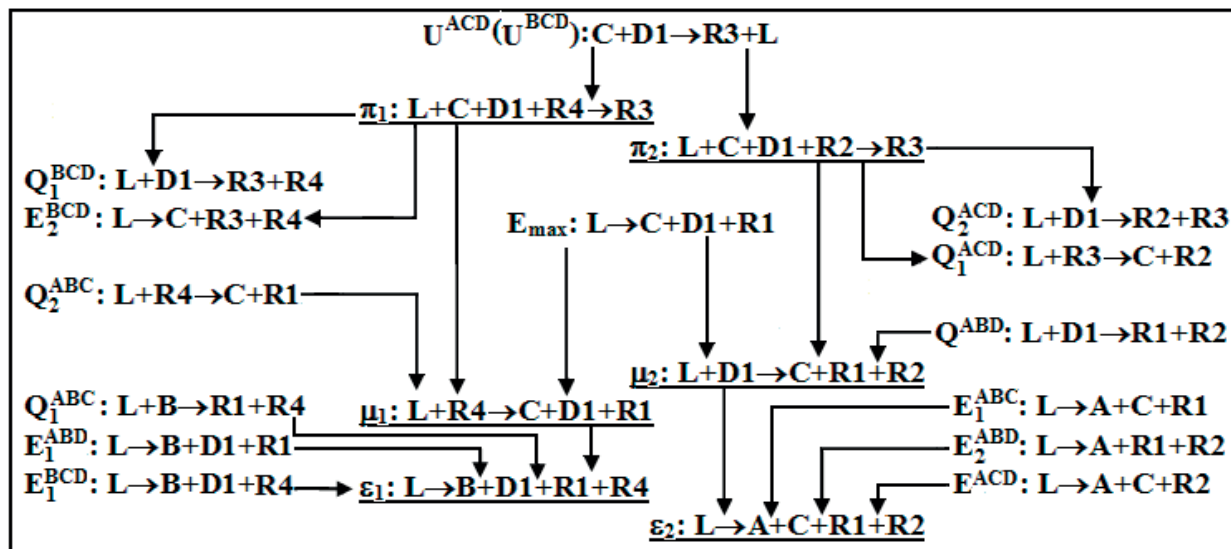
#### 4. 4D модель изобарной фазовой диаграммы четверной системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ и прогноз геометрического строения ее высокотемпературной части

На основе данных о невариантных превращениях в ограняющих системах разработана схема фазовых реакций для четверной системы  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (табл. 3) [108]. Она получается симметричной и состоит из двух частей, в каждой из которых есть перитектическая реакция  $\pi$ , квазиперитектическая  $\mu$  и эвтектическая  $\epsilon$ . Основное различие в этих реакциях – участие либо муллита, либо – титаната циркония. В обеих перитектических реакциях образуется циркон, в квазиперитектических превращениях завершают кристаллизацию либо титанат циркония (в  $\mu_2$ ), либо тетрагональная полиморфная модификация оксида циркония (в  $\mu_1$ ).

После окончания эвтектических реакций тетраэдрация приводит к четырем подсистемам (рис. 7):



**Таблица 3.** Схема фазовых реакций с участием расплава в системе  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2^*$



\* Исходные оксиды обозначены как  $\text{TiO}_2$  – A,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – B,  $\text{SiO}_2$  – C,  $\text{c-ZrO}_2$  – D,  $\text{t-ZrO}_2$  – D1, соединения –  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  – R1,  $\text{ZrTiO}_4$  – R2,  $\text{ZrSiO}_4$  – R3,  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  – R4

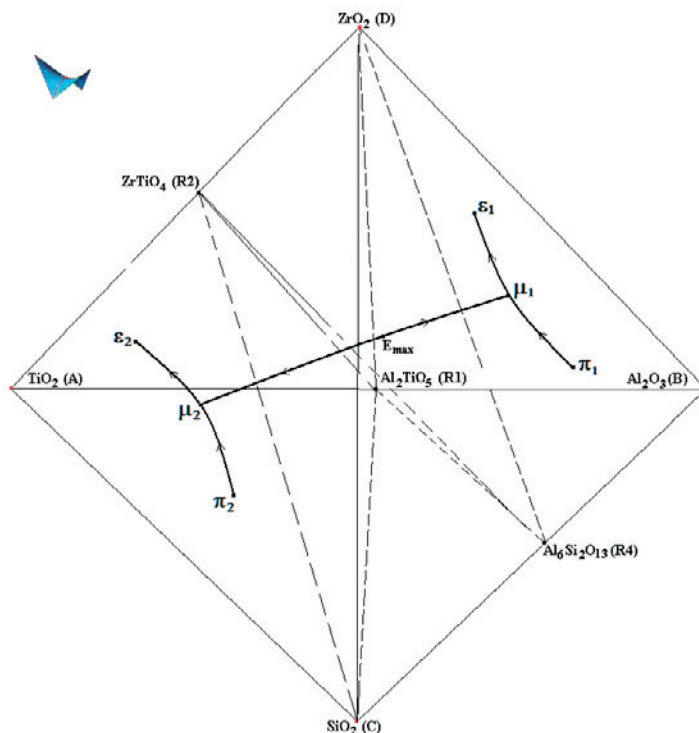
Верхними индексами отмечены неинвариантные точки соответствующих тройных систем

$\text{TiO}_2$  –  $\text{SiO}_2$  –  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  –  $\text{ZrTiO}_4$  (A-C-R1-R2) 0 – после  $\epsilon_2$  при  $T < 1470^\circ\text{C}$ ,

$\text{SiO}_2$  –  $\text{t-ZrO}_2$  –  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  –  $\text{ZrTiO}_4$  (C-D1-R1-R2) – после  $\mu_2$ ,

$\text{SiO}_2$  –  $\text{t-ZrO}_2$  –  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  –  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (C-D1-R1-R4) – после  $\mu_1$ ,

$\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $(\text{t-ZrO}_2)$  –  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  –  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (B-D1-R1-R4) – после  $\epsilon_1$  при  $T < 1480^\circ\text{C}$ .



**Рис. 7.** Схема тетраэдрации системы  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  с соединениями  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (R1),  $\text{ZrTiO}_4$  (R2),  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (R4) после завершения эвтектических реакций и наброском моновариантных линий ликвидуса, связывающих четверные неинвариантные точки

Из схемы можно получить описания контуров десяти гиперповерхностей ликвидуса и десяти – солидуса (ликвидус циркона состоит из двух фрагментов). Расслаивание жидкости, которое имеет место в бинарных системах  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , как в соответствующих тройных, так и в четверной системе, остается самостоятельным и никак не влияет ни на общую геометрическую конфигурацию фазовой диаграммы четверной системы, ни на фазовые превращения в этой системе. Кроме того, согласно схеме, в системе образуются 19 трехфазных областей с участием расплава (с учетом двух областей с расслаиванием  $\text{L1}+\text{L2}+\text{TiO}_2$  и  $\text{L1}+\text{L2}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и 18 – аналогичных четырехфазных областей.

## 5. Выводы и заключение

Для системы  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  всего возможны восемь вариантов строения ликвидуса, различающихся типом плавления как муллита (конгруэнтный или инконгруэнтный), так и титаната алюминия, в том числе наличием или отсутствием у него полиморфизма, а также возможностью образования еще одного соединения –  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ .

Для одного из вариантов, а именно – конгруэнтно плавящихся муллита и титаната алюминия с двумя полиморфными модификациями – построена трехмерная компьютерная модель, которая может быть легко трансформирована в любую из семи других вариантов в случае появления новых, уточненных экспериментальных данных.

Поскольку фазовые превращения в системе  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  не имеют однозначного описания, то моделирование двух тройных систем, формируемых на ее основе, ограничено температурами разложения титаната алюминия:

– 1280 °C при построении четырех вариантов фазовой диаграммы  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ , обусловленных наличием четырех версий фазовой диаграммы  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , качество 3D-моделей можно оценить сравнением с представленными в литературе изотермическими разрезами [77];

– 1400 °C для обеих версий 3D-модели фазовой диаграммы  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (построенных в предположении, что циркон образуется либо по перитектической, либо – по перитектоидной реакции), поскольку в таком случае появляется возможность сравнения модельных разрезов при 1400 и 1500 °C с опубликованными [82].

Из четырех возможных вариантов фазовых диаграмм  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ , в которых различа-

ются типы плавления муллита и циркона, построены два варианта 3D-моделей: при конгруэнтном плавлении муллита циркон образуется либо по перитектической, либо – по перитектоидной реакции.

В целом, 3D-модели фазовых диаграмм рассмотренных тройных систем после незначительных корректировок, которые могут потребоваться при поступлении новой, уточняющей информации, можно использовать на практике.

Для четырехкомпонентной системы  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  выведена схема фазовых реакций с участием расплава, которая включает шесть пятифазных невариантных реакций: две перитектические, две эвтектические и две – квазиперитектические.

Предполагается, что ее ликвидус состоит из 12-ти гиперповерхностей, из которых две соответствуют областям расслаивания жидкости, остальные десять – началу первичной кристаллизации исходных оксидов, включая две высокотемпературные полиморфные модификации оксида циркония, двух конгруэнтно плавящихся соединений – титаната алюминия и муллита – и инконгруэнтно плавящегося титаната циркония, а также двух фрагментов гиперповерхности ликвидуса циркона.

Полученный прототип ликвидуса четырехкомпонентной оксидной системы станет основой для дальнейшего планирования экспериментального определения, прежде всего, координат выведенных шести невариантных точек.

## Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

## Список литературы

1. Buttermann W. C., Foster W. R. Zircon stability and the  $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  phase diagram. *American Mineralogist*. 1967;52(5-6): 880–885.
2. Lakiza S. M., Lopato L. M. Stable and metastable phase relations in the system alumina-zirconia-yttria. *Journal of the American Ceramic Society*. 1997;80(4): 893–902. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02919.x>
3. Федоров П. П. Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>

4. Fischer G. R., Manfredo L. J., McNally R. N., Doman R. C. The eutectic and liquidus in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  system. *Journal of Materials Science*. 1981;16: 3447–3451. <https://doi.org/10.1007/BF00586307>
5. Jerebtsov D. A., Mikhailov G. G., Sverdina S. V. Phase diagram of the system:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ . *Ceramics International*. 2000;26: 821. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00023-7)
6. Lakiza S., Fabrichnayay O., Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F. Phase diagram of the  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006;26: 233–246. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.11.011>
7. Fabrichnaya O., Aldinger F. Assessment of thermodynamic parameters in the system  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *International Journal of Materials Research*. 2004;95: 27–39. <https://doi.org/10.3139/146.017909>
8. Bunting E. N. Phase equilibria in the systems  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Bureau of Standards Journal of Research*. 1933;11: 719–725. <https://doi.org/10.6028/jres.011.049>
9. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапшин В. В., Курцева Н. Н. *Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск 1. Двойные системы*. Ленинград: изд-во Наука, Ленинградское отделение; 1969. 822 с.
10. Umezū S., Kakiuchi F. Investigations on iron blast. Furnace slags containing titanium. *Nippon Kogyo Kwaishi*. 1930;46: 866–877.
11. DeVries R. C., Roy R., Osborn E. F. The system  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ . *Transactions of the British Ceramic Society*. 1954;53 (9): 525–540.
12. Morey G. W. *Data of geochemistry. Chapter L. Phase-equilibrium relations of the common rock-forming oxides except water*. Washington: United States Government Printing Office; 1964. 146 p. <https://doi.org/10.3133/pp4401>
13. McTaggart G. D., Andrews A. I. Immiscibility area in the system  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 1957;40(5): 167–170. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1957.tb12596.x>
14. Галахов Ф. Я., Арешев М. П., Вавилонова В. Т., Аверьянов В. И. Определение границ метастабильной ликвации в кремнеземистой части системы  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ . *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1974;10 (1): 179–180.
15. Камаев Д. Н., Арчугов С. А., Михайлов Г. Г. Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование системы  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ . *Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды VIII Российского семинара, 6–19 октября 2006, Курган*. Курган: Курганский государственный университет; 2006. с. 35–36.
16. DeCapitani C., Kirschen M. A Generalized multicomponent excess function with application to immiscible liquids in the system  $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1998;62 (23/24): 3753–3763. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00319-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00319-6)
17. Kirschen M., DeCapitani C., Millot F., Rifflet J.-C., Coutures J.-P. Immiscible silicate liquids in the system  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *European Journal of Mineralogy*. 1999;11(3): 427–440. <https://doi.org/10.1127/ejm/11/3/0427>
18. Кириллова С. А., Альмяшев В. И., Гусаров В. В. Спинодальный распад в системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  и формирование иерархически организованных наноструктур. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012;3(2): 100–115. Режим доступа: <https://nanojournal.ifmo.ru/files/volume7/10Almjashev.pdf>
19. Кириллова С. А., Альмяшев В. И., Гусаров В. В. Фазовые соотношения в системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ . *Журнал неорганической химии*. 2011;56 (9): 1539–1546. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16655274>.
20. Boulay E., Nakano J., Turner S., Idrissi H., Schryvers D., Godet S. Critical assessments and thermodynamic modeling of  $\text{BaO}$ - $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  systems and their extensions into liquid immiscibility in the  $\text{BaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  system. *CALPHAD*. 2014;47: 68–82. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.06.004>
21. Ilatovskaia M., Fabrichnaya O. Liquid immiscibility and thermodynamic assessment of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2022;43: 15–31. <https://doi.org/10.1007/s11669-021-00935-4>
22. Geller R. F., Lang S. M. System  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 1949;32: 157–159.
23. Toropov N. A., Galakhov F. Ya. Liquation in  $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  system. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR*. 1956;(2): 153–162. <https://doi.org/10.1007/BF01177636>
24. Бережной А. С. *Многокомпонентные системы окислов*. Киев: Наукова думка; 1970. 542 с.
25. Kwon S. Y., Jung I.-H. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the  $\text{CaO}$ - $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  systems. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(3): 1105–1116. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.008>
26. Камаев Д. Н., Арчугов С. А., Михайлов Г. Г. Study and thermodynamic analysis of the  $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$  system. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2005;78: 200–203. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0259-2>
27. Björkqvall J., Stolyarova V. L. A mass spectrometric study of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  melts using a Knudsen cell. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2001;15: 836–842. <https://doi.org/10.1002/rcm.251>
28. Bowen N. L., Greig J. W. The system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 1924;7(4): 238–254. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1924.tb18190.x>
29. Toropov N. A., Galakhov F. Ya. Solid solutions in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  system. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*. 1958;7(1): 5–9. <https://doi.org/10.1007/BF01170853>
30. Aramaki S., Roy R. Phase diagram for the system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 1962;45(5): 229–242. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11133.x>
31. Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H. F. *Phase diagrams for ceramists*. Ohio: American Ceramic Society; 1964. 600 p.
32. *Атлас шлаков*. Справочник: пер. с нем. / под ред. И. С. Куликова. М.: Металлургия; 1985. 208 с.
33. Strelov K. K., Kashcheev I. D. Phase diagram of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . *Refractories*. 1995;36 (7–8): 244–246. <https://doi.org/10.1007/BF02227394>
34. Fabrichnaya O., Costa e Silva A., Aldinger F. Assessment of thermodynamic functions in the  $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  system. *International Journal of Materials Research*. 2004;95(9): 793–805. <https://doi.org/10.3139/146.017909>
35. de Noirfontaine M. N., Tusseau-Nenez S., Girod-Labianca C., Pontikis V. CALPHAD formalism for Portland clinker: thermodynamic models and databases. *The Journal*



- of Materials Science. 2012;47: 1471–1479. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5932-7>
36. Shepherd E. S., Rankin G. A., Wright F. E. The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia. *American Journal of Science*. 1909;(28): 293–333. Режим доступа: <https://zenodo.org/records/1633772>
37. Klug F. J., Prochazka S. Alumina-silica phase diagram in the mullite region. *Journal of the American Ceramic Society*. 1987;70(10): 750–759. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04875.x>
38. Aksay I. A., Pask J. A. Stable and metastable equilibria in the system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 1975;58(10-14): 507–512. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1975.tb18770.x>
39. Шорников С. И., Арчаков И. Ю., Чемякова Т. Ю. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и фазовых равновесий в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *Журнал физической химии*. 2000;74(5): 775–782. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44524610>
40. Eriksson G., Pelton A. D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , and  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  systems. *Metallurgical Transactions B*. 1993;24B: 807–816. <https://doi.org/10.1007/BF02663141>
41. Mao H., Selleby M., Sundman B. Phase equilibria and thermodynamics in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system – modeling of mullite and liquid. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;88(9): 2544–2551. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00440.x>
42. Yazhenskikh E., Hack K., Müller M. Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags. Part 3: silica-alumina system. *CALPHAD*. 2008;32: 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.05.004>
43. Ban T., Hayashi S., Yasumori A., Okada K. Calculation of metastable immiscibility region in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. *Journal of Materials Research*. 1996;11 (6): 1421–1427. <https://doi.org/10.1557/jmr.1996.0178>
44. Björkvall J., Stolyarova V. L. A mass spectrometric study of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  melts using a Knudsen cell. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2001;15(10): 836–842. <https://doi.org/10.1002/rcm.251>
45. Kwon S. Y., Jung I.-H. Thermodynamic assessment of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  system. *Ceramics International*. 2022;48: 5413–5427. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.085>
46. Lambotte G., Chartrand P. Thermodynamic evaluation and optimization of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-AlF}_3\text{-SiF}_4$  reciprocal system using the modified quasichemical model. *Journal of the American Ceramic Society*. 2011;94: 4000–4008. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04656.x>
47. Igami Y., Ohi S., Miyake A. Sillimanite-mullite transformation observed in synchrotron X-ray diffraction experiments. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017;100: 4928–4937. <https://doi.org/10.1111/jace.15020>
48. Яроцкая Е. Г., Федоров П. П. Мулит и его изоморфные замещения. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2004;20(4): 537–544. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/626>
49. Saenko I., Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O. Experimental investigation of phase relations and thermodynamic properties in the  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2018;101: 386–399. <https://doi.org/10.1111/jace.15176>
50. Troitzsch U., Ellis D. J. The  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  phase diagram. *Journal of Materials Research*. 2005;40(11): 4571–4577. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1116-7>
51. Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O. Thermodynamic description of the Ti-Al-O system based on experimental data. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2017;38 (3): 175–184. <https://doi.org/10.1007/s11669-016-0509-4>
52. Lang S., Fillmore C., Maxwell L. The system beryllia-alumina-titania: phase relations and general physical properties of three-component porcelains. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1952;48: 301–321. Режим доступа: <https://doi.org/10.6028/jres.048.038>
53. Freudenberg B. *Etude de la reaction à l'état solide:  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$* . Tesis Doctoral. École Polytechnique, Lausanne. 1987. 262 p. <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-709>
54. de Arenas I. B. Reactive sintering of aluminum titanate. In: *Sintering of Ceramics-New Emerging Techniques*. Arunachalam Lakshmanan (ed.). InTech; 2012. p. 501–526. <https://doi.org/10.5772/34366>
55. Norberg S. T., Hoffmann S., Yoshimura M., Ishizawa N.  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ , a new phase in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system. *Acta Crystallographica. Section C*. 2005;C61: i35–i38. <https://doi.org/10.1107/s0108270105002532>
56. Hoffmann S., Vasylychko L. O., Trots D. M., Yoshimura M. Thermal expansion of  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  between 20 K and 1173 K. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2010;636: 2059–2059. <https://doi.org/10.1002/zaac.201009020>
57. Hoffmann S., Norberg S. T., Yoshimura M. Melt synthesis of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  containing composites and reinvestigation of the phase diagram  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  by powder X-ray diffraction. *Journal of Electroceramics*. 2006;16: 327–330. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-9873-5>
58. Berger M. H., Sayir A. Directional solidification of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  system. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28: 2411–2419. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.005>
59. Jung I.-H., Eriksson G., Wu P., Pelton A. Thermodynamic modeling of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system and its applications to the Fe-Al-Ti-O inclusion diagram. *ISIJ International*. 2009;49: 1290–1297. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1290>
60. Panda S. K., Jung I.-H. Coupled experimental study and thermodynamic modeling of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system. *ISIJ International*. 2020;60: 31–41. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-006>
61. Азимов С. А., Гуламова Д. Д., Мельник Н. Н., Саркисова М. Х., Сулейманов С. Х., Цапенко Л. М. Исследование титаната алюминия, полученного в солнечной печи. *Известия академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1984;20(3): 469–471.
62. Гуламова Д. Д., Саркисова М. Х. Взаимодействие оксидов алюминия и титана при высоких температурах. *Доклады академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1989;25(5): 789–794.
63. Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Шемчук Д. В., Лопатин С. И., Богданов О. А. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование системы  $\text{TiO}_2\text{-}$

В. И. Луцык и др. Фазовые превращения в системах, образованных оксидами титана, кремния, алюминия...

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Журнал общей химии*. 2021;91(10): 1558–1567. <https://doi.org/10.31857/s0044460x21100115>

64. Agamawī Y. M., White J. The system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Transactions of the British Ceramic Society*. 1952;51(5): 293–325.

65. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапшин В. В., Курцева Н. Н., Бойкова А. И. *Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 3. Тройные силикатные системы*. Ленинград: Наука, Ленинградское отделение. 1972. 448 с.

66. Галахов Ф. Я. Изучение глиноземистой области тройных алюмосиликатных систем. Сообщ. 3. Система TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Известия академии наук СССР, Отделение химических наук*. 1958;(5): 529–534.

67. Fidancevska E., Vassilev V. Obtaining of powders by controlled hydrolysis and sintering of materials from the TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2010;45(4): 421–430. Режим доступа: [https://journal.uctm.edu/node/j2010-4/10\\_Venci\\_Vassilev\\_425-434.pdf](https://journal.uctm.edu/node/j2010-4/10_Venci_Vassilev_425-434.pdf)

68. Ilatovskaia M., Bärtel F., Fabrichnaya O. Phase relations in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> system. *Ceramics International*. 2020;46(18): Part B: 29402–29412. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.103>

69. Будников П. П., Литваковский А. А. К изучению системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *Доклады Академии наук СССР*. 1956;106 (2): 267–270.

70. Greca M. C., Emiliano J. V., Segadaes A. M. Revised phase equilibrium relationships in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*. 1992;9(4): 271–283. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90062-I](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90062-I)

71. Ferrari C. R., Rodrigues J. A. Microstructural features of alumina refractories with mullite-zirconia aggregates. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2003;42: 15–20. <https://doi.org/10.3989/cyv.2003.v42.i1.651>

72. Quereshi M. H., Brett N. H. Phase equilibria in ternary systems containing zirconia and silica. II. The system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Transactions of the British Ceramic Society*. 1968;67(11): 569–579.

73. Pena P., De Aza S. The zircon thermal behavior: effect of impurities. *Journal of Materials Science*. 1984;19: 135–142. <https://doi.org/10.1007/bf02403119>

74. Pena P. Refractarios para zonas de contacto con el vidrio. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1989;28: 89–96. Режим доступа: <https://boletines.secv.es/upload/198928089.pdf>

75. Sánchez Soto P. J., Pérez Rodríguez J. L. Características generales, propiedades, yacimientos y aplicaciones de pirofilita. II. Yacimientos, aplicaciones y utilización como materia prima cerámica. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1998;37: 359–368. <https://doi.org/10.3989/cyv.1998.v37.i5.995>

76. Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И. Использование 3D компьютерной модели Т-х-у диаграммы ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для разрешения противоречий в исходных экспериментальных данных. *Журнал неорганической химии*. 2021;66(6): 798–806. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21060222>

77. Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O. Thermodynamic description of the ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system based on experimental data. *Journal of the European Ceramic Society*. 2017;37(10): 3461–3469. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.064>

78. Барзаковский В. П., Лапин В. В., Бойкова А. И., Курцева Н. Н. *Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск 4. Тройные силикатные системы*. Ленинград: Наука, Ленинградское отделение; 1974. 514 с.

79. [http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase\\_diagram.php?file=Al-Ti-Zr-O\\_Al2O3-TiO2-ZrO2\\_liquidus-projection.jpg&dir=FToxid](http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Al-Ti-Zr-O_Al2O3-TiO2-ZrO2_liquidus-projection.jpg&dir=FToxid)

80. Coughanour L. W., Roth R. S., De Proesse V. A. Phase equilibrium relations in the system lime-titania and zirconia-titania. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1954;52(1): 37–42. Режим доступа: [https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/52/jresv52n1p37\\_A1b.pdf](https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/52/jresv52n1p37_A1b.pdf)

81. Шевченко А. В., Лопато Л. М., Майстер И. М., Горбунов О. С. Система ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. *Журнал неорганической химии*. 1980;25(9): 2496–2499.

82. Pena P., De Aza S. El sistema ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1976;15(2): 93–95.

83. Белов Г. В., Аристова Н. М. Базы данных по свойствам веществ и материалов для ядерной энергетики. *Математическое моделирование*. 2017;29(6): 135–142. Режим доступа: <http://mi.mathnet.ru/rus/mm/v29/i6/p135>

84. Ohnuma I., Ishida K. Phase diagrams as tools for advanced materials design: applications to non-ferrous alloys. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2016;13(1): 46. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1085>

85. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., ... Wiss T. Quality improvements of thermodynamic data applied to corium interactions for severe accident modelling in SARNET2. *Annals of Nuclear Energy*. 2014;74: 110–124. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2014.06.023>

86. Kitagaki T., Yano K., Ogino H., Washiya T. Thermodynamic evaluation of the solidification phase of molten core-concrete under estimated Fukushima daiichi nuclear power plant accident conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2017;486: 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.01.032>

87. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., ... Wiss T. Improvement of the european thermodynamic database NUCLEA. *Progress in Nuclear Energy*. 2010;52: 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2009.09.014>

88. Kwon S. Y. *Thermodynamic optimization of ZrO<sub>2</sub>-containing systems in the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> system*. Dissertation. Department of mining and materials engineering. McGill University. Montreal, QC. 2015. 113 p. Режим доступа: <https://escholarship.mcgill.ca/concern/theses/dz010t00f>

89. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P. Computer models of eutectic-type Т-х-у diagrams with allotropy. Two inner liquidus fields of two low-temperature modifications of the same component. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010;101(1): 25–31. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0855-0>

90. Луцык В. И., Воробьева В. П. 3D-модель Т-х-у диаграммы Bi-In-Sn для конструирования микроструктуры сплавов. *Журнал неорганической химии*. 2016;61(2): 200–219. Режим доступа: <http://elibrary.ru/item.asp?id=25678707>

91. Vorob'eva V. P., Zelenaya A. E., Lutsyk V. I., Sineva S. I., Starykh R. V., Novozhilova O. S. High-Temperature area of the Fe-Ni-Co-Cu diagram: experimental study and computer design. *Journal of Phase Equilibria and*

- Diffusion*. 2021;42(2): 175–193. <https://doi.org/10.1007/s11669-021-00863-3>
92. Lutsyk I. V., Zelenaya A. E., Zyryanov A. M. Multicomponent systems simulation by the software of “Diagrams Designer”. *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*. 2008;2(1): 176–184. Режим доступа: <https://www.scientific-publications.net/download/materials-methods-and-technologies-2008.pdf>
93. Луцык В. И., Воробьева В. П. Трехмерная модель фазовой диаграммы системы Au-Bi-Sb для уточнения термодинамических расчетов. *Журнал физической химии*. 2015;89 (10): 1511–1519. <https://doi.org/10.7868/S0044453715100192>
94. Луцык В. И., Воробьева В. П., Шодорова С. Я. Верификация  $T$ - $x$ - $y$  диаграммы системы Ag-Au-Bi трехмерной компьютерной моделью. *Журнал неорганической химии*. 2016;61(7): 898–906. Режим доступа: <http://elibrary.ru/item.asp?id=26302198>
95. Насрулин Э. Р., Луцык В. И., Воробьева В. П. Визуализация путей кристаллизации и расчет материального баланса в тройных фазовых диаграммах. Авторское свидетельство РФ № 50200601390; ЕСПД.03524577.01520-01; № 6632; заяв. 29.06.2006; опубл. 08.08.2006.
96. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P., Zelenaya A. E. 3D reference book on the oxide systems space diagrams as a tool for data mining. *Solid State Phenomena*. 2015;230: 51–54. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.51>
97. Vorob'eva V. P., Zelenaya A. E., Lutsyk V. I. Analysis of the geometric features of  $T$ - $x$ - $y$  diagrams with melt immiscibility for silicate systems. *Journal of Physics: Conference Series*. 2021;1791(1): 012121. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1791/1/012121>
98. Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Ламуева М. В. 3D компьютерная модель  $T$ - $x$ - $y$  диаграммы CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах выше 1300 °С. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 380–386. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3529>
99. Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Savinov V. V. Phase trajectories in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> melts. *Crystallography Reports*. 2012;57(7): 943–947. <https://doi.org/10.1134/s1063774512070176>
100. Lutsyk V., Zelenaya A. Crystallization paths in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO system as a genotype of silicate materials. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2013;47: 012047. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/47/1/012047>
101. Луцык В. И., Зеленая А. Э., Насрулин Э. Р., Зырянов А. М. Система NaCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>: анализ нульмерных, одномерных и двумерных концентрационных полей. *Расплавы*. 2016;(3): 216–225. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27184380>
102. Луцык В. И., Зеленая А. Э.  $T$ - $x$ - $y$  диаграмма системы MgO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: дизайн микроструктур. *Журнал неорганической химии*. 2018;63(8): 1050–1055. 10.1134/S0044457X18080135
103. Connell R. G. A tutorial on flow diagrams: a tool for developing the structure of multicomponent phase diagrams. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 1994;15(1): 6–19. <https://doi.org/10.1007/BF02667677>
104. Ворожцов В. А., Юрченко Д. А., Альмяшев В. И., Столярова В. Л. Фазовые равновесия в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>: расчет и эксперимент. *Физика и химия стекла*. 2021;47(5): 504–517. 10.31857/S0132665121050176
105. Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Ворожцов В. А., Альмяшев В. И., Столярова В. Л. Визуализация геометрического строения изобарной фазовой диаграммы системы ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ее 3D компьютерной моделью. *Доклады Российской Академии наук. Химия, науки о материалах*. 2023;511(1): 77–87. 10.31857/S2686953522600507
106. Vorob'eva V. P., Zelenaya A. E., Lutsyk V. I., Vorozhtcov V. A., Almjashev V. I., Sokolova T. V., Stolyarova V. L. Modeling of the ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase diagram using simulation by the 3D computer model and the NUCLEA database. *Materials Science and Engineering B*. 2023;297: 116790. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116790>
107. Lutsyk V., Zelenaya A., Zyryanov A., Nasrulin E. Computer models of phase diagrams for ceramic systems. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Epitoanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2016;68(2): 52–55. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2016.9>
108. Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Альмяшев В. И., Ворожцов В. А., Столярова В. Л. Прогнозирование ликвидуса четверной системы оксидов титана, алюминия, кремния, циркония. *Физика и химия стекла*. 2022;48(3): 343–349. <https://doi.org/10.31857/S0132665121060366>

## Информация об авторах

Луцык Василий Иванович, д. х. н., заведующий сектором компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6175-0329>  
vluts@ipms.bscnet.ru

Зеленая Анна Эдуардовна, к. ф.-м. н., с. н. с. сектора компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5232-8567>  
zel\_ann@mail.ru

Воробьева Вера Павловна, д. ф.-м. н., в. н. с. сектора компьютерного конструирования материалов, Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (Улан-Удэ, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2714-3808>  
vvorobjeva@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024; одобрена после рецензирования 08.07.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.





## Обзор

Обзорная статья

УДК 546.161

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12415>

## Системы из фторидов натрия и редкоземельных элементов. Обзор

П. П. Федоров<sup>1✉</sup>, И. И. Бучинская<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А. М. Прохорова  
Российской академии наук»,  
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГУ «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук,  
Ленинский проспект, 59, Москва 119333 Российская Федерация

## Аннотация

Системы NaF–RF<sub>3</sub> из фторидов натрия и трифторидов редкоземельных элементов являются источниками многих функциональных материалов. Проанализированы данные по фазообразованию и фазовым равновесиям в этих системах. Рассмотрены полиморфизм и морфотропия фторидов РЗЭ с учетом влияния пиролизиса. Представлен сводный ряд фазовых диаграмм NaF–RF<sub>3</sub> и табулированы координаты невариантных равновесий. Данные работ Тома с сотрудниками шестидесятых годов XX века представляют в настоящее время только исторический интерес. В этих системах образуются фазы переменного состава  $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  (cubic, R = Pr–Lu, Y) и  $\beta\text{-Na}_{3x}\text{R}_{2-x}\text{F}_6$  (hexagonal, R = La–Lu, Y) со структурами флюорита и гагаринита соответственно. Кроме того, выявлены твердые растворы на основе трифторидов РЗЭ со структурой LaF<sub>3</sub> – тисонита (R = La–Gd) и бертоллидная фаза такой структуры в системе с TbF<sub>3</sub>. Приведены данные о концентрационной зависимости параметров решетки флюоритовых фаз. Высокотемпературные  $\alpha$ -фазы с максимумами на кривых плавления позволяют выращивать монокристаллы из расплава. Наблюдается сложная картина упорядочения этих фаз при понижении температуры. Низкотемпературные синтезы промежуточных фаз в этих системах приводят, в соответствии с правилом ступеней Оствальда, к первоначальному образованию неравновесных фаз флюоритовой структуры, обычно обозначаемых как « $\alpha\text{-NaRF}_4$ », которые затем сменяются равновесными низкотемпературными гексагональными фазами « $\beta\text{-NaRF}_4$ ». Гексагональная фаза в системе NaF–YF<sub>3</sub>, легированная иттербием и эрбием (« $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ », является одним наиболее эффективных известных ап-конверсионных люминофоров.

**Ключевые слова:** фторид натрия, фториды редкоземельных элементов, фазовые диаграммы, флюорит, гагаринит, морфотропия

**Источник финансирования:** Работа выполнена в рамках государственных заданий ИОФ РАН и НИЦ «Курчатовский институт».

**Для цитирования:** Федоров П. П., Бучинская И. И. Системы из фторидов натрия и редкоземельных элементов. Обзор. Конденсированные среды и межфазные границы. Конденсированные среды и межфазные границы. 2024;26(4): 687–705. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12415>

**For citation:** Fedorov P. P., Buchinskaya I. I. Sodium fluoride and rare earth trifluorides systems. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 687–705. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12415>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: [ppfedorov@yandex.ru](mailto:ppfedorov@yandex.ru)

© Федоров П. П., Бучинская И. И., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Системы  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  из фторидов натрия и трифторидов редкоземельных элементов являются источниками многих функциональных материалов. Эти системы представляют также значительный интерес с точки зрения нестехиометрии, изоморфизма, морфотропии, процессов перехода порядок-беспорядок и теории фазовых равновесий [1].

В последнее время основной упор делается на изучение процессов синтеза наноматериалов в этих системах с целью использования в нанофотонике и других областях [2]. Нанофториды применяются для визуализации инфракрасного излучения, маркировки и защиты от подделок, люминесцентной термометрии и вакуумметрии, увеличения КПД солнечных панелей, создания просветляющих покрытий и 2D/3D мониторов и т. д. [3–10]. Благодаря низкой токсичности нанофторидов щелочных и редкоземельных фторидов, их биомедицинские приложения играют очень важную роль [10].

Ап-конверсионные люминофоры – это материалы, которые характеризуются анти-стоксовой люминесценцией, т. е. излучением света с меньшей длиной волны, чем возбуждающее излучение. В том числе они преобразуют энергию из ближней инфракрасной области спектра в видимый диапазон с помощью нелинейного оптического процесса. Принципы работы таких люминофоров были описаны в 60-е годы XX века Овсянкиным и Феофиловым [14] и Озелем [15]. Чаще всего  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  используют в качестве ап-конверсионных люминесцентных ионов, а ион  $\text{Yb}^{3+}$  используют в качестве сенситизатора ап-конверсии, поскольку он имеет очень простую схему энергетических уровней. Наиболее широко используемой матрицей является низкотемпературная фаза в системе  $\text{NaF}-\text{YF}_3$  с гексагональной структурой типа гагаринита [16–18], обозначаемая в литературе как  $\beta\text{-NaYF}_4$  [6].

Существенной является информация о низкотемпературной устойчивости соответствующих фаз. Методы, используемые для синтеза нано- и микроматериалов (соосаждение из водных и неводных растворов, гидротермальный синтез, синтез из высококипящей органики, синтез из солевых расплавов, золь-гель метод, кристаллизация стекол и т. д.) [2, 20–27], дают ограниченную информацию о фазообразовании в соответствующих системах, которая только косвенно может быть соотнесена с проблемой фазовых равновесий. В этой препаративной обла-

сти химии преобладают неравновесные процессы, в ходе которых, в соответствии с правилом ступеней Оствальда [28, 29], в первую очередь образуются неравновесные фазы. В частности, неравновесный характер синтезированной соосаждением кубической фазы  $\text{NaYF}_4$  был продемонстрирован в работе [30].

Поскольку объемные монокристаллы по-прежнему востребованы в фотонике и лазерных технологиях, важной областью остается и выращивание монокристаллов из расплава. Здесь существенным является рассмотрение равновесий «твердое-жидкое». Для выращивания монокристаллов основными являются методы Чохральского и Бриджмена-Стокбаргера. В связи с необходимостью получения тонких лазерных волноводов развитие получил метод микровытягивания (micro-pulling-down ( $\mu$ -PD) method) [31, 32]. Ключевым фактором является подготовка исходных реактивов и использование фторирующей атмосферы в процессе выращивания [33–35].

Системы  $\text{MF}-\text{RF}_3$  являются модельными для актиноидов [36, 66, 121].

Целью данного обзора является представление полного ряда фазовых диаграмм систем  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  и характеристика образующихся в них фаз.

## 2. Полиморфизм трифторидов редкоземельных элементов

Казалось бы, вопрос о полиморфизме и морфотропии в ряду трифторидов редкоземельных элементов решен окончательно и давно [37–47]. Но снова и снова возникают недоразумения.

Схема фазовых переходов в ряду трифторидов РЗЭ представлена на рис. 1. Трифториды

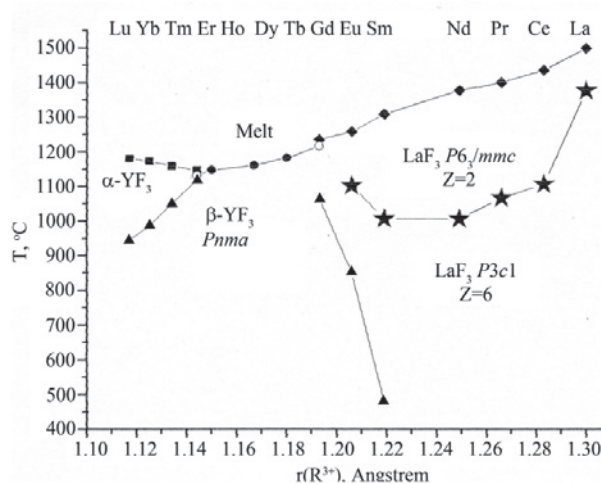


Рис. 1. Фазовые переходы в ряду трифторидов редкоземельных элементов [38]

лантана-неодима, а также высокотемпературные модификации фторидов самария, европия, гадолиния, кристаллизуются в структурном типе  $\text{LaF}_3$  – тисонита. Структура тисонита, характеризующаяся пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ,  $Z = 6$ , при высокой температуре претерпевает небольшое анионное разупорядочение и переходит в пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $Z = 2$  [48, 49]. Этот переход не сопровождается скачками теплоемкости и мольного объема и носит размытый характер. Фториды Tb–Ho, а также низкотемпературные модификации трифторидов Sm–Gd, Er–Lu, и Y, кристаллизуются в ромбической сингонии, тип  $\beta\text{-YF}_3$ , пр. гр.  $Pnma$ . Незакаливаемые высокотемпературные модификации трифторидов Er–Lu кристаллизуются, судя по рентгенограммам порошка, в тригональной сингонии, структурном типе  $\alpha\text{-YF}_3$ . Ее структура родственна  $\alpha\text{-UO}_3$  и анти- $\text{Li}_3\text{N}$  [41, 50]. Кубические флюоритоподобные фазы, которые могут быть стабильны при высоком давлении, характерны для оксофторидов РЗЭ, и возникают при интенсивном пирогидролитическом разложении трифторидов редкоземельных элементов.

В эту схему полиморфизма и морфотропии фторидов РЗЭ вполне укладываются, например, данные Суи и др. [51]. Гексагональная модификация  $\text{EuF}_3$ , которая находится в неравновесном состоянии при комнатной температуре, при нагревании преодолевает потенциальный барьер и переходит в равновесную ромбическую модификацию типа  $\beta\text{-YF}_3$ ; при дальнейшем нагреве-охлаждении реализуется обратимый фазовый переход между равновесными модификациями. В работе Хие и др. [24] при синтезе из высококипящей органики при 300 °C получены равновесные модификации трифторидов в виде наночастиц для  $R = \text{La–Nd}$  (тип  $\text{LaF}_3$ ) и  $R = \text{Tb–Lu}$  (тип  $\beta\text{-YF}_3$ ). Для  $R = \text{Sm}$ , Eu синтезированы неравновесные высокотемпературные модификации типа  $\text{LaF}_3$ , а для Gd – смесь равновесной ромбической и неравновесной гексагональной модификации. Заметим, что, судя по приводимым рентгенограммам, полученные в данной работе нанопорошки гексагональных фаз характеризуются высокотемпературной пр. гр.  $P6_3/mmc$ .

Основной сложностью при исследовании фазообразования и получении материалов, содержащих фториды РЗЭ, является проблема пирогидролитического разложения. Гидролиз, в том числе пирогидролитический – взаимодействие с парами воды или водой, адсорбированной на поверхности частиц фторидов, приводит к загрязнению образцов ионами гидроксидов, изоморфно замещающего фтор, а в

дальнейшем – к появлению кислородной примеси, вызывающей образование новых оксофторидных фаз [52–54]. Устойчивость к гидролизу фторидов РЗЭ уменьшается при увеличении порядкового номера элемента, т. е. при переходе от легких к тяжелым лантанидам. Исключением является повышенная гидролитическая способность фторида церия [55]. Интенсивность процессов гидролиза резко ускоряется при переходе на наноразмерный уровень [52, 56]. Синтезы из высококипящей органики, с точки зрения исключения гидролиза, предпочтительны.

Частичный пирогидролитический разложение трифторидов редкоземельных элементов приводит к некорректной схеме фазовых превращений  $\text{RF}_3$  [57] (заниженные температуры фазовых превращений у трифторидов Gd, Er, Tm, Yb, Lu, Y; ложные полиморфные превращения у  $\text{TbF}_3$ ,  $\text{DyF}_3$ ,  $\text{HoF}_3$ ). Эти результаты получены в экспериментах по высокотемпературному РФА. В этих условиях устранить пирогидролитический разложение, несмотря на все меры предосторожности, практически невозможно, поскольку процесс начинается с поверхности образцов. При этом действие рентгеновского излучения процесс пирогидролитического разложения ускоряет.

Хорошим маркером процесса пирогидролитического разложения является температура полиморфного превращения фторида гадолиния  $\text{GdF}_3$  [39, 57–59]. В литературе имеются значительные расхождения этих данных: Thoma и Brunton указывают заниженное значение – 900 °C [57], Spending и Henderson приводят 1074 °C [39]. Близкие к данным Spending температуры получены в работах [43, 44, 46]. Как показано Соболевым и др. при изучении фазовых равновесий в системе  $\text{GdF}_3\text{–Gd}_2\text{O}_3$  [58], низкое значение температуры полиморфного перехода связано с загрязнением образцов кислородом и образованием твердого раствора на основе высокотемпературной полиморфной модификации  $\alpha\text{-GdF}_3$ .

В последнее время в литературе появились фантастические «кубические модификации» трифторидов РЗЭ. В целом ряде работ [22, 60, 61] содержится утверждение, что фториды РЗЭ, такие как  $\text{YF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$  и др. кристаллизуются в пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ . Данных химического анализа, подтверждающих, что речь идет о соединениях  $\text{RF}_3$ , нет. Кубических модификаций  $\text{RF}_3$  при нормальном давлении не имеется [45], они могут быть стабильными только при очень высоких давлениях [62], или появляются при серьезном загрязнении препаратов примесью кислорода. Таким образом, кубические фториды как редкоземель-



ных элементов, так и трифторида висмута [60], относятся к области фейков.

### 3. Фазовые диаграммы систем $\text{NaF}-\text{RF}_3$

Говоря о фазовых диаграммах систем  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  надо отметить, что наиболее распространенной и часто цитируемой является схема фазовых диаграмм, полученная в работах Thoma с соавторами в ходе выполнения американского проекта по атомной энергетике, см. рис. 2 [63–65]. Авторы, имея значительный опыт работы с фторидными системами, тщательно изучили вопросы пиролиза и влияния примеси кислорода на вид фазовых равновесий, и устранили эту проблему (за исключением данных высокотемпературной рентгенографии, см. выше). Для построения фазовых диаграмм использо-

вали термический анализ (кривые охлаждения), а также оригинальную методику градиентного отжига. По этой методике капилляр, наполненный порошком исследуемого состава, отжигался в температурном градиенте, а фазовый состав продуктов спекания анализировался РФА с привязкой к конкретной температуре. Были использованы данные по системе  $\text{NaF}-\text{CeF}_3$ , исследованной по аналогичной методике [66]. Система  $\text{NaF}-\text{YF}_3$  была тщательно изучена предварительно [63]. Результаты этого исследования были рационализированы следующим экстравагантным способом: в системе образуются два соединения состава  $\text{NaF} \cdot \text{YF}_3$  и  $5\text{NaF} \cdot 9\text{YF}_3$ , каждое из которых имеет две полиморфные модификации, причем высокотемпературные полиморфы кристаллизуются в структуре флюорита и обра-

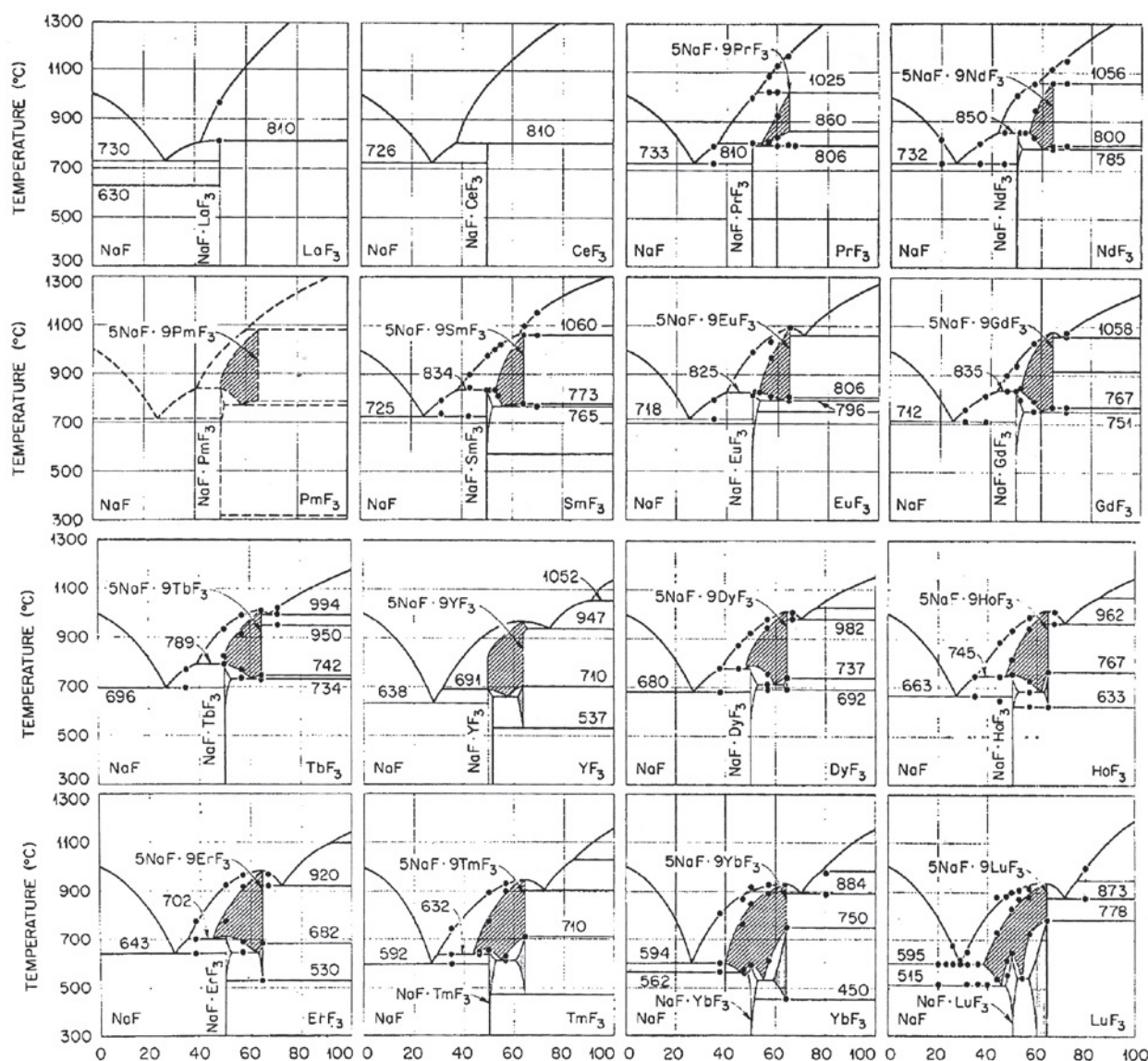


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  по данным Thoma и др. [63, 64]

зуют между собой твердый раствор. Данные по остальным системам  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  были интерпретированы аналогичным образом [64].

Необходимо подчеркнуть, что работы Thoma и др. [63, 64] как и Roy [67] были хороши для своего времени, но в настоящее время представляют только исторический интерес. Проведенные исследования фазовых равновесий в ряду систем  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  [68–76], в том числе полиморфизма  $\text{RF}_3$ , выявили целый ряд неточностей и ошибок в работах Thoma.

Недостатки схемы Thoma: некорректная схема фазовых превращений фторидов РЗЭ, искаженная вследствие гидролиза [57]; малое количество исследованных составов; произвольная схематизация с постулированием составов 5:9; вытекающее отсюда неверное фиксирование составов максимумов на кривых плавления промежуточных фаз флюоритовой структуры; неверное определение составов упорядоченных флюоритоподобных фаз; отсутствие твердых растворов на основе модификаций со структурой тисонита; нарушение правила фаз для ряда систем ( $R = \text{Pr}-\text{Tb}$ ). Горизонтальные отрезки, соответствующие температурам 860 °C ( $R = \text{Pr}$ ), 800 °C ( $R = \text{Nd}$ ), 773 °C ( $R = \text{Sm}$ ), 806 °C ( $R = \text{Eu}$ ), 767 °C ( $R = \text{Gd}$ ), 742 °C ( $R = \text{Tb}$ ), не имеют физического смысла, и обозначение их на фазовых диаграммах представляет собой грубую ошибку.

Общая схематическая последовательность фазовых диаграмм систем  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  приведена на рис. 3. Фазовая диаграмма наиболее важной системы  $\text{NaF}-\text{YF}_3$  приведена на рис. 4а [30, 77], а фазовая диаграмма  $\text{NaF}-\text{GdF}_3$  – на рис. 4б [70]. Рис. 3 отличается от схемы, приведенной в статье [1], двумя моментами: указанной низкотемпературной границей устойчивости фазы  $\text{NaLaF}_4$  и характером плавления флюоритовой фазы в системе  $\text{NaF}-\text{TbF}_3$ , скорректированной по результатам выращивания монокристаллов (см. ниже).

Методика исследований систем [68–76] была аналогична отработанной ранее при исследовании рядов систем  $\text{MF}_2-\text{RF}_3$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [38, 79–83]. Исходные реактивы фторидов РЗЭ переплавлялись во фторирующей атмосфере продуктов пиролиза тефлона. Дифференциально-термический анализ проводился в статической инертной атмосфере высокочистого гелия с использованием графитовых тиглей. Для построения фазовых диаграмм использовались кривые нагревания. Фазовые равновесия в твердом состоянии исследовались методом РФА отожженных во фторирующей атмосфере и закаленных образцов.

Корректные экспериментальные данные, помимо работ [68–76], получены в работах Cantor, Ward [84] и van der Meer и др. [36].

Низкотемпературные гексагональные фазы с составами, близкими к соотношению 1:1, образуются во всех системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$ . Высокотемпературные кубические фазы со структурой типа флюорита образуются в системах с  $R = \text{Pr}-\text{Lu}, \text{Y}$ .

Координаты неинвариантных точек представлены в табл. 1. Термическая устойчивость фаз изображена на рис. 5.

Как гексагональная, так и кубическая фазы, представляют собой фазы переменного состава (нестехиометрические). Представление их в виде полиморфных  $\beta$ - и  $\alpha$ -модификаций соединений « $\text{NaRF}_4$ », широко распространенное сейчас в литературе, представляет собой очень грубое и примитивное приближение, хотя и применяется во множестве исследований (см., например, [6, 86, 87]). Составы этих фаз, в соответствии со структурными данными, могут быть записаны как  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  (cubic) and  $\text{Na}_{3x}\text{R}_{2-x}\text{F}_6$  (hexagonal), и они в общем не совпадают. Например, в системе  $\text{NaF}-\text{GdF}_3$  гексагональная фаза имеет область гомогенности 52–56 мол. %  $\text{GdF}_3$ , флюоритовая 50–70 мол. %  $\text{GdF}_3$  [70].

В [88] показано, что  $\alpha \rightarrow \beta$  превращение « $\text{NaYF}_4$ », вызванное приложением давления, сопровождается выделением  $\text{YF}_3$  из-за различного состава этих фаз. В системе  $\text{NaF}-\text{YF}_3$  (рис. 4) равновесные области фаз составляют 47–65 и ~50–53 мол. %  $\text{YF}_3$ , для кубической и гексагональной фаз соответственно. Гексагональная фаза – низкотемпературная, стабильна вплоть до 695 °C, кубическая – высокотемпературная. Состав 1:1 для кубической модификации имеет область температурной стабильности 680–850 °C.

Получение из расплава кубических монокристаллов стехиометрического состава  $\text{NaYF}_4$  практически невозможно. Оптимальный состав для получения кристаллов, отвечающий максимуму на кривой плавления – 60 мол. %  $\text{YF}_3$ , состав  $\text{Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$  [89, 90] (установлено в работе [68], в отличие от состава  $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$  – 64.3 мол. %  $\text{YF}_3$ , предложенного Thoma [63]).

В системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  при уменьшении ионного радиуса катионов происходит переход от перитектического плавления фаз флюоритовой структуры ( $R = \text{Pr}-\text{Gd}$ ) к их конгруэнтному плавлению с образованием максимумов на кривых ( $R = \text{Dy}-\text{Lu}, \text{Y}$ ). Изменение составов максимумов на кривых плавления флюоритовых фаз в системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  ( $R = \text{Tb}-\text{Lu}$ ) при движении по ряду лантаноидов [33] от  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$

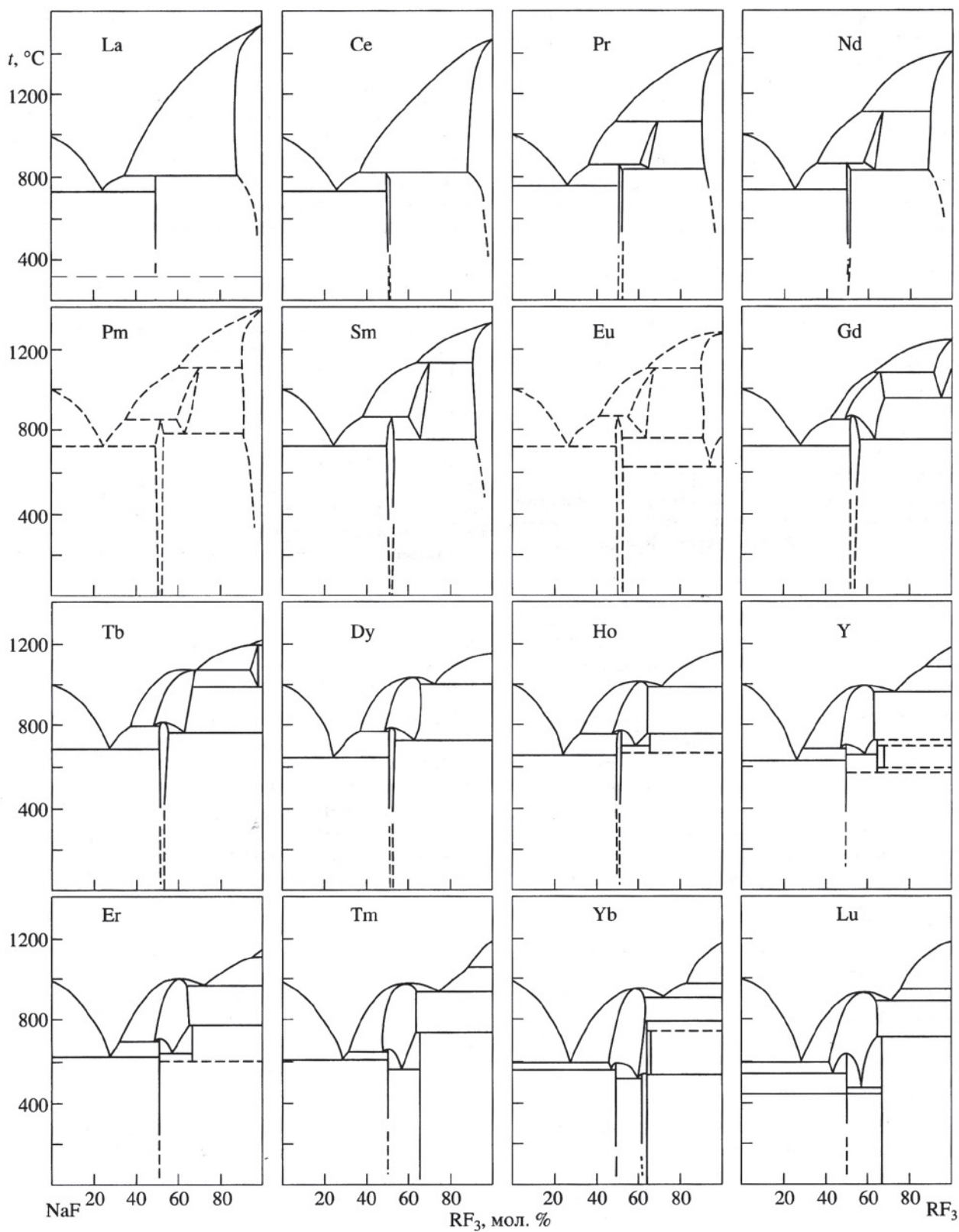
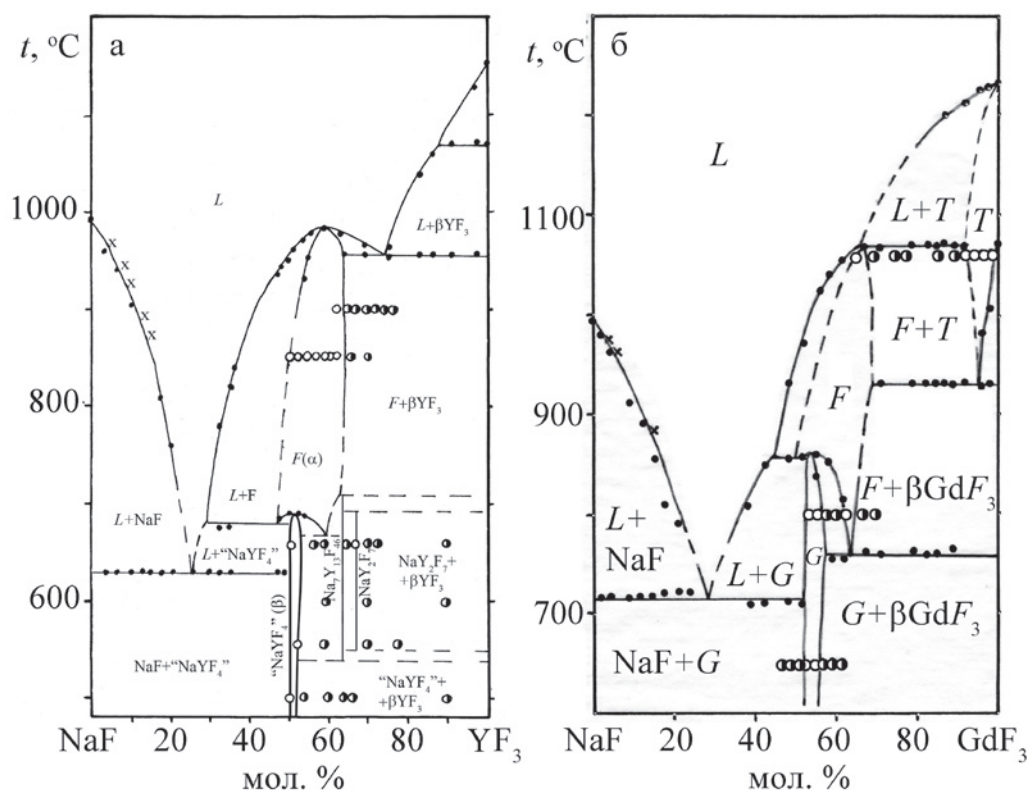


Рис. 3. Фазовые диаграммы систем NaF-RF<sub>3</sub> [1, 68–77]





**Рис. 4.** Фазовые диаграммы систем NaF–YF<sub>3</sub> [30,78] (а) и NaF–GdF<sub>3</sub> [70](б). Точки – данные ДТА, белые кружки – однофазные образцы, полчерные кружки – двухфазные образцы по данным РФА отожженных и закаленных образцов, крестики – данные [84]. Обозначения фаз: *L* – расплав, *F* – Na<sub>0.5–x</sub>R<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub>, *G* – Na<sub>3x</sub>R<sub>2–x</sub>F<sub>6</sub>,  $\alpha$  –  $\alpha$ -YF<sub>3</sub>,  $\beta$  –  $\beta$ -YF<sub>3</sub>, *T* – твердый раствор на основе  $\beta$ -GdF<sub>3</sub>

**Таблица 1.** Координаты некоторых неинвариантных точек в системах NaF–RF<sub>3</sub> ( $c \pm 2$  мол. % RF<sub>3</sub>,  $T \pm 5$  °C)

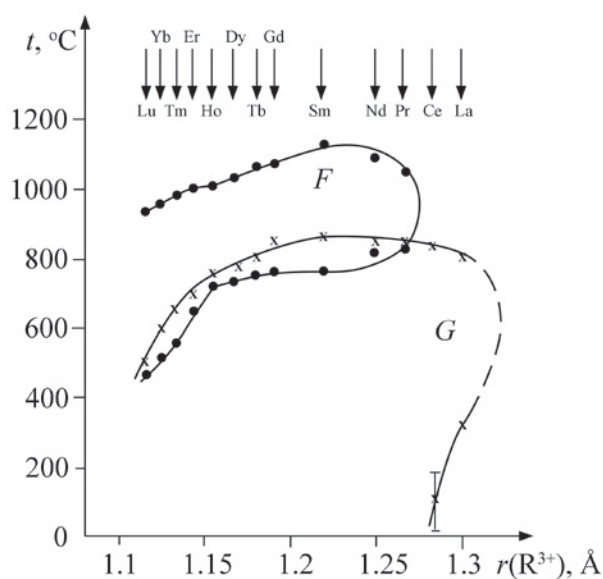
<i>R</i>	Эвтектика I		Верхняя граница устойчивости гагаринитовой фазы		Верхняя граница устойчивости флюоритовой фазы		Нижняя граница устойчивости флюоритовой фазы		Эвтектика II	
	<i>C</i>	<i>T</i>	<i>C</i>	<i>T</i>	<i>C</i>	<i>T</i>	<i>T</i> <sub>1</sub>	<i>T</i> <sub>2</sub>	<i>C</i>	<i>T</i>
La	26	730	36	800*	–	–	–	–	–	–
Ce	27	730	37	825	–	–	–	–	–	–
Pr	27	744	33	840		1050*				
Nd	28	730	35	842		1090*				
Sm	25	731	36	862		1120*		(760)	–	–
(Pm)	26	730	35	852						
Gd	28	718	52	860	67.5	1070*	856**	760***		
Tb	28	685	52	800	65.0	1056****	790**	755***	65	1056
Dy	26	650	52	780 ± 10	64.0	1028	770**	730***	72	1005
Ho	25	652	51	753	62.5	1004	750**	715 ± 10***	71	988
Er	28	630	50	700	62.0	1000	696**	640 ± 15***	73	980
Tm	29	608	50	660	60.0	980	640**	560 ± 20***	76	940
Yb	28	598	50	600	60.0	954	561***	520 ± 10***	75	915
Lu	28	602	50	450 ± 40	57.5	940	550 ± 10***	470 ± 30***	72	895
Y	26	632	52	695	60.0	984	680**		75	955

\* – перитектика

\*\* – метатектика

\*\*\* – эвтектоид

\*\*\*\* – переходная точка между конгруэнтным и инконгруэнтным плавлением



**Рис. 5.** Границы температурной устойчивости фаз со структурами флюорита и гагаринита в ряду систем  $\text{NaF-RF}_3$ .  $F$  – фазы  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ,  $G$  – фазы  $\text{Na}_{3x}\text{R}_{2-x}\text{F}_6$ . Ионные радиусы по системе Шеннона для КЧ 8 [85]

[91, 92] до  $\text{Na}_{0.425}\text{Lu}_{0.575}\text{F}_{2.15}$  [93, 94] подтверждено при выращивании монокристаллов из расплава. При этом, как показывают эксперименты по росту кристаллов [91, 92], ситуация в системе  $\text{NaF-TbF}_3$  близка к переходной точке [95] (бифуркация фазовой диаграммы типа  $B_1II$  по классификации [96]). По данным [92] плавление твердого раствора  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Tb}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  носит переходный «эвтектическо-перитектический» характер. При направленной кристаллизации расплава состава  $\text{Na}_{0.37}\text{Tb}_{0.63}\text{F}_{2.26}$  в начальной части кристаллической були иногда фиксируется примесь  $\text{TbF}_3$ , а центральная прозрачная часть соответству-

ет флюоритовой фазе с параметром решетки  $a = 5.5785(1) \text{ \AA}$ , который в соответствии с зависимостью [76] отвечает составу  $\text{Na}_{0.36}\text{Tb}_{0.64}\text{F}_{2.28}$ . Заметим, что в окрестности точки бифуркации имеют место флуктуации типа фазового превращения.

Необходимо подчеркнуть, что фазы флюоритовой структуры в этих системах – высокотемпературные, т. е. являются термодинамически неустойчивыми при комнатной температуре. Это накладывает ограничения на выращивание кристаллов из расплава, которые нельзя отжигать при температурах ниже эвтектоидного распада. Технологическая устойчивость монокристаллов в этих системах возрастает при уменьшении ионного радиуса лантаноида. В табл. 2 суммированы выращенные методом вертикальной направленной кристаллизации номинально чистые и легированные кристаллы без признаков распада.

Эксперименты с низкотемпературными синтезами показали, что фаза  $\text{NaLaF}_4$  имеет нижнюю границу устойчивости, а именно устойчива только выше  $330 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$  [77, 103, 104], см. рис. 3. Этим результатам противоречит работа [105], в которой нелегированные порошки  $\text{NaLaF}_4$  получены методом гидротермального синтеза при  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Однако содержание гидроксидов в этих образцах неизвестно. Калориметрические измерения Yang и др. [106] зафиксировали положительные величины энтальпии образования  $\text{NaLaF}_4$  и  $\text{NaCeF}_4$  из компонентов. Таким образом, вероятно наличие нижней границы устойчивости и у  $\text{NaCeF}_4$  при температуре порядка  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Сообщение Virgil и др. [107] о кубическом  $\text{NaCeF}_4$  представляет собой информационный шум.

Третий тип фаз переменного состава в рассматриваемых системах – твердые растворы со

**Таблица 2.** Монокристаллы, выращенные из расплава

Состав	R	Ссылки
$\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$	Y, Dy–Lu	[97, 98]
$\text{Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$	Y, Yb, Lu	[90]
$\text{Na}_{0.4}(\text{Y}, \text{R})_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (NYF)	Ce, Pr, Nd, Er, Tm, Yb	[90, 99]
$\text{Na}_{0.4}(\text{Lu}, \text{R})_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (NLF)	Ce, Nd, Er, Tm,	[99]
$\text{Na}_{0.4}(\text{Y}, \text{R})_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (NYF)	Er	[89]
$\text{Na}_{0.38}\text{Dy}_{0.62}\text{F}_{2.24}$ (NDF)		[100]
$\text{Na}_{0.38}\text{Ho}_{0.62}\text{F}_{2.24}$		[101]
$\text{Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$	Dy, Ho, Er, Tm, Yb	[102]
$\text{Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.3}$		[102]
$\text{Na}_{0.4}(\text{Lu}, \text{R})_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (NLF)*	Nd, Eu	[93, 94]

\*метод микровытягивания

структурой  $\text{LaF}_3$ -тисонита. Еще Mansmann [48], расшифровавший структуру фторида лантана, указал, что эта плотноупакованная структура должна стабилизироваться анионными вакансиями. Это предсказание блестяще подтвердилось при изучении фазовых диаграмм систем фторидов РЗЭ, имеющих структуру типа  $\text{LaF}_3$ -тисонита: трифториды  $\text{La-Nd}$  и высокотемпературные модификации трифторидов  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$  и  $\text{Gd}$ . Во всех системах  $\text{RF}_3\text{-MF}_2$ , где  $R = \text{La-Gd}$ ,  $M = \text{Ca, Sr, Ba}$  образуются твердые растворы на основе  $\text{RF}_3$  со структурой тисонита, в которых при гетеровалентном замещении в решетку вводятся анионные вакансии по уравнению  $R^{3+} + F^- \rightarrow M^{2+} + V_F$  [80–83, 108]. Другой способ введения анионных вакансий в решетку тисонита – это замещение фтора на кислород. И опять-таки в системах  $\text{RF}_3\text{-R}_2\text{O}_3$  с соответствующими редкоземельными элементами образуются области твердых растворов [58]. Поэтому появление твердых растворов в системах  $\text{NaF-RF}_3$  на основе трифторидов соответствующей структуры по схеме  $R^{3+} + 2F^- \rightarrow \text{Na}^+ + 2V_F$  является кристаллохимически совершенно логичным. Такие твердые растворы были обнаружены методом термического анализа в системах  $\text{NaF}$  с фторидами  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Gd}$  [70, 75]. Более того, когда модификация тисонитовой структуры трифторидов РЗЭ становится неустойчивой вследствие уменьшения ионного радиуса катиона, фаза переменного состава тисонитовой структуры, стабилизированная анионными вакансиями, сохраняется на фазовой диаграмме системы  $\text{NaF-TbF}_3$  [73].

Структуры фаз  $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  (cubic) и  $\beta\text{-Na}_{3x}\text{R}_{2-x}\text{F}_6$  (hexagonal) кардинально различны. Структура гексагональной модификации определена не только на монокристаллах, полученных из расплава методом Чохральского [109–113], а также на природных кристаллах (обогащенных кальцием), которые в природе образовывались в гидротермальном процессе (минерал гагаринит) [114, 115]. Гексагональная модификация постро-

ена колонками из девятивершинных полиэдров (рис. 6). Координационный полиэдр РЗЭ элементов представляет собой гексагональную призму с центрированными боковыми гранями. Натрий находится в колодцах. Имеет место сильно выраженный статистический беспорядок в размещении катионов по кристаллографическим позициям, типичный для нестехиометрических фаз.

Что касается кубических  $\alpha$ -фаз, то проведенные структурные исследования [116–118] указывают на то, что РЗЭ не чередуются статистически с натрием в катионных позициях решетки флюорита, а собраны в кластеры типа  $\text{R}_6\text{F}_{36}$  (рис. 7). Координационное число – 8, координационные полиэдры – томпсоновская антипризма. Такие кластеры присутствуют во флюоритовых твердых растворах  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  в системах  $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ ,  $M$  – щелочноземельный элемент [119, 120]. Из таких кластеров построены соединения типа  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ . Заметим, что проведенные структурные исследования охватывают только катионы иттриевой подгруппы, для которых харак-

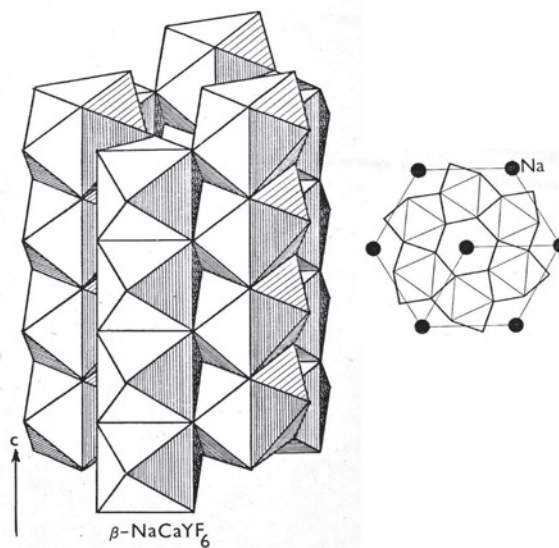


Рис. 6. Кристаллическая структура фазы  $\beta$ -« $\text{NaRF}_4$ » (гагаринит) [114]

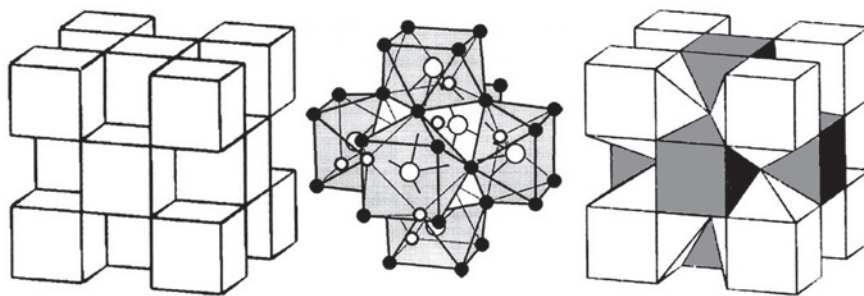


Рис. 7. Встраивание кластеров  $\text{R}_6\text{F}_{36}$  в решетку флюорита по модели Бевана, Грайса и Страхла [119]



терно координационное число 8. Однако оно не характерно для крупных катионов РЗЭ цериевой подгруппы. Возможно, что в флюоритовых фазах, образующихся в системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  с крупными катионами, дефектная структура другая. Возможно образование кластеров типа  $\text{R}_4\text{F}_{23}$  с к. ч. 9 [33]. На это предположение наталкивает схема на рис. 5.

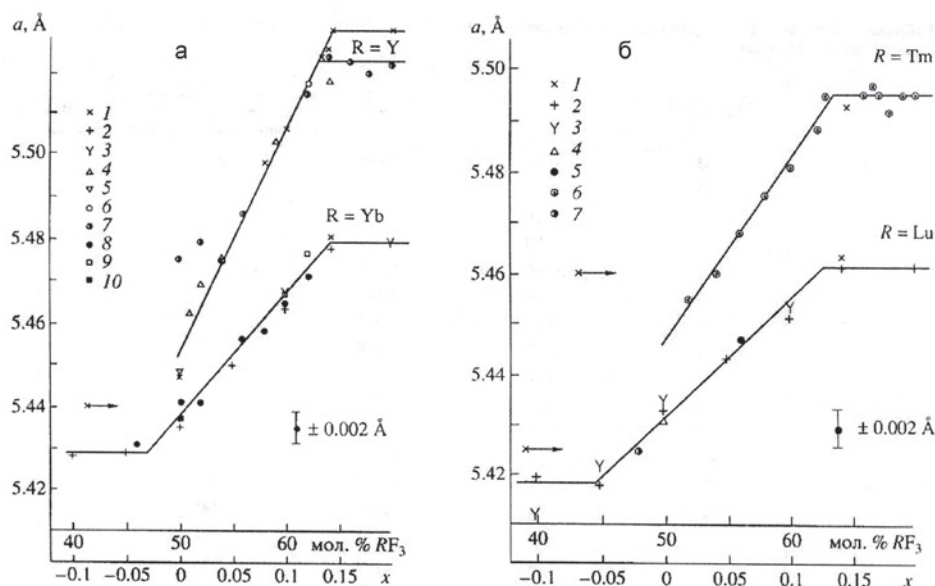
Соединения  $\text{Na}_7\text{Y}_{13}\text{F}_{46}$  и  $\text{NaY}_2\text{F}_7$ , присутствующие на фазовой диаграмме  $\text{NaF}-\text{YF}_3$  (рис. 4а), представляют собой флюоритоподобные фазы с упорядоченным расположением кластеров типа  $\text{R}_6\text{F}_{36}$  (Thoma довольно точно определил температурные границы устойчивости и параметры решетки одной из фаз, но ошибся с составом [63]).

Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек  $a$  нестехиометрических флюоритовых фаз  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ , изображенные на рис. 8, хорошо описываются [76] уравнением:

$$a = 5.398 + (6.7238r - 7.259)(x + 0.13) [\text{\AA}], \quad (1),$$

где  $r$  – ионные радиусы катионов РЗЭ для к. ч. 8 по системе Шеннона [65]. Эти зависимости могут использоваться для уточнения состава синтезируемых фаз со структурой флюорита в этих системах.

На график рис. 8б хорошо ложатся данные Furuya и др. [93] для  $R = \text{Lu}$ .



**Рис. 8.** Концентрационные зависимости параметра решетки  $a$  фаз  $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  из [76]. (а): 1 – данные Thoma и др. [63,64]; 2 – данные Schmutz [121], отжиг при 700 °С; 3 – тоже, отжиг при 900 °С; 4 – данные Pontonnie [116]; 5 – данные Hund [122]; 6 – наши данные, отжиг при 900 °С; 7 – тоже, отжиг при 850 °С; 8 – то же, отжиг при 720 °С; 9 – тоже, отжиг при 550 °С; 10 – тоже, переплавление во фторирующей атмосфере после осаждения из водного раствора. (б): 1 – данные Thoma и др. [64]; 2 – данные Schmutz [121], отжиг при 700 °С; 3 – тоже, отжиг при 900 °С; 4 – тоже, отжиг при 550 °С; 5 – наши данные, отжиг при 700 °С; 6 – тоже, отжиг при 800 °С; 7 – тоже, отжиг 550 °С

Энтальпии смешения для ряда систем  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Y}$ ), определенные в работе [123], являются основой для термодинамического моделирования рассматриваемых систем. Однако термодинамическое моделирование не всегда удачно. Модель для системы  $\text{NaF}-\text{NdF}_3$ , построенная Ard и др. [124], по данным Thoma неприемлема. Интерпретация фазы переменного состава  $\text{Na}_{0.5-x}\text{Nd}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  со структурой флюорита, образующейся в этой системе как твердого раствора  $\text{NaF}$  в соединении « $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$ », крайне неудачна. Эта трактовка, придуманная Thoma [63, 64], не имеет под собой экспериментальных оснований. Нет никаких данных, указывающих на существование соединений такого состава как в этой системе, так и в других системах фторида натрия с фторидами редкоземельных элементов.

При термодинамическом моделировании в работах [36, 124] не учитывают нижнюю границу устойчивости фазы  $\text{NaLaF}_4$  и упускают твердые растворы на основе тисонитовых модификаций  $\text{RF}_3$ .

#### 4. Процессы упорядочения нестехиометрических фаз

Образование упорядоченных флюоритоподобных фаз в системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  детально изучено в [73, 74, 125].

Для получения общей картины упорядочения в ряду систем  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  был проведен [125] отжиг тщательно перетертых навесок, запакованных в Ni капилляры и помещенных в герметичный Ni контейнер, внутри которого создавалась фторирующая атмосфера за счет пиролиза тефлона и термического разложения  $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ . Закалка контейнера проводилась в воде, скорость охлаждения  $200^\circ/\text{мин}$ . Были выбраны составы с 64.3, 67, 75 мол. %  $\text{RF}_3$  ( $R = \text{Dy}-\text{Lu}$ ), отвечающие соединениям  $\text{Na}_5\text{R}_9\text{F}_{32}$  (фазы Thoma),  $\text{NaR}_2\text{F}_7$  и  $\text{NaR}_3\text{F}_{10}$ . Отжиг проводился при  $700^\circ\text{C}$ , продолжительность 100 часов. Кроме того, для системы  $\text{NaF}-\text{HoF}_3$  проведены отжики продолжительностью до 720 ч [71]. Индексирование рентгенограмм флюоритоподобных фаз проводилось методом гомологии [126,127].

Параметры элементарных ячеек полученных соединений приведены в табл. 3.

В системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  ( $R = \text{La}-\text{Dy}$ ) упорядоченных флюоритоподобных фаз не выявлено. К появлению упорядоченных фаз приводит уменьшение ионного радиуса  $R^{3+}$ .

В системе с  $\text{HoF}_3$  в исследованном интервале составов обнаружена только одна фаза, содержащая 67 %  $\text{HoF}_3$  ( $\text{NaHo}_2\text{F}_7$ ). При 75 %  $\text{HoF}_3$  имеется избыток трифторида, а при 64.3 мол. %  $\text{HoF}_3$  – примесь кубической флюоритовой фазы.

Аналогичный фазовый состав имеют образцы в системе с  $\text{ErF}_3$ . Рентгенограмма  $\text{NaEr}_2\text{F}_7$  подобна рентгенограмме гольмиевого соединения, но отличается большей сложностью изменения основных флюоритовых рефлексов при той же сверхструктуре. В системе  $\text{NaF}-\text{TmF}_3$  состав, со-

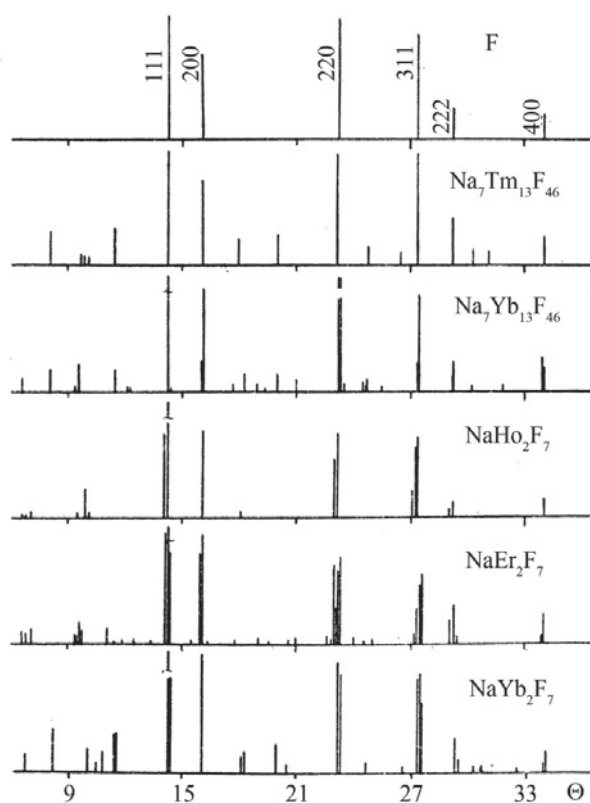


Рис. 9. Штрих-рентгенограммы фаз в системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$ , отжиг при  $700^\circ\text{C}$ , 100 час. Излучение  $\text{CuK}\alpha$  [125]

державший 64.3 %, однофазен и его рентгенограмма соответствует слабому тетрагональному искажению флюоритовой решетки; на рентгенограммах образцов с большим содержанием  $\text{RF}_3$  присутствуют линии  $\text{TmF}_3$ . В системах с  $\text{YbF}_3$  и  $\text{LuF}_3$  образцы с 64.3 мол. %  $\text{RF}_3$  однофазны,

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек флюоритоподобных упорядоченных фаз, выделенных в системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$

Соединение	Сингония	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	Примечание
$\text{NaHo}_2\text{F}_7$	Тригональная	3.896		9.732	субъячейка
$\text{NaEr}_2\text{F}_7$	Тригональная	3.880		9.691	субъячейка
$\text{Na}_7\text{Tm}_{13}\text{F}_{46}$	Тетрагональная	3.880		5.512	субъячейка
$\text{Na}_{0.35}\text{Yb}_{0.65}\text{F}_{2.3}$	Тетрагональная	3.867		5.491	Из расплава
$\text{Na}_7\text{Yb}_{13}\text{F}_{46}$	Ромбическая	7.759	38.80	5.524	
$\text{NaYb}_2\text{F}_7$	Ромбическая	3.90	13.54	28.32	
$\text{Na}_7\text{Lu}_{13}\text{F}_{46}$	Ромбическая	7.744	38.58	5.508	
$\gamma\text{-NaLuF}_4$	Гексагональная	13.57		9.38	Среднетемпературная модификация, тип $\text{KErF}_4$ [72]
$\text{Na}_2\text{Y}_3\text{F}_{11}$	Тетрагональная	12.29		10.69	Отжиг монокристалла $\text{Na}_{0.39}\text{Y}_{0.61}\text{F}_{2.22}$ при $600^\circ\text{C}$ *

\* Голубев А.М., частное сообщение

характеризуются одинаковой сверхструктурой. Расщепление основных флюоритовых рефлексов для лютеций-содержащего соединения соответствует ромбическому характеру искажения флюоритовой решетки. Для иттербиевого соединения расщепление основных линий слабее и в первом приближении соответствует тетрагональному искажению. В системе с  $\text{LuF}_3$  образцы с большим его содержанием двухфазны; в иттербиевой системе выявлена фаза  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$ , рентгенограмма которой как по сверхструктуре, так и по характеру расщепления основных линий отличается от соединения  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}$ ).

Необходимо отметить, что мы наблюдали очень сложную картину упорядочения в системе  $\text{NaF}-\text{LuF}_3$  в диапазоне 64–75 мол. %  $\text{LuF}_3$  на образцах, отожженных при 750 °C на протяжении 540 часов. Кроме того, тетрагональная фаза, по рентгенограмме очень близкая к тулиевой, образовалась при выращивании монокристаллов из расплава в системе  $\text{NaF}-\text{YbF}_3$ . Выращивание флюоритового твердого раствора проводили методом Бриджмена во фторирующей атмосфере в графитовых тиглях со скоростью протяжки 10–12 мм/час. Тетрагональная фаза наблюдалась в нижней части кристаллов состава 58–62 мол. %  $\text{YbF}_3$ , причем ее относительное количество возрастало с ростом концентрации  $\text{RF}_3$ .

Рентгенограммы фаз такого состава для  $R = \text{Ho}, \text{Er}$  и  $R = \text{Yb}$  сильно отличаются друг от друга. Это свидетельствует о наличии двух структурных типов и морфотропного перехода в ряду  $\text{NaR}_2\text{F}_7$ . Рентгенограммы натриевых фаз не соответствуют ни одной из модификаций калиевых соединений такой стехиометрии.

Основные линии на рентгенограмме  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$  были проиндцированы в тригональной ячейке методом гомологии с параметрами  $a = 3.90 \text{ \AA} \approx a_0\sqrt{2}/2$ ,  $c = 9.44 \text{ \AA} \approx a_0\sqrt{3}$ , где  $a_0$  – параметр флюоритовой субъединицы. Однако сверхструктурные отражения не индцируются в тригональной ячейке с различными вариантами увеличения параметров  $a$  и  $c$ . Кроме того, наблюдаются тонкие дополнительные расщепления основных линий, которые указывают на дальнейшее снижение симметрии. Для расшифровки рентгенограммы был рассмотрен простейший вариант снижения симметрии тригональной ячейки до ромбической, базоцентрированной. При этом предполагается, что равенство  $b = a\sqrt{3}$ , строго справедливое для тригональной симметрии, становится приближенным. В сводных гомологических таблицах расщеплений этот

вариант пропущен. Переход от тригональной к ромбической сингонии по этой схеме позволяет сразу проиндцировать большую часть отражений сверхструктуры  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$ . Полное индцирование достигается при увеличении параметра  $b$  вдвое, а  $c$  – втрое.

Рентгенограмма соединения  $\text{NaHo}_2\text{F}_7$ , полученного спеканием при 700 °C на протяжении 100 часов, хорошо индцируется в тригональной сингонии с параметрами  $a = 3.887 \text{ \AA} \approx a_0\sqrt{2}/2$ ,  $c = 9.732 \text{ \AA} \approx a_0\sqrt{3}$ . Однако при увеличении времени отжига до 700 часов происходит дальнейшее упорядочение, что проявляется в дополнительных расщеплениях основных пиков и в появлении сверхструктурных отражений (рис. 10). Такой же сложный характер имеет рентгенограмма соединения  $\text{NaEr}_2\text{F}_7$ , полученного при 700 °C на протяжении 100 часов. Общий характер расщеплений соответствует триклинной сингонии. Рассчитать параметры решетки по этим данным не представляется возможным. Отметим, что тригональные ячейки, являющиеся прототипом фаз  $\text{NaR}_2\text{F}_7$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}$ ) и  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$ , образованы противоположной по знаку деформацией исходной кубической ячейки: для Ho и Er имеет место растянутый ромбоэдр ( $c/a = 2.50$  в гек-

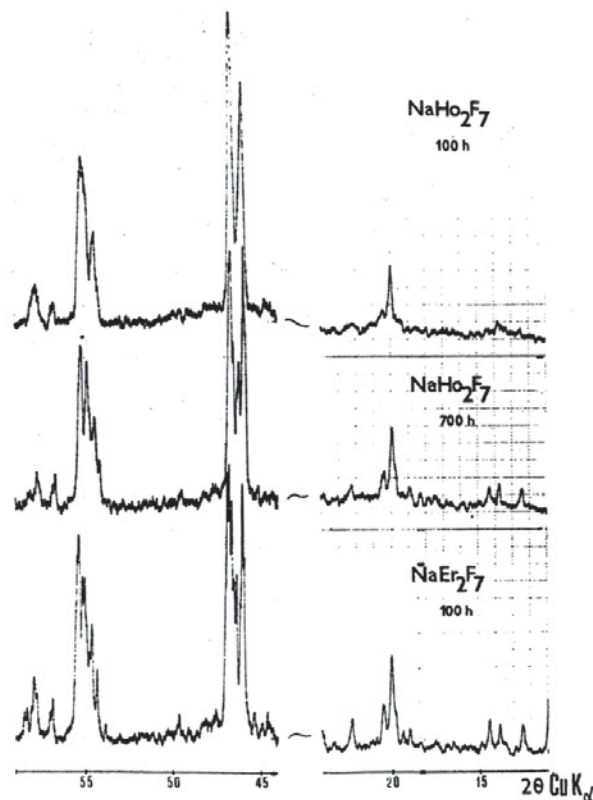


Рис. 10. Кинетика упорядочения фаз  $\text{NaR}_2\text{F}_7$ . Отжиг при 700 °C [125]



сагональной упаковке), а для Yb – сжатый ромбоэдр ( $c/a = 2.42$ ). Для кубической ячейки в гексагональной упаковке  $c/a \approx \sqrt{6} = 2.45$ .

Аналогичный фазовый состав имеют образцы в системе с  $\text{ErF}_3$ . Рентгенограмма  $\text{NaEr}_2\text{F}_7$  подобна рентгенограмме гольмиевого соединения, но отличается большей сложностью расщепления основных рефлексов при той же сверхструктуре.

Составы упорядоченных фаз, предложенных Thoma для системы  $\text{NaF}-\text{RF}_3$ , соответствуют однофазным (с точностью рентгенофазового анализа) образцам в системах с  $\text{LuF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$  и  $\text{TmF}_3$ . Рентгенограммы лютециевой и иттербиевой фаз проиндцированы [74,125] с параметрами, указанными Thoma и др. [63, 64]  $a \approx a_0\sqrt{2}$ ,  $b \approx a_0\sqrt{5}$ ,  $c \approx a_0$ . Для иттербиевого соединения  $A = 7.770 \text{ \AA}$ ,  $B = 38.71 \text{ \AA}$ ,  $C = 5.524 \text{ \AA}$ ; для лютециевой фазы  $A = 7.744 \text{ \AA}$ ,  $B = 38.57 \text{ \AA}$ ,  $C = 5.508 \text{ \AA}$ . Необходимо отметить, что в элементарной ячейке, предложенной Thoma, содержится 40 катионов, а это не соответствует формуле  $\text{Na}_5\text{R}_9\text{F}_{32}$ , предложенной в [63, 64], т. к. при таком выборе получается дробное значение  $Z$ . Простейшая формула, соответствующая этой ячейке –  $\text{Na}_7\text{R}_{13}\text{F}_{46}$ , что дает  $Z = 2$  и состав 65 мол. %  $\text{RF}_3$ . Небольшое отклонение от состава 5:9 (64.3 мол. %  $\text{RF}_3$ ) может быть в пределах чувствительности рентгенофазового анализа, тем более что вторая флюоритоподобная фаза, которая может присутствовать в образцах с 64.3 %  $\text{RF}_3$ , дает на рентгенограммах линии, накладываются на рефлексы упорядоченных фаз. Нельзя исключать также возможности существования небольших областей гомогенности на основе этих фаз. Необходимо отметить, что в системе с  $\text{HoF}_3$  нами не обнаружено ромбического упорядочения на составе 64.3 мол. %  $\text{HoF}_3$ , соответствующего  $R = \text{Yb}-\text{Lu}$ , хотя по Thoma при этой температуре оно должно иметь место. С другой стороны, указанный им температурный интервал существования упорядоченной фазы в гольмиевой системе хорошо согласуется с определенным нами интервалом температур для соединения  $\text{NaHo}_2\text{F}_7$ . Таким образом, можно предположить, что в [64] было зафиксировано просто искажение флюоритовой решетки без детализации его характера.

В работе [69] соединение  $\text{Na}_7\text{Yb}_{13}\text{F}_{46}$  было пропущено ввиду того, что значительная часть сверхструктурных отражений у этой фазы и  $\text{NaYb}_2\text{F}_7$  совпадают.

Тетрагональная фаза  $\text{Na}_2\text{Y}_3\text{F}_{11}$ , полученная длительным отжигом выращенного из распла-

ва кубического монокристалла (табл. 3), является, по-видимому, метастабильной.

Вторым семейством фаз переменного состава в системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  являются гексагональные фазы  $\text{Na}_{3x}\text{R}_{2-x}\text{F}_6$  со структурой гагаринита. Соответственно мы можем ожидать упорядочения этих фаз при понижении температуры, тем более что они демонстрируют стягивание составов к стехиометрическому  $\text{NaRF}_4$ . Появление сверхструктурных отражений на рентгенограммах образцов соответствующих фаз, синтезированных из ниратных расплавов, продемонстрировано в работе [87]. Однако, в целом, вопрос нуждается в дальнейших исследованиях.

### 5. Превращения альфа-бета фаз в системах $\text{NaF}-\text{RF}_3$

В процессе низкотемпературных синтезов образцов фаз « $\text{NaRF}_4$ » различными методами в системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  систематически наблюдается последовательность фазообразования, при которой сначала образуются наночастицы кубической флюоритовой  $\alpha$ -фазы, которая потом превращается в  $\beta$ -фазу [86, 128–136]. Это наблюдалось также *in situ* при резком возрастании яркости люминесценции при образовании  $\beta$ -фазы [127]. Повышение температур и/или увеличение продолжительности синтеза способствуют переходу  $\alpha \rightarrow \beta$ .

При температуре синтеза в этих случаях равновесной является гексагональная  $\beta$ -фаза. Как показано в [30, 137], синтезированные из водного раствора наночастицы кубической фазы фторида натрия-иттрия при нагревании переходят в гексагональную фазу с большим экзотермическим эффектом. Наблюдаемая последовательность фаз при кристаллизации фторида натрия-иттрия – не что иное, как реализация правила ступеней Оствальда [28, 29].

Очевидно, что при низкотемпературных синтезах фторида натрия-иттрия имеет место механизм ориентированного роста наночастиц [138,139]. Однако он никоим образом не исчерпывает процесс. Имея в виду различную кристаллическую структуры двух полиморфов, очевидно, что из кусочков альфа фазы никак нельзя сложить бета фазу. Изменение координационного числа редкоземельных катионов при переходе из альфа в бета фазу неизбежно требует полной перекристаллизации частиц. Другими словами, в этом процессе происходит полное исчезновение одной фазы и рост другой.

Заметим, что образование упорядоченных флюоритоподобных фаз в системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  в

низкотемпературных синтезах не отмечено.

В настоящее время имеется целый ряд химических методов синтеза наноразмерных частиц типа  $\text{NaYF}_4$  (высокотемпературное соосаждение, гидро- и сольвотермальный синтез, термолиз и др.), см., например, [140–142]. Но есть проблема с воспроизводимостью свойств продукта.

## 6. Заключение

Среди нерешенных проблем фазовых равновесий и фазообразования в системах фторида натрия с фторидами редкоземельных элементов можно перечислить следующие.

– Структура упорядоченных флюоритоподобных фаз. Очевидно, что в этих фазах имеет место упорядоченное расположение кластеров типа  $R_6F_{36}$ , но конкретные пути реализации неизвестны.

– Выявление упорядочения гагаринитовых фаз. Очевидно, что оно должно иметь место, поскольку эти фазы нестехиометрические. Аналогичные системы с фторидом висмута демонстрируют богатый набор соединений такого типа.

– Выходящее за проблемы фазовых равновесий, но интригующее кооперативное превращение ансамблей флюоритовых наночастиц в гексагональную структуру гагаринита.

– Возможный пирогидролит образцов и его влияние на функциональные характеристики материалов. Термообработка в присутствии воды приводит к замещению фтор-иона на ион гидроксила, очень близкий по размерам [143]. Концентрация гидроксила должна возрастать при увеличении времени кристаллизации, и резко возрастает при повышении температуры процесса. Как  $\text{Y}(\text{OH})_3$ , так и  $\text{La}(\text{OH})_3$  имеют гексагональную структуру и изоструктурны  $\beta$ -фазе [144]. Процесс гидролиза может быть движущей силой перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  фаз « $\text{NaRF}_4$ ».

– Критическим недостатком множества работ, посвященных синтезу образцов фторидов натрия с фторидами редкоземельных элементов, несмотря на тщательность и использование современных методов исследования, таких как ТЕМ, STEM, XRD, APT, EXAFS, является полное пренебрежение контролем реального химического состава синтезируемых образцов и прослеживанием их изменения в процессе синтеза. Состав кубических фаз можно оценить по параметру решетки (уравнение (1)), однако, удивительным образом, во многих работах эти кристаллографические данные не приводятся, а

проводится примитивное сравнение рентгенограмм со справочной базой данных.

## Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли примерно равный вклад в создание статьи.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

## Список литературы

1. Федоров П. П. Системы из фторидов щелочных и редкоземельных элементов. *Журнал неорганической химии*. 1999;44(11): 1792–1818.
2. Fedorov P. P., Luginina A. A., Kuznetsov S. V., Osiko V. V. Nanofluorides. *Journal of Fluorine Chemistry* 2011;132(12): 1012–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.025>
3. Li J., Xia D., Gao M., Jiang L., Zhao S., Li G. Invisible luminescent inks and luminescent films based on lanthanides for anti-counterfeiting. *Inorganica Chimica Acta*. 2021;526: 120541. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120541>
4. Karimov D. N., Demina P. A., Koshelev A. V., ... Panchenko V. Ya. Upconversion nanoparticles: synthesis, photoluminescence properties, and applications. *Nanotechnologies in Russia*. 2020;15: 655–678. <https://doi.org/10.1134/s1995078020060117>
5. Richards B. S., Hudry D., Busko D., Turshatov A., Howard I. A. Photon upconversion for photovoltaics and photocatalysis: a critical review. *Chemical Reviews*. 2021;121: 9165–9195. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00034>
6. Joseph R. E., Hudry D., Busko D., ... Howard I. A. Bright constant color upconversion based on dual 980 and 1550 nm excitation of  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  micropowders – considerations for persistence of vision displays. *Optical Materials*. 2021;111: 110598. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110598>
7. Ansari A. A., Parchur A. K., Nazeeruddin M., Tavakoli M. M. Luminescent lanthanide nanocomposites in thermometry: Chemistry of dopant ions and host matrices. *Coordination chemistry reviews*. 2021;444: 214040. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214040>
8. Singh R., Madirov E., Busko D., ... Turshatov A. Harvesting sub-bandgap photons via up-conversion for perovskite solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021;13: 54874–54883. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c13477>
9. Woidasky J., Sander I., Schau A., ... Lang-Koetz C. Inorganic fluorescent marker materials for identification of post-consumer plastic packaging. *Resources, Conservation and Recycling*. 2020;161: 104976. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104976>
10. Wolfbeis O. S. An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging. *Chemical Society Reviews*. 2015;44: 4743–4768. <https://doi.org/10.1039/c4cs00392f>
11. Ansari A. A., Parchur A. K., Thora N. D., Chen G. New advances in pre-clinical diagnostic imaging perspectives of

functionalized upconversion nanoparticle-based nanomedicine. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021;440: 213971. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213971>

12. Li H., Wang X., Ohulchanskyy T. Y., Chen G. Lanthanide-doped near-infrared nanoparticles for biophotonics. *Advanced Materials*. 2021;33(6): 2000678. <https://doi.org/10.1002/adma.202000678>

13. Jaque D., Vetrone F. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale*. 2012;4: 4301–4326. <https://doi.org/10.1039/C2NR30764B>

14. Ovsyankin V. V., Feofilov P. P. Mechanism of summation of electronic excitation in activated crystals. *JETP Letters*. 1966;3: 494–497. Available at: [http://jetpletters.ru/ps/1621/article\\_24809.shtml](http://jetpletters.ru/ps/1621/article_24809.shtml)

15. Auzel F. Upconversion and anti-stokes process with f and d ions in solids. *Chemical Reviews*. 2004;104(1): 139–174. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>

16. Menyuk N., Dwight K., Pierce J.W. NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er – an efficient upconversion phosphor. *Applied Physics Letters*. 1972;21(4): 159–161. <https://doi.org/10.1063/1.1654325>

17. Kano T., Yamamoto H., Otomo Y. NaLnF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> (Ln:Y, Gd, La): efficient green-emitting infrared-excited phosphors. *Journal of The Electrochemical Society*. 1972;119(11): 1561–1564. <https://doi.org/10.1149/1.2404042>

18. Li Z., Zhang Y., Jiang S. Multicolor core/shell-structured upconversion fluorescent nanoparticles. *Advanced Materials*. 2008;20(24): 4765–4769. <https://doi.org/10.1002/adma.200801056>

19. Kaiser M., Würth C., Kraft M., Hyppänen I., Soukka T., Resch-Genger U. Power-dependent upconversion quantum yield of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> nano- and micrometer-sized particles – measurements and simulations. *Nanoscale*. 2017;9(28): 10051–10058. <https://doi.org/10.1039/C7NR02449E>

20. Федоров П. П., Кузнецов С. В., Маякова М. Н., ... Осико В. В. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(10): 1604–1610. Режим доступа: <https://elibrary.ru/ofrlhf>

21. Fedorov P. P., Alexandrov A. A. Synthesis of inorganic fluorides in molten salt fluxes and ionic liquid mediums. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2019;227: 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>

22. Guricova M., Pinc J., Malincik J., Rak J., Kuchar M., Bartunek V. Rare earth nanofluorides: synthesis using ionic liquids. *Reviews in Inorganic Chemistry*. 2019;39(2): 77–90. <https://doi.org/10.1515/revic-2018-0016>

23. Fedorov P. P., Luginina A. A., Popov A. I. Transparent oxyfluoride glass ceramics. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2015;172: 22–50. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.009>

24. Xie J., Gao Z., Zhou E., ... Huang W. Insights into the growth principles of REF (RE = La-Lu, Y) nanocrystals: hexagonal and/or orthorhombic. *Nanoscale*. 2017;9: 15974–15981. <https://doi.org/10.1039/C7NR06210A>

25. You F., Huang S., Shi Q. Hydrothermal synthesis of mixed rare earth-alkali metal or ammonium fluorides. *Journal of Rare Earths*. 2010;28(5): 676–679. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(09\)60177-0](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(09)60177-0)

26. Kemnitz E., Mahn S., Krah T. Nano metal fluorides: small particles with great properties. *ChemTexts*. 2020;6: 19 (27 pp.). <https://doi.org/10.1007/s40828-020-00115-w>

27. Гулина Л. Б., Толстой В. П., Мурин И. В. Кристаллизация в условиях “мягкой” химии новых наноматериалов на основе неорганических фторидов и перспективы их применения. *Журнал неорганической химии*. 2024;69(3): 272–295. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24030027>

28. Ostwald, W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1897;22: 289–330. <https://doi.org/10.1515/zpch-1897-2233>

29. Threlfall T. Structural and thermodynamics explanation of Ostwald's rule. *Organic Process Research and Development*. 2003;7: 1017–1027. <https://doi.org/10.1021/op030026l>

30. Федоров П. П., Кузнецов С. В., Воронов В. В., Яроцкая И. В., Арбенина В. В. Синтез порошка NaYF<sub>4</sub> методом мягкой химии. *Журнал неорганической химии*. 2008;53(11): 1802–1806. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11533019>

31. Yoshikawa A., Chani V. Growth of optical crystals by the micro-pulling-down method. *MRS Bulletin*. 2009;34: 266–270. <https://doi.org/10.1557/mrs2009.77>

32. Shu J., Damiano E., Sottile A., Zhang Z., Tonelli M. Growth by the  $\mu$ -PD method and visible laser operation of a single-crystal fiber of Pr<sup>3+</sup>:KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>. *Crystals*. 2017;(7): 200. <https://doi.org/10.3390/cryst7070200>

33. Sobolev B. P. *The rare earth trifluorides. P.2. Introduction to materials science of multicomponent metal fluoride crystals*. Barcelona: Institut d'estudis Catalans; 2001. 460 p.

34. Fedorov P. P., Osiko V. V. Crystal growth of fluorides. In: *Bulk crystal growth of electronic, optical and optoelectronic materials*. P. Capper (ed.). John Wiley & Son, Ltd. Chichester, UK; 2005. 339–356. <https://doi.org/10.1002/9780470012086.ch11>

35. Moncorge R., Braud A., Camy P., Doualan J. L. Fluoride laser crystals. In: *Handbook on solid-state lasers: materials, systems and applications. Book Series: Woodhead publishing series in electronic and optical materials*. B. Denker and E. Shklovsky (eds.). Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi: Woodhead Publishing Limited, UK; 2013. 82–109.

36. Van der Meer J. P. M., Konings R. J. M., Jacobs M. H. G., Oonk H. A. G. Modeling and calculation of the LiF-NaF-MF<sub>3</sub> (M = La, Ce, Pu) phase diagrams. *Chemistry of Materials*. 2006;18: 510–517. <https://doi.org/10.1021/cm051531v>

37. Bergmann H. *Gmelin handbuch der anorganischen chemie. B. 39. Seltenerdelemente C.3. Fluoride, oxifluoride und zugehörige alkalidoppelverbindungen*. Springer; 1976. 439 p.

38. Sobolev B. P. *The rare earth trifluorides. Part I. The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides*. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans; 2000. 520 p.

39. Spedding F. H., Henderson D. C. High-temperature heat contents and related thermodynamic functions of seven trifluorides of the rare earths: Y, La, Pr, Nd, Gd, Ho, and Lu. *The Journal of Chemical Physics*. 1971;54: 2476–2483. <https://doi.org/10.1063/1.1675202>

40. Spedding F. H., Beaudry B. J., Henderson D. C., Moorman J. High-temperature enthalpies and related thermodynamic functions of the trifluorides of Sc, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, and Yb. *The Journal of Chemical Physics*. 1974;60(4): 1578–1588. <https://doi.org/10.1063/1.1681233>



41. Соболев Б. П., Федоров П. П. О структурном типе «гексагонального»  $YF_3$  и изоструктурных ему высокотемпературных модификациях трифторидов редкоземельных элементов. *Кристаллография*. 1973;18(3): 624–625.
42. Соболев Б. П., Гарашина Л. С., Федоров П. П., Ткаченко Н. Л., Сейранян К. Б. Полиморфизм и кристаллографические характеристики трифторидов редкоземельных элементов и иттрия. *Кристаллография*. 1973;18(4): 751–758.
43. Sobolev B. P., Fedorov P. P., Seiranyan K. B., Tkachenko N. L. On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides. II. Interaction of  $LnF_3$  with  $MF_2$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ). Change in structural type in the  $LnF_3$  series and thermal characteristics. *Journal of Solid State Chemistry*. 1976;17(1/2): 201–212. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90221-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90221-8)
44. Greis O., Cader M. S. R. Polymorphism of high purity rare earth trifluorides. *Thermochimica Acta*. 1985;87(1): 145–150. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85329-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85329-6)
45. Федоров П. П., Соболев Б. П. Морфотропные переходы в ряду трифторидов редкоземельных элементов. *Кристаллография*. 1995;40(2): 315–321.
46. Stankus S. S., Khairulin R. A., Tyagel'sky P. V. Thermal properties of rare-earth fluorides in solid and liquid states. *High Temperatures-High Pressures*. 1995/1996; 27/28(5): 493–498. <https://doi.org/10.1068/httrt04>
47. Sobolev B. P. High-temperature chemistry of Y, La and lanthanide trifluorides in  $RF_3$ - $R'F_3$  systems. Part 2. Phase diagrams of the studied systems. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;298: 122078. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122078>
48. Mansmann M. Die Kristallstruktur von Lanthantrifluorid. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1965;122: 375–398. <https://doi.org/10.1524/zkri.1965.122.5-6.375>
49. Болотина Н. Б., Черная Т. С., Верин И. А., Хрюкина О. Н., Соболев Б. П. *Кристаллография*. 2016;61: 36–41. <https://doi.org/10.7868/S0023476116010045>
50. Федоров П. П., Сорокин Н. И. Стабилизация структурного типа  $\alpha$ - $YF_3$  изоморфными замещениями. *Неорганические материалы*. 2017;53(12): 1337–1341. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17120132>
51. Sui Z., Wu J., Wang X., ... Zhang Z. Cyclic phase transition from hexagonal to orthorhombic then back to hexagonal of  $EuF_3$  while loading uniaxial pressure and under high temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016;120: 18780–18787. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05907>
52. Кузнецов С. В., Осико В. В., Ткаченко Е. А., Федоров П. П. Неорганические нанофториды и наноккомпозиты на их основе. *Успехи химии*. 2006;75(12): 1193–1211. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9267905>
53. Banks C. V., Burke K. E., O'Laughlin J. W. The determination of fluorine in rare earth fluorides by high temperature hydrolysis. *Analytica Chimica Acta*. 1958;19: 239–243. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88149-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88149-0)
54. Warf J. C., Cline W. C., Tevebaugh R. D. Pyrohydrolysis in the determination of fluorides and other halides. *Analytical Chemistry*. 1954;26: 342–346. <https://doi.org/10.1021/ac60086a019>
55. Yonezawa S., Jae-Ho K., Takashima M. Pyrohydrolysis of rare-earth trifluorides in moist air. *Solid State Sciences*. 2002;4: 1481–1485. [https://doi.org/10.1016/s1293-2558\(02\)00039-0](https://doi.org/10.1016/s1293-2558(02)00039-0)
56. Федоров П. П., Маякова М. Н., Кузнецов С. В., ... Исхакова Л. Д. Исследование соосаждения фторидов бария и висмута из водных растворов: нанохимические эффекты. *Российские нанотехнологии*. 2011;6(3-4): 33–37. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15635356>
57. Thoma R. E., Brunton G. D. Equilibrium dimorphism of the lanthanide trifluorides. *Inorganic Chemistry*. 1966;5: 1937–1939. <https://doi.org/10.1021/ic50045a022>
58. Sobolev B. P., Fedorov P. P., Steynberg D. B., Sinityn B. V., Shakhkalanian G. S. On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides. I. Influence of oxygen on phase transition temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*. 1976;17(1/2): 191–199. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90220-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90220-6)
59. Fedorov P. P. Comment on the paper «The phase diagram  $YF_3$  -  $GdF_3$ » by D. Klimm, I. M. Ranieri, R. Bertram, and S. L. Baldochi. *Materials Research Bulletin*. 2012;47(9): 2700–2701. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.059>
60. Федоров П. П., Маякова М. Н. Комментарий к статье «Савикин А.П., Егоров А.С., Бурдуев А.В., Гришин И. А. ЖПХ. 2016. Т. 89. № 2. С. 283–286». *Журнал прикладной химии*. 2018;91(10): 1516–1519. <https://doi.org/10.1134/S0044461818100171>
61. Martínez-Esaín J., Ros J., Faraudo J., Ricart S., Yáñez R. Tailoring the synthesis of  $LnF_3$  ( $Ln=La-Lu$  and Y) nanocrystals via mechanistic study of the coprecipitation method. *Langmuir*. 2018;34(22): 6443–6453. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03454>
62. Бенделиани Н. А. Фазовые переходы трифторидов переходных металлов при высоком давлении. *Неорганические материалы*. 1984;20(10): 1726–1729.
63. Thoma R. E.; Hebert G. M., Insley H., Weaver C. F. Phase equilibria in the system sodium fluoride-yttrium fluoride. *Inorganic Chemistry*. 1963;2: 1005–1012. <https://doi.org/10.1021/ic50009a030>
64. Thoma R. E., Insley H., Hebert G. M. The sodium fluoride-lanthanide trifluoride systems. *Inorganic Chemistry*. 1966;5: 1222–1229. <https://doi.org/10.1021/ic50041a032>
65. Thoma R. E. Binary systems of the lanthanide trifluorides with the alkali fluorides. *Revue de Chimie Minerale*. 1975;10(1-2): 363–381.
66. Barton C. J., Redman J. D., Strehlow R. A. Phase equilibria in the systems  $NaF$ - $PuF_3$  and  $NaF$ - $CeF_3$ . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1961;20: 45–52. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80456-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80456-9)
67. Roy D. M., Roy R. Controlled massively defective crystalline solutions with the fluorite structure. *Journal of The Electrochemical Society*. 1964;111(4): 421–429. <https://doi.org/10.1149/1.2426145>
68. Fedorov P. P., Sobolev B. P., Belov S. F. Fusibility diagram of the system  $NaF$ - $YF_3$ , and the cross-section  $Na_{0.4}Y_{0.6}F_{2.2}$ -YOF. *Inorganic Materials*. 1979;15: 640–643.
69. Федоров П. П., Раппо А. В., Спиридонов Ф. М., Соболев Б. П. Диаграмма состояния системы  $NaF$  –  $YbF_3$ . *Журнал неорганической химии*. 1983;28(3): 744–748.

70. Павлова Л. Н., Федоров П. П., Ольховая Л. А., Александров В. Б., Икрами Д. Д., Соболев Б. П. Система NaF-GdF<sub>3</sub>. *Журнал неорганической химии*. 1989;34(8): 2168–2170.
71. Федоров П. П., Павлова Л. Н., Ольховая Л. А., Икрами Д. Д., Соболев Б. П. Система NaF - HoF<sub>3</sub>. *Журнал неорганической химии*. 1990;35(11): 2948–2950.
72. Федоров П. П., Бондарева О. С., Бучинская И. И., Вистинь Л. Л., Соболев Б. П. Новая модификация тетрафторлютециата натрия NaLuF<sub>4</sub>. *Журнал неорганической химии*. 1992;37(2): 273–275
73. Федоров П. П., Бучинская И. И., Бондарева О. С., Быстрова А. А., Вистинь Л. Л., Соболев Б. П. Фазовые диаграммы систем NaF-RF<sub>3</sub> (R = Tb, Dy, Er). *Журнал неорганической химии*. 1996;41(10): 1715–1719.
74. Федоров П. П., Бучинская И. И., Бондарева О. С., Вистинь Л. Л., Соболев Б. П. Фазовые диаграммы систем NaF-RF<sub>3</sub> (R = Tm, Yb, Lu). *Журнал неорганической химии*. 1996;41(11): 1920–1924.
75. Федоров П. П., Бучинская И. И., Бондарева О. С., ... Соболев Б. П. Фазовые диаграммы систем NaF-RF<sub>3</sub> (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm). *Журнал неорганической химии*. 2000;45(6): 1054–1058.
76. Федоров П. П., Александров В. Б., Бондарева О. С., Бучинская И. И., Вальковский М. Д., Соболев Б. П. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек нестехиометрических флюоритовых фаз Na<sub>0.5-x</sub>R<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub> (R – редкоземельные элементы). *Кристаллография*. 2001;46(2): 280–286.
77. Fedorov P. P., Kuznetsov S. V., Osiko V. V. Elaboration of nanofluorides and ceramics for optical and laser applications. In: *Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials*. Tressaud A., Roppelmeier K. (eds.). Elsevier; 2016:7–31. 513 p. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00002-7>
78. Fedorov P. P. Comment on “A Mechanistic Understanding of Nonclassical Crystal Growth in Hydrothermally Synthesized Sodium Yttrium Fluoride Nanowires”. *Chemistry of Materials*. 2021;33(10): 3859–3861. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01515>
79. Olkhovaya L. A., Fedorov P. P., Ikrami D. D., Sobolev B. P. Phase diagrams of MgF<sub>2</sub>–(Y,Ln)F<sub>3</sub> systems. *Journal of Thermal Analysis*. 1979;15: 355–360. <https://doi.org/10.1007/BF01903660>
80. Sobolev B. P., Fedorov P. P. Phase diagrams of the CaF<sub>2</sub>–(Y,Ln)F<sub>3</sub> systems. I. Experimental. *Journal of the Less Common Metals*. 1978;60: 33–46. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(78\)90087-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(78)90087-5)
81. Sobolev B. P., Seiranian K. B., Garashina L. S., Fedorov P. P. Phase diagrams of the SrF<sub>2</sub>–(Y,Ln)F<sub>3</sub> systems part I.—X-ray characteristics of phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 1979;28(1): 51–58. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90057-4)
82. Sobolev B. P., Seiranian K. B., Phase diagrams of the SrF<sub>2</sub>–(Y,Ln)F<sub>3</sub> systems. II. Fusibility of systems and thermal behavior of phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 1981;39(2): 337–344. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90268-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90268-1)
83. Sobolev B. P., Tkachenko N. L. Phase Diagrams of BaF<sub>2</sub>–(Y,Ln)F<sub>3</sub> Systems. *Journal of the Less Common Metals*. 1982;85: 155. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90067-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90067-4)
84. Cantor S., Ward W.T. Freezing point depression in sodium fluoride. 4. Effect of trivalent fluorides. *The Journal of Physical Chemistry*. 1963;67(12): 2766–2769. <https://doi.org/10.1021/j100806a061>
85. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976;32: 751–767. <https://doi.org/10.1107/s0567739476001551>
86. Bard A. B., Zue X., Xia X., ... Pauzauskie P. J. A mechanistic understanding of nonclassical crystal growth in hydrothermally synthesized sodium yttrium fluoride nanowires. *Chemistry of Materials* 2020;32: 2753–2763. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04076>
87. Fedorov P. P., Mayakova M. N., Voronov V. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Preparation of “NaRF<sub>4</sub>” phases from the sodium nitrate melt. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2019;218: 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.11.018>
88. Grzechnik A., Bouvier P., Crichton W.A., Farina L., Kohler J. Metastable NaYF<sub>4</sub> fluorite at high pressures and high temperatures. *Solid State Sciences*. 2002;4: 895–899. [https://doi.org/10.1016/s1293-2558\(02\)01353-5](https://doi.org/10.1016/s1293-2558(02)01353-5)
89. Tkachuk A. M., Ivanova S. E., Joubert M. F., Guyot Y. Spectroscopic study of double sodium-yttrium fluoride crystals doped with erbium Na<sub>0.4</sub>Y<sub>0.6</sub>F<sub>2.2</sub>:Er<sup>3+</sup>. *Optics and Spectroscopy*. 2005;99: 932–949. <https://doi.org/10.1134/1.2149418>
90. Бежанов В. А., Михайлин В. В., Чернов С. П., Каримов Д. Н., Соболев Б. П. Спектроскопическое исследование кристаллов Na<sub>0.4</sub>Y<sub>0.6</sub>F<sub>2.2</sub>, активированных ионами некоторых редкоземельных элементов, в ультрафиолетовом и вакуумно-ультрафиолетовом диапазонах спектра. *Оптика и спектроскопия*. 2006;101: 605–615.
91. Каримов Д. Н., Соболев Б. П., Иванов И. А., Канорский С. И., Масалов А. В. Получение и магнитооптические свойства кубического кристалла Na<sub>0.37</sub>Tb<sub>0.63</sub>F<sub>2.26</sub>. *Кристаллография*. 2014;59(5): 788–793. <https://doi.org/10.7868/S0023476114050099>
92. Сорокин Н. И., Каримов Д. Н., Волчков И. С., Григорьев Ю. В., Соболев Б. П. Фтор-ионная проводимость кристаллов суперионного проводника Na<sub>0.37</sub>Tb<sub>0.63</sub>F<sub>2.26</sub>. *Кристаллография*, 2019;64(4): 601–605. <https://doi.org/10.1134/S0023476119040234>
93. Furuya Y., Tanaka H., Fukuda K., ... Yoshikawa A. Growth and luminescence properties of Eu-doped (Na<sub>0.425-x</sub>Lu<sub>0.575x</sub>)F<sub>2.15-2x</sub> single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2011;318: 549–552. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.10.037>
94. Furuya Y., Tanaka H., Fukuda K., ...Yoshikawa A. Crystal growth, Nd distribution and luminescence properties of (Na<sub>0.425-x</sub>Lu<sub>0.575x</sub>)F<sub>2.15-2x</sub> single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2011;318: 791–795. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.11.048>
95. Новиков И. И. Два типа фазовых диаграмм с конгруэнтно плавящимися химическими соединениями. *Доклады Академии наук СССР*. 1955;100(6): 1119–1121.
96. Федоров П. П. Трансформации фазовых T-x диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. II. Равновесие фаз с дополнительно наложенными условиями. *Журнал физической химии*. 1999;73(9): 1551–1556.

97. Vistin L. L., Bondareva O. S., Fedorov P. P., Buchinskaya I. I., Sobolev B. P. Fluorite-like phases in the NaF-RF<sub>3</sub> systems for rare earths from Tb to Lu. *Butll. Soc. Cat. Sien.* 1991;13(1): 285–291. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/266870490\\_FLUORITE-LIKE\\_PHASES\\_IN\\_THE\\_NaF-RF3\\_SYSTEMS\\_FOR\\_RARE\\_EARTHS\\_FROM\\_Tb\\_TO\\_Lu](https://www.researchgate.net/publication/266870490_FLUORITE-LIKE_PHASES_IN_THE_NaF-RF3_SYSTEMS_FOR_RARE_EARTHS_FROM_Tb_TO_Lu)
98. Кривандина Е. А., Быстрова А. А., Соболев Б. П., ... Штыркова А. П. Рост и некоторые свойства монокристаллов Na<sub>0.5-x</sub>R<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub> (R = Y, Dy-Lu; x = 0.1 и 0.15) с флюоритовой структурой. *Кристаллография.* 1992;37(6): 1523–1534.
99. Blistanov A. A., Chernov S. P., Karimov D. N., Ouvarova T. V. Peculiarities of the growth of disordered Na,R-fluorite (R = Y, Ce–Lu) single crystals. *Journal of Crystal Growth.* 2002; 237–239: 899–903. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02076-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02076-0)
100. Vojna D., Karimov D. N., Ivanova A. G., ... Mocek T. Growth and characterization of the KDy<sub>3</sub>F<sub>10</sub> and Na<sub>0.38</sub>Dy<sub>0.62</sub>F<sub>2.24</sub> fluoride crystals for the Faraday devices. *Optical Materials.* 2023;142: 114016. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114016>
101. Starobor A. V., Mironov E. A., Volkov M. R., ... Palashov O. V. Thermal lens investigation in EuF<sub>2.11</sub>, PrF<sub>3</sub>, and Na<sub>0.38</sub>Ho<sub>0.62</sub>F<sub>2.24</sub> crystals for magneto-optical applications. *Optical Materials.* 2020;99: 109542. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109542>
102. Бонгас Х., Йума Ж., Техада Х., Кривандина Е. А., Соболев Б. П. Магнитная восприимчивость натрий-редкоземельных флюоритов Na<sub>0.5-x</sub>R<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub> (R = Dy, Ho, Er, Tm, Yb) и упорядоченных фаз. *Кристаллография.* 2001;46(3): 534–539.
103. Yi G. S., Lee W. B., Chow G. M. Synthesis of LiYF<sub>4</sub>, BaYF<sub>5</sub>, and NaLaF<sub>4</sub> optical nanocrystals. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 2007;7(8): 2790–2794. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.638>
104. Kuznetsov S. V., Ovsyannikova A. A., Tupitsyna E. A., ... Osiko V. V. Phase formation in LaF<sub>3</sub>-NaGdF<sub>4</sub>, NaGdF<sub>4</sub>-NaLuF<sub>4</sub>, NaYF<sub>4</sub>-NaLuF<sub>4</sub> systems: synthesis of powders by co-precipitation from aqueous solutions. *Journal of Fluorine Chemistry.* 2014;161: 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.02.011>
105. Ladol J., Khajuria H., Khajuria S., Sheikh H. N. Hydrothermal synthesis, characterization and luminescent properties of lanthanide-doped NaLaF<sub>4</sub> nanoparticles. *Bulletin of Materials Science.* 2016;39(4): 943–952. <https://doi.org/10.1007/s12034-016-1225-8>
106. Yang S., Anderko A., Riman R. E., Navrotsky A. Thermochemistry of sodium rare earth ternary fluorides, NaREF<sub>4</sub>. *Acta Materialia.* 2021;220: 117289. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117289>
107. Constantin V., Popescu A.-M. Structure and heat capacity of the NaCeF<sub>4</sub> compound. *Journal of Rare Earths.* 2013;31: 911–915. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(12\)60378-0](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(12)60378-0)
108. Sobolev B. P., Aleksandrov V. B., Fedorov P. P., Seiranyan K. B., Tkachenko N. L. Variable-composition phases with the LaF<sub>3</sub> structure in the systems MF<sub>2</sub>-(Y,Ln)F<sub>3</sub>. IV. X-ray characteristics, heterovalent isomorphous substitutions. *Soviet Physics – Crystallography.* 1976;21(1): 49–54.
109. Burns J. H. Crystal structure of hexagonal sodium neodymium fluoride and related compounds. *Inorganic Chemistry.* 1965;4: 881–886. <https://doi.org/10.1021/ic50028a025>
110. Krämer K., Biner W., Frei D. G., Gudel H. U., Heblen M. P., Luthi S. R. Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors. *Chemistry of Materials.* 2004;16: 1244–1251. <https://doi.org/10.1021/cm031124o>
111. Lage M. M., Moreira R. L., Matinaga F. M., Gesland J.-Y. Raman and infrared reflectivity determination of phonon modes and crystal structure of Czochralski-grown NaLnF<sub>4</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Sm, Eu, and Gd) single crystals. *Chemistry of Materials.* 2005;17: 4523–4529. <https://doi.org/10.1021/cm050860k>
112. Aebischer A., Hostettler M., Hauser J., ... Burgi H.-B. Structural and spectroscopic characterization of active sites in a family of light-emitting sodium lanthanide tetrafluorides. *Angewandte Chemie International Edition.* 2006;45: 2802–2806. <https://doi.org/10.1002/anie.200503966>
113. Shi R., Brites C. D. S., Carlos L. D. Hexagonal-phase NaREEF<sub>4</sub> upconversion nanocrystals the matter of crystal structure. *Nanoscale.* 2021;13: 19771–19782. <https://doi.org/10.1039/d1nr04209b>
114. Voronkov A. A., Shumyatskaya N. G., Pyatenko-Yu. A. Crystal structure of gagarinite. *Journal of Structural Chemistry.* 1962;3: 665–669. <https://doi.org/10.1007/bf00744128>
115. Frank-Kamenetskaya O. V., Fundamanskii V. S., Tsytsenko A. K., Frank-Kamenetskii V. A. Crystal structure of gagarinite from precision X-ray data: structural changes in the NaCaTRF<sub>6</sub>-Na<sub>1.5</sub>TR<sub>1.5</sub>F<sub>6</sub> series. *Crystallography Reports.* 1994;39: 923–928.
116. Pontonnier L., Patrat G., Aleonard S., Capponi J.-J., Brunel M., de Bergevin F. An approach to the local arrangement of the fluorine atoms in the anionic conductors with the fluorite structure Na<sub>0.5-x</sub>Y<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub>. *Solid State Ionics.* 1983;9–10: 549–554. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90293-x](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90293-x)
117. Zhurova E. A., Maksimov B. A., Sobolev B. P., Simonov V. I., Hull S., Wilson S. S. Defect structure of Na<sub>0.39</sub>Y<sub>0.61</sub>F<sub>2.22</sub> crystals. *Crystallography Reports.* 1997;42: 238–242.
118. Отрощенко Л. П., Фыкин Л. Е., Быстрова А. А., Соболев Б. П. Дефектная структура твердых растворов Na<sub>0.5-x</sub>R<sub>0.5+x</sub>F<sub>2+2x</sub> (R = Ho, Yb) (тип флюорита). *Кристаллография* 2000;4596: 1006–1009.
119. Bevan D. J., Greis O., Strahle J. A new structural principle in anion-excess fluorite-related superlattices. *Acta Crystallographica A.* 1980;36: 889–890. <https://doi.org/10.1107/s0567739480001878>
120. Greis O., Haschke J. M. Rare earth fluorides. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* Gscheidner K. A. & Eyring L. (eds.) Amsterdam, New York, Oxford: 1982;5(45): 387–460. [https://doi.org/10.1016/s0168-1273\(82\)05008-9](https://doi.org/10.1016/s0168-1273(82)05008-9)
121. Schmutz H. *Untersuchungen in den Systemen Alkalifluorid-Lanthaniden/Actinidenfluorid (Li, Na, K, Rb-La, S.E., Y/Np, Pu, Am).* Thesis. Institute für Radiochemie. Karlsruhe. 1966. 71 p.
122. Hund F. Das ternäre Fluorid NaYF<sub>4</sub>. *Zeitschrift für anorganische Chemie.* 1950;261: 106–115. <https://doi.org/10.1002/zaac.19502610110>



123. Gaune-Escard M., Hoch M. Analysis of the enthalpy of mixing data of binary and ternary [rare earth (Nd,La,Yb), Al-alkali metal] – fluoride systems. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001;321: 267–275. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(01\)00962-8](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(01)00962-8)
124. Ard J. C., Schorne-Pinto J., Aziziha M., ... Besmann Th. M. Thermodynamic assessments or reassessments of 30 pseudo-binary and – ternary systems. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2023;177: 106931. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106931>
125. Федоров П. П., Павлова Л. Н., Бондарева О. С., ... Соболев Б. П. Фазы со структурой, производной от флюорита, в системах  $\text{NaF}-\text{RF}_3$  и  $\text{NaF}-\text{RF}_3-\text{BaF}_2$ . Препринт № 11. М.: Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова. 1990. 33 с.
126. Михеев В. И. Рентгенографический определитель минералов. М.: Недра. 1957.
127. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ. 1978.
128. Mai H.-X., Zhang Y.-W., Sun L.-D., Yan C.-H. Size- and phase-controlled synthesis of monodisperse  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  nanocrystals from a unique delayed nucleation pathway monitored with upconversion spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111: 13730–13739. <https://doi.org/10.1021/jp073919e>
129. Li C., Yang J., Yang P., Zhang X., Lian H., Lin J. Two-dimensional  $\beta\text{-NaLuF}_4$  hexagonal microplates. *Crystal Growth and Design*. 2008;8: 923–928. <https://doi.org/10.1021/cg7007528>
130. Zhang F., Li J., Shan J., Xu L., Zhao D. Shape, size, and phase-controlled rare-earth fluoride nanocrystals with optical up-conversion properties. *Chemistry – A European Journal*. 2009;15: 11010–11019. <https://doi.org/10.1002/chem.200900861>
131. Yang L. V., Han H. L., Zhang Y. Y., Zhong J. X. White emission by frequency up-conversion in  $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$  triply doped hexagonal  $\text{NaYF}_4$  nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009;113: 18995–18999. <https://doi.org/10.1021/jp9021689>
132. Zhang F., Deng Y., Shi Y., Zhang R., Zhao D. Photoluminescence modification in upconversion rare-earth fluoride nanocrystal array conducted photonic crystals. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20: 3895–3900. <https://doi.org/10.1039/c000379d>
133. Liu Q., Sun Y., Yang T., Feng W., Li C., Li F. Sub-10nm hexagonal lanthanide-doped  $\text{NaLuF}_4$  upconversion nanocrystals for sensitive bioimaging in vivo. *Journal American Chemical Society*. 2011;133: 17122–17125. <https://doi.org/10.1021/ja207078s>
134. Nordmann J., Voss B., Komban R., ... Haase M. Synthesis of  $\beta$ -phase  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  upconversion nanocrystals and nanorods by hot-injection of small particles of the  $\alpha$ -phase. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2015;229: 247–262. <https://doi.org/10.1515/zpch-2014-0616>
135. Naccache R., Yu Q., Capobianco A. The fluoride host: nucleation, growth, and upconversion of lanthanide-doped nanoparticles. *Advanced Optical Materials*. 2015;3: 482–509. <https://doi.org/10.1002/adom.201400628>
136. Shen J.-W., Wang Z., Wei X., Liu J., Wei Y. Facile ex situ NaF size/morphology tuning strategy for highly monodisperse sub-5 nm  $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ . *CrystEngComm*. 2018;20: 1185–1188. <https://doi.org/10.1039/C7CE02141K>
137. Laihininen T., Lastusaari M., Pihlgren L., ... Hölsä J. Thermal behaviour of the  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{R}^{3+}$  materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015;121: 37–43. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4609-x>
138. Ivanov V. K., Fedorov P. P., Baranchikov A. Y., Osiko V. V. Oriented aggregation of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth. *Russian Chemical Review*. 2014;83: 1204–1222. <https://doi.org/10.1070/RCR4453>
139. De Yoreo J. J., Gilbert P. U. P. A., Sommerdijk N. A. J. M., ... Dove P. M. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments. *Science*. 2015;349: 6247. <https://doi.org/10.1126/science.aaa6760>
140. Du P., Luo L., Yu J. S. Controlled synthesis and upconversion luminescence of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{NaYbF}_4$  nanoparticles for non-invasion optical thermometry. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;739: 926–933. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.260>
141. Vuković M., Dinić I., Jardim P., ... Mančić L. The low-temperature sonochemical synthesis of up-converting  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  mesocrystals. *Advanced Powder Technology*. 2022;33(2): 103403. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.103403>
142. Koshelev A. V., Grebenev V. V., Arkharova N. A., Shiryaev A. A., Karimov D. N. Preparation of rare-earth doped  $\text{NaYF}_4$  luminescent nanoparticles by a high-energy ball milling process. *CrystEngComm*. 2023;25(33): 4745–4754. <https://doi.org/10.1039/d3ce00642e>
143. Yang S., Jayanthi K., Anderko A., Riman R. E., Navrotsky A. Thermochemical investigation of the stability and conversion of nanocrystalline and high-temperature phases in sodium neodymium fluorides. *Chemistry of Materials*. 2021;33: 9571–9579. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02829>
144. Бузник В. М., Комиссарова Л. Н., Москвич Ю. Н., Пушкина Г. Я. Исследование анионной подвижности в гидроксифторидах лантана. *Журнал неорганической химии*. 1980;425(6): 1488. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29176401> <https://elibrary.ru/item.asp?id=29176401>

## Информация об авторах

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с. Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>  
ppfedorov@yandex.ru

Бучинская Ирина Игоревна, к. х. н., с. н. с., Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», (Москва, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-4658-5695>  
buchinskayai@gmail.com

Поступила в редакцию 28.07.2024; одобрена после рецензирования 03.09.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 548.3+544.3+537.622+549.057+549.02+549.231+549.281+549.261

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12428>**Фазовые превращения тройного сульфида железа-меди  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$  при варьировании температуры: некоторые термодинамические и кинетические аспекты**И. Г. Васильева<sup>1✉</sup>, Е. Ф. Синякова<sup>2</sup>, С. А. Громилов<sup>1</sup><sup>1</sup>ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация<sup>2</sup>ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Пр-т Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация**Аннотация**

Тройной сульфид состава  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$ , с отношением металл-сера, соответствующим строгой стехиометрии кубанита  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ , рассмотрен как промежуточная фаза твердого раствора замещения с химическим беспорядком Cu и Fe катионов в упорядоченном анионном каркасе. Предложен новый подход для определения природы этого твердого раствора, изучения его устойчивости и поведения при охлаждении в широком интервале температур и длительности процесса.

Для синтеза образца использован процесс контролируемого затвердевания однородного расплава состава  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$  в квазиравновесных условиях, реализующийся получением затвердевшего зонального слитка и количественных данных о распределении Cu, Fe и S по его длине. Для обнаружения малых структурных и химических изменений использованы методы оптической и электронной микроскопии, электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, полнопрофильной рентгенографии и дифференцирующего растворения, которые были способны определять фазовое и химическое состояния образцов слитка как на макроуровне, так и с высоким уровнем пространственного разрешения.

Стратегия данного подхода выявила, что сульфид состава  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$  является промежуточной фазой системы с конечными членами кубанита  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  и халькопирита  $\text{CuFeS}_2$ , что вблизи 930 °C существует гомогенный твердый раствор халькопирита с 5 мол. % кубанита с хаотичным распределением Cu и Fe по существующим кристаллографическим позициям; что при 900 °C твердый раствор халькопирита с 6 мол. % кубанита снимает возникшие напряжения решетки через образование блочной наноструктуры; что в области 900–720 °C существует твердый раствор кубанита с 30 мол. % халькопирита, где внутри кубанитной матрицы состава  $\text{Cu}_{0.94}\text{Fe}_{2.06}\text{S}_3$  равномерно распределены низкоразмерные кластеры со стехиометрией халькопирита.

Факторы, управляющие развитием и устойчивостью твердых растворов, обсуждаются с учетом полиморфизма халькопирита. Рассмотрена полезность новых данных для синтеза магнитных наноразмерных Cu-Fe-сульфидных материалов и технологических процессов переработки сульфидных руд, богатых медью.

**Ключевые слова:** система Cu-Fe-S, направленная кристаллизация, твердые растворы, упорядочение

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН № №121031700315-2 и государственному заданию Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН № 122041400237-8.

**Благодарности:** Исследования методом сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектроскопии были выполнены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

✉ Васильева Инга Григорьевна, e-mail: [kamars@niic.nsc.ru](mailto:kamars@niic.nsc.ru)

© Васильева И. Г., Синякова Е. Ф., Громилов С. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**Для цитирования:** Васильева И. Г., Синякова Е. Ф., Громилов С. А. Фазовые превращения тройного сульфида железа-меди  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$  при варьировании температуры: некоторые термодинамические и кинетические аспекты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 706–715. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12428>

**For citation:** Vasilyeva I. G., Sinyakova E. F., Gromilov S. A. Phase transformations of ternary copper iron sulfide  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$  under temperature variations: thermodynamic and kinetic aspects *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 706–715. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12428>

## 1. Введение

В последнее время тройные сульфиды,  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  и  $\text{CuFeS}_2$ , особенно в наноразмерном состоянии, привлекают внимание своими магнитными и полупроводниковыми свойствами с перспективой быть полезными материалами при развитии информационных технологий [1–3]. Они же, как основные минералы богатых медью сульфидных руд, являются основными поставщиками цветных металлов [4–6]. Тех и других объединяет общность процессов формирования в виде расплавной кристаллизации с последующими при охлаждении твердофазными превращениями закристаллизованного продукта. С этих позиций кубанит  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  и халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  представляют уникальный класс объектов, где наряду со стабильными полиморфными фазами существует большое число метастабильных структурных форм с катионным распределением, зависящим от кинетики охлаждения [4–6]. Это структурное многообразие обеспечивает и широкую вариацию свойств тройных сульфидов; поэтому фундаментальные знания об эволюции твердофазных процессов востребованы как для целенаправленного синтеза новых материалов, так и для эффективной технологии переработки природных минеральных ассоциаций.

Основу знаний о твердофазных превращениях кубанита и халькопирита составляют, в основном, многочисленные исследования природных минералов, являющихся конечными продуктами процесса кристаллизации, совместно с изучением промежуточных состояний, используя синтетические аналоги и метод отжига и закалки. На сегодня хорошо изучены превращения низкотемпературного ромбического кубанита  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  ( $Pcmm$   $a = 6.46 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.12 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.23 \text{ \AA}$ ) в высокотемпературный кубический полиморф ( $F\bar{4}3m$   $a = 5.29 \text{ \AA}$ ). Обратный переход, как известно, кинетически заторможен и не реализуется в лабораторных условиях. В природной обстановке, напротив, ассоциация ромбический кубанит – халькопирит является стабильной, где выход на равновесие при 300–400 °C требует времени от 1 года до 10 лет [4, 5]. Как альтернатива полиморфному переходу найден метастабильный процесс выделения из кубанита тетрагонального халькопирита

[4, 7–10] или его же вместе с моносulfидом железа по реакции:  $\text{CuFe}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}$  [11]. Данные об этих процессах традиционно получают при изучении микроструктуры минералов и их аналогов методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и рентгеновской дифракцией. При этом ограниченность диагностической функции этих методов очевидна, и она была не раз предметом обсуждения [1, 4, 9–10], а длительные изотермические отжиги вблизи равновесных для тетрагонального халькопирита температур практически исключают возможность изучать высокотемпературные маломасштабные превращения типа порядок-беспорядок, в том числе и процессы с участием высокотемпературной кубической формы халькопирита. Высокотемпературный полиморф халькопирита с полностью разупорядоченной по катионам кубической структурой ( $F\bar{4}3m$   $a = 5.29 \text{ \AA}$ ) был обнаружен в эксперименте *in situ* с просвечивающей электронной микроскопией (ТЭМ) [12, 13]. Критическая температура перехода тетрагонального  $\text{CuFeS}_2$  в кубическую фазу была определена как 557 °C комплексом методов, включая порошковую, нейтронную и рентгеновскую дифракцию, термический анализ, магнитные и электронно-транспортные измерения в условиях полной сохранности строгой стехиометрии обеих фаз [11, 14]. Поскольку фазовые превращения пары кубический халькопирит – кубический кубанит в поле высоких температур зависимы от стехиометрии взаимодействующих фаз, их изучение требует грамотной организации эксперимента, а при полном совпадении симметрии и параметров решеток этих фаз требуются и эффективные методы обнаружения первого в смеси со вторым и, тем более, если он выделяется в дисперсном состоянии внутри кубической матрицы кубанита. Так, в *in situ* ТЭМ эксперименте в охлажденном от высоких температур кубическом кубаните обнаружены ламели с выделенными мелкодисперсными частицами, а дифракционная картина этого состояния точно повторяет исходную [15]. К сожалению, в исследовании переходов беспорядок-порядок для тройных Cu-Fe-сульфидов возможности ТЭМ эксперимента ограничены не столько трудностями



приготовления образцов, сколько воздействием излучения, ведущего к потере серы, и, следовательно, к изменению характеристик превращений. Поэтому при изучении высокотемпературных превращений затвердевшего расплава состава  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_3$  были использованы как новый метод синтеза образца, так и диагностики его мало масштабных структурных изменений. Образец в виде слитка был получен методом консервативной направленной кристаллизации с прохождением затвердевшего расплава в разном температурном режиме с разной длительностью охлаждения. Расчет количественного распределения элементов Cu, Fe и S вдоль длины закристаллизованного слитка обеспечивал данными о Cu/Fe соотношении в момент кристаллизации и о валовых составах образцов, меняющихся по длине слитка. Суть метода кристаллизации изложена в [16, 17], его эффективность при изучении распада стехиометрического кубанита  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  показана в [20]. Фрагменты равновесных  $T$ - $x$  диаграмм в области составов, прилегающих к составам  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  и  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_3$ , показаны в [18, 19]. Для изучения тонких структурных превращений, наряду с традиционными методами, использован нетрадиционный безэталонный метод дифференцирующего растворения (ДР). Он надежно идентифицировал структурно одинаковые фазы по их различию в химической активности, обусловленной различием в составах и, следовательно, во внутреннем устройстве. Основы ДР метода изложены в [21, 22] с демонстрацией его способности идентифицировать фазы по составу без использования фазовых стандартов, будь они неизвестными, аморфными или низкоразмерными, имея тем преимущество перед рентгенофазовым методом (РФА), особенно в случае образцов со сложным пространственным устройством. Сканируя состав с разрешением  $5 \text{ \AA}/\text{см}^2$ , ДР чувствителен и к пространственной химической неоднородности фаз, и обнаруживая различия в ее внутреннем устройстве, он, по сути, выполняет функцию ТЭМ, которая фиксирует тонкие структурные изменения этого устройства.

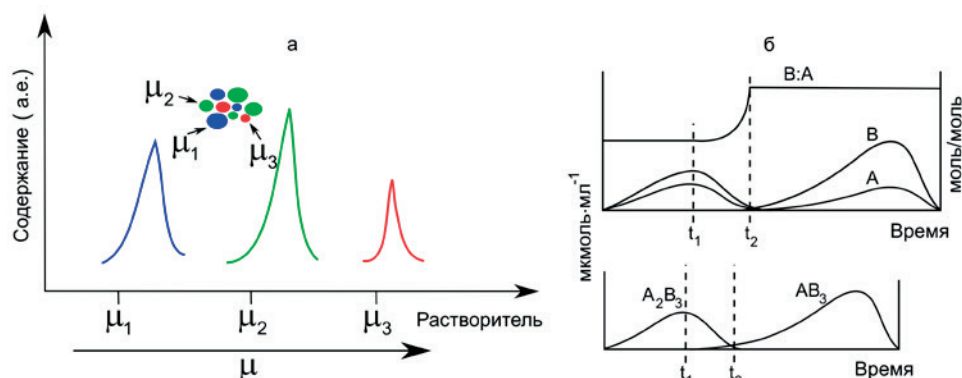
## 2. Экспериментальная часть

Направленная кристаллизация методом Бриджмена–Стокбаргера расплава состава Fe 32.5, Cu 18.5, S 49.0 ат. % проведена опусканием ампулы с гомогенным расплавом из горячей зоны в холодную со скоростью  $2.3 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$  и закалкой ампулы на воздухе со скоростью

$\sim 100 \text{ град/мин}$ , когда ее конец достигал  $720^\circ \text{C}$ . Такой режим охлаждения, как было сообщено ранее, практически соответствует равновесному режиму природной кристаллизации минералов [5]. Слиток длиной 70 мм и диаметром 7 мм разрезан на 14 шайб, анализ которых стал основой кинетической диаграммы типа время-температура-превращение. Изменения морфологии, фазового и химического состояния полированных шайб осуществляли пошаговым сканированием поверхности, используя оптическую и электронную микроскопию. Средний (сканирование площадей  $\sim 2 \text{ мм}^2$ ) и локальный составы морфологически и геометрически разных компонентов определяли по методикам разработанным в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН с использованием энерго-дисперсионной спектроскопии (SEM-EDS) на микроскопе высокого разрешения MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding), оснащенный системами микроанализа INCA Energy 450+ X-Max 80 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd). Погрешность определения основных элементов составляла 0.1–0.3 мас.%. Состав фаз размером  $\sim 5 \text{ мкм}$  определен по единичным измерениям с относительной ошибкой по элементам 1–2 %.

РФА выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 при  $20^\circ \text{C}$ ,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, диапазон  $20\text{--}75^\circ 2\theta$ , скорость сканирования  $0.1^\circ/\text{мин}$ , стандарты Si и  $\text{LaB}_6$ . По истиранию, тонкие слои образца размещали на полированной стороне стандартной кюветы. Идентификация фаз проведена с использованием базы данных ICSD, № 42105 для  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ; № 28894 для  $\text{CuFeS}_2$  и № 42487 для FeS [23]; полное уточнение профиля дифрактограмм проведено по программе Powder Cell [24].

В ДР эксперименте (рис. 1а) последовательное растворение фаз обеспечивал поток растворителя с постепенно возрастающей концентрацией от  $3\text{N HNO}_3$  при  $40^\circ \text{C}$  к  $6\text{N HNO}_3$  при  $85^\circ \text{C}$ . Фазы с разными химическими потенциалами растворяются последовательно, как только их потенциалы сравниваются с потенциалом растворителя. Раствор подается в реактор порциями с постоянной скоростью, и каждая порция с растворенным  $5 \text{ \AA}$  поверхностным слоем образца поступает в детектор-анализатор АСП АЭС, где одновременно определяются количества Cu, Fe и S элементов. Кинетические кривые растворения элементов и их стехиограммы, как попарные атомные отношения элементов образца, строятся по данным анализа 50–200 порций раствора, а программно-обработанные первичные данные



**Рис. 1.** Основы метода ДР: последовательность растворения фаз согласно химическим потенциалам  $\mu$  (а); растворение модельной смеси  $\text{A}_2\text{B}_3 + \text{AB}_3$  (б): А, В – кинетические кривые растворения элементов и линия В:А стехиограммы (верх), кинетические кривые растворения фаз  $\text{A}_2\text{B}_3$  и  $\text{AB}_3$  (низ)

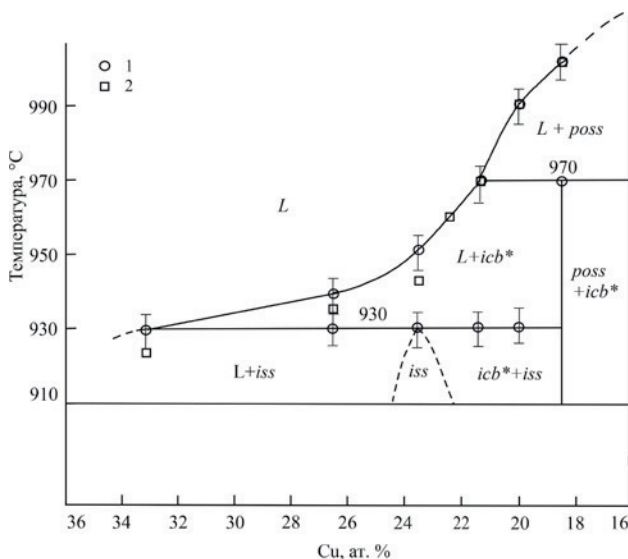
трансформируются в данные о числе фаз, их составах, количествах и пространственной однородности, что показано на примере растворения модельной смеси фаз  $\text{A}_2\text{B}_3 + \text{AB}_3$  (рис. 1б).

### 3. Результаты и обсуждение

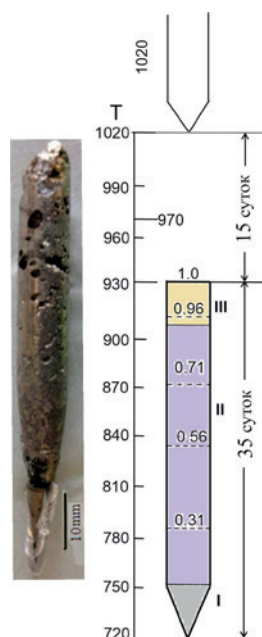
Ранее в работе [6] методом направленной кристаллизации расплава состава Fe 32.5, Cu 18.5, S 49.0 ат. % и термического анализа специально синтезированных образцов вдоль пути кристаллизации построен участок  $\text{Cu}_{0.19}\text{Fe}_{0.33}\text{S}_{0.48}$  –  $\text{Cu}_{0.31}\text{Fe}_{0.23}\text{S}_{0.46}$  диаграммы плавкости системы Cu-Fe-S (рис. 2). Полученные данные свидетельствуют о существовании в этом разрезе соединения постоянного состава  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$  – нестехиометрического кубанита ( $\text{icb}^*$ ), которое может находиться в равновесии с расплавом.

Однако два факта – катионное замещение части железа медью без смены отношения металл – серы и известная из [5, 6] способность высокотемпературного кубического твердого раствора  $\text{iss}$  тройной системы Cu-Fe-S взаимодействовать с халькопиритом такой же структуры, говорят о другой природе этого сульфида. Перевод валового состава  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$  в кристаллохимический состав  $\text{CuFe}_{1.73}\text{S}_{2.73}$  отражает факт катионного замещения при сохранности анионного каркаса кубанита, и химический беспорядок, который приводит к существованию твердых растворов замещения с переменными содержаниями Cu и Fe элементов. С позиций кристаллохимии состав  $\text{CuFe}_{1.73}\text{S}_{2.73}$  трансформируется в фазу твердого раствора состава  $0.73\text{CuFe}_2\text{S}_3 \cdot 0.27\text{CuFeS}_2$ , где конечными членами системы являются кубанит и халькопирит. Цель работы состояла в доказательном подтверждении природы твердого раствора, определении его устойчивости и поведения в широком интервале температур и времени охлаждения.

На рис. 3 представлен режим охлаждения слитка, по сути – кинетическая диаграмма высокотемпературных субсолидусных превращений затвердевшего расплава  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$ . Слиток имеет три разные по макро-состоянию зоны, где II и III являются объектами нашего исследования. Цифры на рисунке отражают номера шайб разрезанного слитка, и их временное пребывание в температурных полях легко прослеживается из самого рисунка. Серия микрофотографий поверхности полированных шайб под оптическим и электронным микроскопами показана на рис. 4. Микроструктура образца 0.56 была типична для всех образцов зоны II, микроструктуры образцов 0.96 и 1.0 из зоны III отличались друг от друга и от микроструктуры образцов зоны II. По данным оптической микроскопии все образ-



**Рис. 2.** Политермический разрез вдоль направления  $\text{Cu}_{0.19}\text{Fe}_{0.33}\text{S}_{0.48}$  –  $\text{Cu}_{0.31}\text{Fe}_{0.23}\text{S}_{0.46}$  [19]. L – сульфидный расплав, poss –  $(\text{Fe,Cu})\text{S}_{1.04}$ ,  $\text{icb}^*$  –  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{2.0}\text{S}_{3.0}$ ,  $\text{iss}$  –  $\text{Cu}_{1.0}\text{Fe}_{1.2}\text{S}_{2.0}$

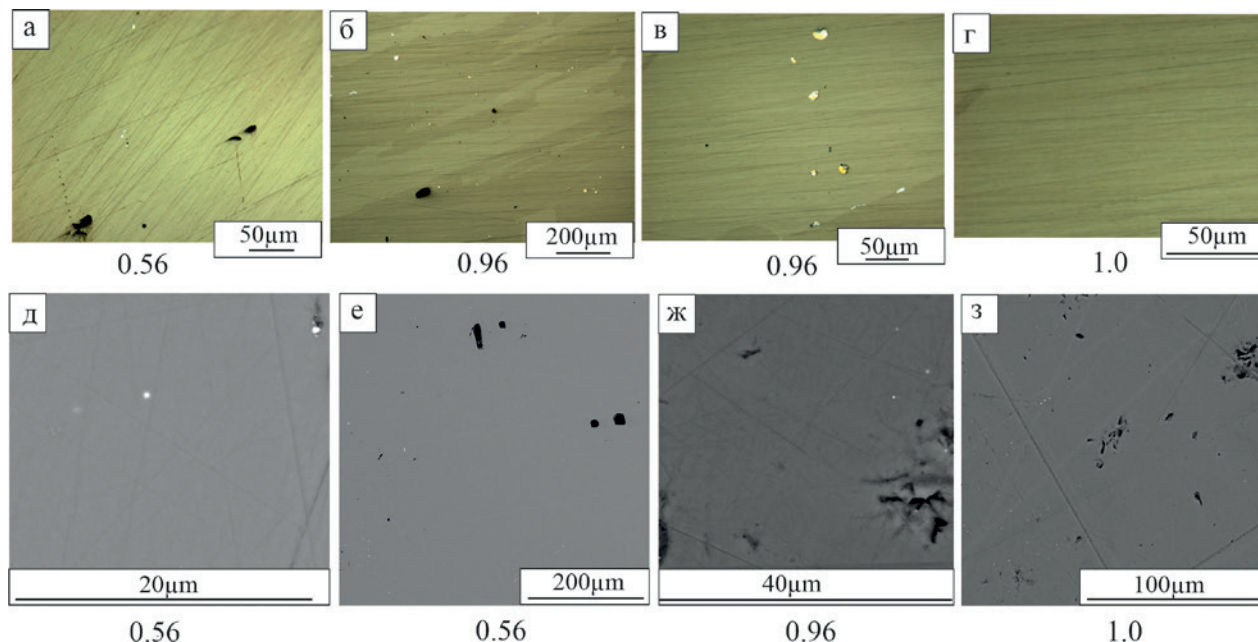


**Рис. 3.** Слиток (слева) и кинетическая диаграмма (справа)

цы, кроме 0.96, на макроуровне однофазны согласно одинаковости цвета и отражательной способности. Образец 0.96 состоит из разно-размерных доменов светлого и темного цвета, обуслов-

ленных их разными составами и внутренними устройствами (рис. 4б, в). По данным электронной микроскопии микроструктура всех образцов не показывает дифракционного контраста и не имеет явных признаков распада, проявляющихся обычно в виде ламелей, каемок, микровключений (рис. 4д-з). Высокая точность определения среднего состава шайб, основанная на большом массиве данных РСМА, полученных с помощью ЭДС, и суммой определенных концентраций элементов практически равной 100 %, обеспечивает корректность перевода валового состава в соответствующую кристаллохимическую формулу.

В табл. 1 показаны валовые и кристаллохимические составы всех образцов, где видно постоянство состава образцов зоны II и их отличие от таковых образцов 0.96 и 1.0 из зоны III. Два последних состава лишь слегка различаются друг от друга. Согласно кристаллохимическим формулам, в зоне II реализуется твердый раствор на основе кубанита, в котором растворено до 30 мол. % халькопирита; во-втором, основу составляет халькопирит, в котором растворено 5 и 6 мол. % кубанита. Состояние твердых растворов поддерживается свойствами гомогенной микроструктуры этих образцов.



**Рис. 4.** Микроструктура образцов 0.56, 0.96 и 1.0 в отраженном свете (а-г) и в отраженных электронах (д-з)

**Таблица 1.** Изменение среднего состава по длине слитка в зонах II и III

Образцы	0.31	0.56	0.71	0.83	0.95	0.96	1.0
Состав	$\text{CuFe}_{1.73}\text{S}_{2.6}$	$\text{CuFe}_{1.73}\text{S}_{2.6}$	$\text{CuFe}_{1.73}\text{S}_{2.6}$	$\text{CuFe}_{1.73}\text{S}_{2.6}$	$\text{CuFe}_{1.73}\text{S}_{2.6}$	$\text{CuFe}_{1.20}\text{S}_{2.08}$	$\text{CuFe}_{1.18}\text{S}_{2.05}$
Твердые растворы	$0.7\text{CuFe}_2\text{S}_3 \cdot 0.3\text{CuFeS}_2$					$0.95\text{CuFeS}_2 \cdot 0.05\text{CuFe}_2\text{S}_3$	



На однофазное состояние образцов указывает и дифракционный эксперимент, выполненный на представительных по массе образцах 0.31–0.71, 0.96 и 1.0 (табл. 2). Достаточно воспроизводимые дифрактограммы разных частей шлифов и данные полнопрофильного анализа демонстрируют один тип кубической структуры  $F\bar{4}3m$  образцов 0.56, 0.96 и 1.0 (рис. 5). Различие проявляется лишь в параметре решетки и специфическом изменении относительной интенсивности дифракционного пика (220). Наибольший параметр решетки у образца 1.0, при переходе к образцам 0.96 и 0.56 он снижается, достигая наименьшего у той части образца 0.96, которая прилегала к границе с зоной III. Традиционно изменение параметра решетки кубического кубанита связывают с наличием микроскажений, деформирующих решетку [8–10, 25, 26]. В нашем эксперименте изменение параметров решетки вызывает значимое изменение отношения Cu:Fe элементов и, следовательно, с разным характером их распределения среди соответствующих кристаллографических позиций. Специфический профиль пика (220), в виде пьедестального уширения, присущ образцам зоны II и граничной части образца 0.96. Поскольку эту специфику могут вызывать разные типы локальных нарушений структуры, надежность интерпретации рентгенографических данных обеспечивали результаты ДР метода, который также выполнял функции фазового анализа, растворяя представительные по массе образцы.

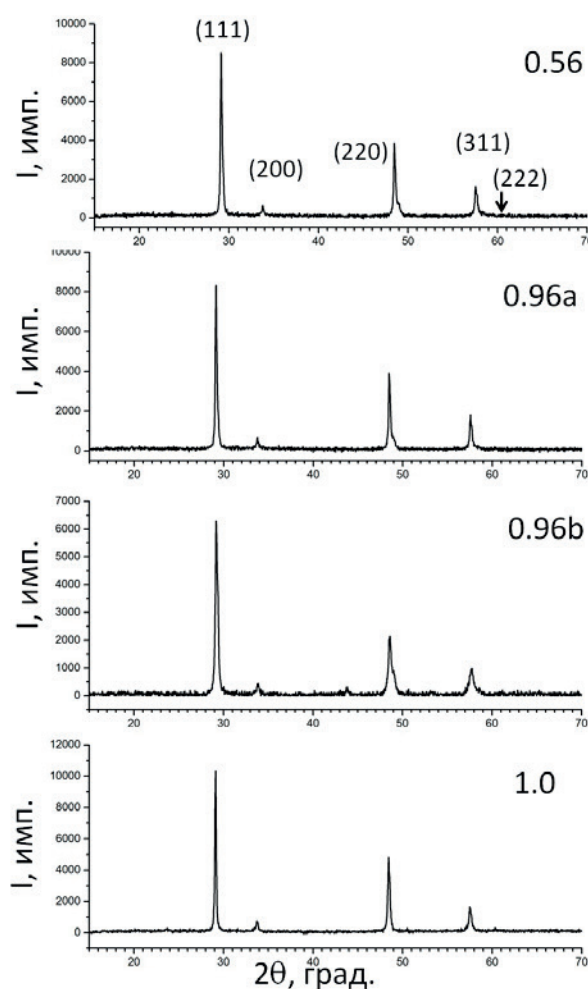


Рис. 5. Дифрактограммы порошковых образцов 0.56, 0.96a, 0.96b и 1.0

Таблица 2. Структурные характеристики образцов 0.56, 0.96, 1.0

	111	200	220	311*
Образец 0.56 ( $a = 5.307 \text{ \AA}$ )				
2q	29.126	33.757	48.470 <sub>дв</sub> **	57,549
$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	3.063	2.653	1.877	1.600
FWHM, °	0.18	0.19	0.19	0.21
Образец 1.0 ( $a = 5.312 \text{ \AA}$ )				
2q	29.089	33.719	48.422	57.498
$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	3.067	2.656	1.878	1.602
FWHM, °	0.13	0.20	0.20	0.24
Образец 0.96a ( $a = 5.307 \text{ \AA}$ )				
2q	29.121	33.738	48.478 <sub>дв</sub> **	57.555
$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	3.064	2.655	1.876	1.600
FWHM, °	0.17	0.19	0.17	0.18
Образец 0.96b ( $a = 5.298 \text{ \AA}$ )				
2q	29.197	33.802	48.570 <sub>дв</sub> **	57.659
$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	3.056	2.649	1.873	1.597
FWHM, °	0.29	0.29	0.44	0.54

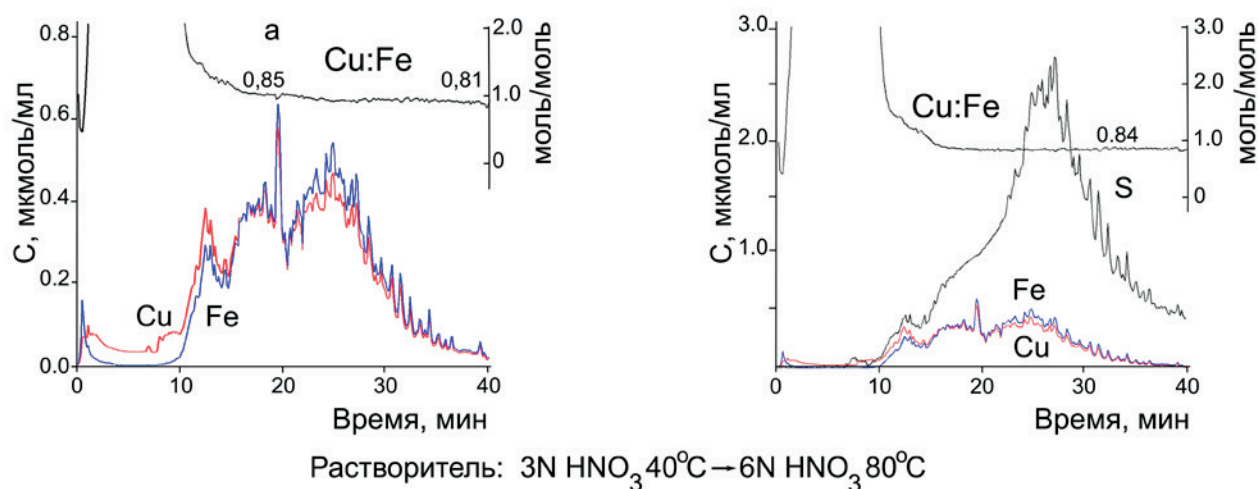
\* Линия использована для определения параметра элементарной ячейки. \*\* Двойная линия

Кинетические кривые растворения элементов Cu, Fe, S образца 1.0 состоят из одного пика, его Cu:Fe стехиограмма линейна, постоянна во времени полного растворения образца и равна 0.84. Соотнесение количеств Cu и Fe с количеством S дает химическую формулу  $\text{CuFe}_{1.19}\text{S}_2$ , и содержание этой пространственно-однородной фазы составляет  $94 \pm 4$  мас. % (рис. 6б). Растворение образца 0.96 также отражает растворение одной фазы (содержание  $92 \pm 4$  мас. %), но на кинетической кривой растворения элементов имеется три пика, а линейная Cu:Fe стехиограмма плавно переходит от начальной величины 0.85 к величине 0.81 в конце растворения (рис. 6а). Выведенный состав фазы как  $\text{CuFe}_{1.20-1.23}\text{S}_2$  отражает химическую гетерогенность образца, имеющего области, различающиеся составами. Образец 0.56 с другим валовым составом,  $\text{CuFe}_{1.78}\text{S}_{2.7}$ , и он растворяется по-другому. Его кинетические кривые растворения имеют несколько пиков, а на Cu:Fe появляются два линейных фрагмента разной протяженности: первый фрагмент  $\text{Cu}_{0.8 \pm 0.1}\text{Fe}_1$  построен по 30 точкам анализа, второй,  $\text{Cu}_{0.47 \pm 0.04}\text{Fe}_1$  – по 114 точкам (рис. 7а). Оба фрагмента, пересчитанные с учетом серы, указывают на присутствие в образце основной фазы (83 мас. %) с составом стехиометрического кубанита и наночастиц (13 мас. %) с составом стехиометрического халькопирита, и значит, упорядоченного строения. Для наноразмерных частиц состав является характеристичным признаком фазы. Расположение площади пика халькопирита внутри площади пика кубанита, как и обнаруживаемое химическое разнообразие каждой порции раствора снятого тонкого поверхност-

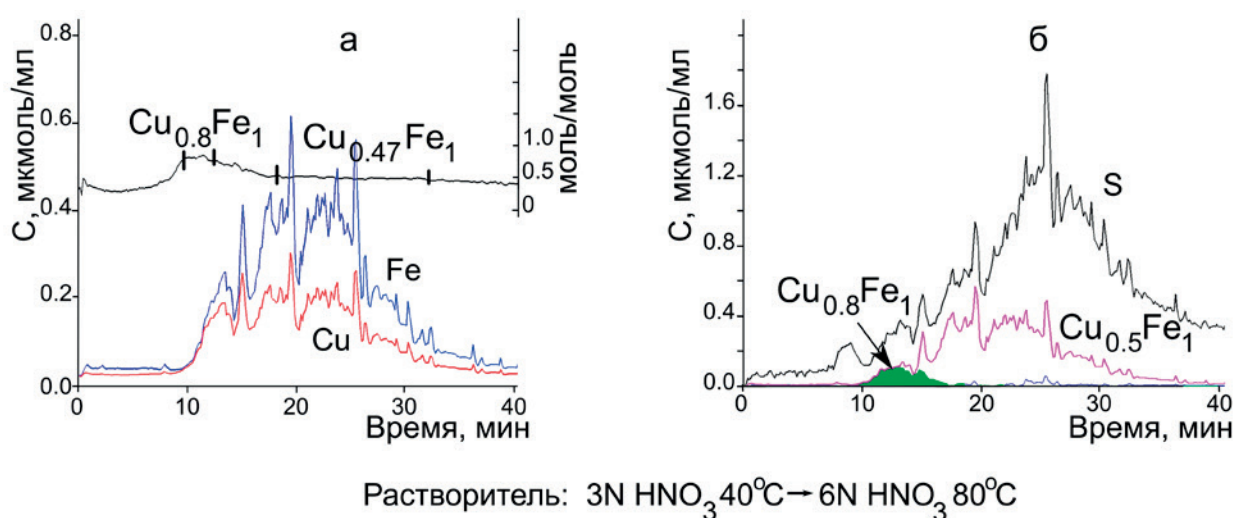
ного слоя образца, означают равномерное распределение наночастиц халькопирита в матрице кубанита. Определение размерности, формы наночастиц, как и поверхности их раздела с матрицей, остается вне возможности ДР метода.

Суммарная информация всех диагностических методов, приложенных к образцам 0.56, 0.96 и 1.0, позволила рассмотреть последовательность превращений затвердевших расплавов в условиях охлаждения. Образец 1.0 с валовым составом  $\text{CuFe}_{1.19}\text{S}_{2.04}$  кристаллизовался из расплава с отношением Cu/Fe = 0.71 и достаточно коротко охлаждался при температурах, близких к  $930^\circ\text{C}$ ; на уровне пространственного разрешения используемых методов он представляет собой единую, химически и структурно гомогенную фазу на основе  $\text{CuFeS}_2$ , и его состав отклонился в пределах области гомогенности в сторону  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  на 5 мол. %. С повышением разрешения не исключено обнаружение квазигомогенного состояния с наличием ассоциаций. Ранее, не зная существования кубического халькопирита, наблюдаемое гомогенное состояние смеси  $0.7 \cdot \text{CuFeS}_2 + 0.3 \cdot \text{CuFe}_2\text{S}_3$  в области высоких температур идентифицировали как фазу тетрагонального халькопирита, обогащенную железом [25]. Отсюда следует, что при исследовании механизмов твердофазных превращений Cu-Fe-сульфидных фаз проблемы, связанные с недостатком ключевых данных, позволяющих интерпретировать корректно фазовые и химические превращения, встречаются достаточно часто.

Образец 0.96 валового состава  $\text{CuFe}_{1.21}\text{S}_{2.07}$  с химически разными доменами, не фиксируемые дифрактограммой, демонстрирует начало



**Рис. 6.** Кинетические кривые растворения Cu, Fe, S элементов и стехиограммы Cu:Fe образцов 0.96 (а) и 1.0 (б)



**Рис. 7.** Кинетические кривые растворения Cu, Fe, S элементов и линейные фрагменты стехиограммы Cu:Fe отмеченные штрихами (а); кинетические кривые растворения фаз халькопирита и кубанита (б)

процесса упорядочения с занятием катионами Cu и Fe топологически неэквивалентных позиций кубической структуры. Согласно кинетической диаграмме (рис. 3), формирование этого состояния проходило в протяженный период времени охлаждения, необходимого для миграции катионов через сульфидную решетку. Это самая ранняя стадия процесса распада твердого раствора, которая обычно скрытна и не улавливается по причине мелкомасштабного изменения состояния гомогенного твердого раствора. Она связана с упорядочением катионов без изменения структуры, но с изменением длин связи, зависящих от характера распределения катионов, разнозарядных, но близких по радиусам ( $\text{Cu}_4^{+1} = 0.74\text{\AA}$ ,  $\text{Fe}_4^{+3} = 0.77\text{\AA}$ ). Характер изменения параметров решетки образца 0.96 относительно образца 1.0 показан в табл. 2. Обнаружение ранней стадии упорядочения - принципиально важный результат, поскольку новое внутреннее устройство упорядоченного состояния формирует систему и других физико-химических свойств, и, следовательно, других характеристик полиморфного перехода кубического халькопирита в тетрагональный.

Однородный по отражательным и дифракционным свойствам образец 0.56 по данным ДР является гетерогенным на микроуровне: в матрице кубанита обнаружены низко размерные кластеры халькопирита, возникшие во многих специфических центрах решетки. Размер таких дисперсных образований, выделяющихся из кубанита при охлаждении от самых высоких температур, определенный в ТЭМ эксперименте, составляет несколько нм [3, 15]. В нашем экспе-

рименте низкая размерность кластеров указывает на заторможенность процесса зародышеобразования и роста. Поэтому СЭМ эксперимент не обнаруживает каких-либо признаков распада твердого раствора во всех образцах второй зоны, даже охлажденных длительно и в поле более низких температур, рис. 4. Кластеры также не обнаруживаются рентгеном, но их появление вызывает изменение межплоскостных расстояний, приводящих к уширению пика (220). Природа уширения пика была предметом обсуждения в ряде работ [8, 9, 14, 26, 27]. Большинство авторов сходятся во мнении, что его появление обусловлено образованием структур срастания кубанита с халькопиритом за счет слияния пика с  $d = 1.862$ , родного для чистого кубического кубанита, с пиком  $d = 1.878$ , относящемся к структуре срастания. Мы полагаем, что кластеры кубического халькопирита, образуя с кубической матрицей микроразмерные структуры, находящиеся в напряженном состоянии, увеличивают тем объем решетки. Это метастабильное состояние сохраняется и после длительного отжига при температуре 400 °C, находясь уже в поле стабильности тетрагонального халькопирита, рис. 4е. О стабильности этого твердого раствора говорят и два других известных факта: что добавка кубанита к халькопириту снижает температуру его полиморфного перехода от 570 до 400 °C известно из [26], а кинетическая заторможенность реконструктивного полиморфного перехода халькопирита идет очень медленно и постепенно с упорядочением кубической структуры и диссимметризацией по типу  $F\bar{4}3m \rightarrow P\bar{4}3m \rightarrow I\bar{4}3m \rightarrow P\bar{4}2m$  [12].



В итоге, нами получены хорошо обоснованные и согласованные данные о ранних стадиях распада твердого раствора  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$ . Старт задает процесс катионного упорядочения с образованием различных по составу и внутреннему устройству доменов без прерывания поверхности раздела, а далее следует распад с формированием устойчивой в широком поле температур метастабильной и, видимо когерентной, наноструктуры двух сосуществующих кубических фаз халькопирита и кубанита.

#### 4. Заключение

Предложен методологический подход к решению сложной проблемы определения природы начальных стадий превращений промежуточной фазы кубического твердого раствора  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$  при охлаждении. В эксперименте акцент сделан на развитие диагностических методов определения текстурных взаимоотношений, состава и структуры образцов с высоким пространственным разрешением в функции термодинамических и кинетических условий охлаждения. Это привело к пониманию механизма процесса, который включает стадии катионного упорядочения с последующим формированием устойчивого метастабильного твердого раствора наноразмерных кластеров кубического халькопирита в матрице кубического кубанита. Такая форма сосуществования двух разных по составу фаз, наделяющая твердый раствор новыми свойствами, является важным результатом и полезным для дальнейшей разработки как новых магнитных сульфидных наноматериалов, так и для технологии переработки Cu-Fe-сульфидных руд.

#### Заявленный вклад авторов

Васильева И. Г. – развитие методологии, концепция и проведение исследования, написание и редактирование статьи, итоговые выводы. Синякова Е. Ф. – развитие методологии, выполнение экспериментального исследования и описание результатов, редактирование текста. Громилов С. А. проведение рентгенофазового анализа и расшифровка результатов, написание теста.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Lyubutin I. S., Lin C.-R., Starchikov S. S., ... Wang S.-C. Synthesis, structural and magnetic properties of self-organized single-crystalline nanobricks of chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$ . *Acta Materialia*. 2013;61(11): 3956–3962. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.03.009>
2. Lyubutin I. S., Lin C.-R., Starchikov S. S., Siao Y.-J., Tseng Y.-T. Synthesis, structural and electronic properties of monodispersed self-organized single crystalline nanobricks of isocubanite  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 2015;221: 184–190. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.10.006>
3. Старчиков С. С. *Магнитные, структурные и электронные свойства наночастиц сульфидов и оксидов железа с различной кристаллической структурой*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва: Наука; 2015, 18 с. Режим доступа: [https://www.crys.ras.ru/dissertations/Starchikov/Starchikov\\_avtoref.pdf](https://www.crys.ras.ru/dissertations/Starchikov/Starchikov_avtoref.pdf)
4. Putnis A., McConnel J. D. C. *Principle of mineral behavior*. Oxford-London-Edinburg-Boston-Melbourne: Blackwell Scientific Publications; 1980, 272 p.
5. Vaughan D. J., Craig J. R. *Mineral chemistry of metal sulfides*. Cambridge, UK: Cambridge Earth Science Series; Cambridge University Press: 1978, 493 p.
6. *Sulfide mineralogy and geochemistry*. D. J. Vaughan (ed.), Volume 61 in the series *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. <https://doi.org/10.1515/9781501509490>
7. Berger E. L., Keller L. P., Lauretta D. S. An experimental study of the formation of cubanite ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ) in primitive meteorites. *Meteoritics and Planetary Science*. 2015;50: 1–14. <https://doi.org/10.1111/maps.12399>
8. Cabri L. J., Hall S. R., Szymanski J. T., Stewart J. M. On the transformation of cubanite. *Canadian Mineralogist*. 1973;12: 33–38.
9. René C., Cervelle B., Cesbron F., Oudin E., Picot P., Pillard F. Isocubanite, a new definition of the cubic polymorph of cubanite  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ . *Mineralogical Magazine*. 1988;52: 509–514. <https://doi.org/10.1180/minmag.1988.052.367.10>
10. Yund R. A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *Journal of Petrology*. 1966;7: 454–488. <https://doi.org/10.1093/petrology/7.3.454>
11. Pruseth K. L., Mishra B., Bernhardt H. J. An experimental study on cubanite irreversibility: implications for natural chalcopyrite–cubanite intergrowths. *European Journal of Mineralogy*. 1999;11(3): 471–476. <https://doi.org/10.1127/ejm/11/3/0471>
12. Putnis A., McConnel J. D. C. The transformation behavior of metal-enriched chalcopyrite. *Contributions of Mineralogy and Petrology*. 1976;58: 127–136. <https://doi.org/10.1007/bf00382181>
13. Putnis A. Talnakhite and Mooihoekite: the accessibility of ordered structures in the metal-rich region around chalcopyrite. *Canadian Mineralogist*. 1978;16: 23–30.
14. Engin T. E., Powel A. B., Hull S. A high temperature diffraction-resistance study of chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 2011;184: 2272–2277. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.06.036>
15. Putnis A. Electron microscope study of phase transformations in cubanite. *Physics and Chemistry of*

*Minerals*. 1977;1: 335–349. <https://doi.org/10.1007/bf00308844>

16. Kosyakov V. I. Possible usage of directional crystallization for solving petrological problems. *Russian Geology and Geophysics*. 1998;39(9): 1245–1256.

17. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. Directional crystallization of Fe–Ni sulfide melts within the crystallization field of monosulfide solid solution. *Geochemistry International*. 2005;43(4): 372–85.

18. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. Melt crystallization of  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  in the Cu–Fe–S system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014;115: 511–516. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3206-0>

19. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. A. Study of crystallization of nonstoichiometric isocubanite  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{2.0}\text{S}_{3.0}$  from melt in the system Cu–Fe–S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017;129(2): 623–628. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6215-6>

20. Васильева И. Г., Синякова Е. Ф., Громилов С. А. Структурные и химические превращения изокубанита  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  при охлаждении от момента плавления. *Журнал структурной химии*. 2024;65(5): 127132 (1–15). [https://doi.org/10.26902/jsc\\_id127132](https://doi.org/10.26902/jsc_id127132)

21. Малахов В. В., Васильева И. Г. Стехиография и химические методы фазового анализа многоэлементных, многофазовых веществ и материалов (обзор). *Успехи химии*. 2008;77: 370–391. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n04ABEH003737>

22. Малахов В. В., Васильева И. Г. *Стехиография: эволюция твердофазных реакций. Новые принципы исследования, приготовления и характеристики функциональных материалов*. Новосибирск: СО РАН; 2023. 251 с.

23. *Inorganic crystal structure database. D–1754*. Eggenstein–Leopoldshafen: Germany. 2022.

24. Kraus W., Nolze G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*. 1996;29: 301–303. <https://doi.org/10.1107/s0021889895014920>

25. Cabri L. J., Hall S. R., Szymanski J. T., Stewart J. M. On the transformation of cubanite. *Canadian Minerologist*. 1973;12: 33–38.

26. Dutrizac J. E. Reactions in cubanite and chalcopyrite. *Canadian Minerologist*. 1976; 14, 172–18

## Информация об авторах

Васильева Инга Григорьевна, д. х. н., вед. н. с. Института неорганической химии СО РАН им. А. В. Николаева (Новосибирск, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-4045-9820>  
kamars@niic.nsc.ru

Синякова Елена Федоровна, д. г.-м. н., вед. н. с. Института геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева (Новосибирск, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0001-6288-3425>  
efsin@igm.nsc.ru

Громилов Сергей Александрович, д. ф.-м., вед. н. с. Института неорганической химии СО РАН им. А. В. Николаева (Новосибирск, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-1993-5159>  
grom@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.06.2024; одобрена после рецензирования 31.07.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.3+546.05+547.442

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12435>

## Физико-химическое исследование процессов дегидратации гидратов $\beta$ -циклодекстринов

Л. Н. Зеленина<sup>1,2✉</sup>, Т. В. Родионова<sup>1</sup>, Т. П. Чусова<sup>1</sup>, А. В. Сартакова<sup>1,2</sup>, А. Ю. Манаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,  
пр. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Новосибирский государственный университет»,  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090, Российская Федерация

### Аннотация

Синтезированы гидраты  $\beta$ -циклодекстрина состава  $\beta$ -CD $\cdot$  $n$ H<sub>2</sub>O ( $n = 11.9-0.9$ ).

Полученные соединения исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА), который выявил переход от моноклинной элементарной ячейки к орторомбической с уменьшением содержания воды в образцах. Давление насыщенного пара воды гидратов  $\beta$ -CD $\cdot$  $n$ H<sub>2</sub>O ( $n = 10.9-7.0$ ) измерено методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами в широком температурном интервале (293–384 К) в условиях квази-постоянного состава гидрата. Измеренное давление пара увеличивается пропорционально росту содержания воды в образцах гидрата. Экспериментальные данные, приведенные к единому составу  $\beta$ -CD $\cdot$ 1H<sub>2</sub>O, были аппроксимированы уравнением  $\ln p(1/T)$ , из которого рассчитаны термодинамические параметры ( $\Delta_{\text{пр}}H_T^\circ$  и  $\Delta_{\text{пр}}S_T^\circ$ ) процесса дегидратации гидрата  $\beta$ -циклодекстрина. Полученная информация была использована для оценки энергий связи молекул воды с каркасом  $\beta$ -CD.

**Ключевые слова:** гидраты  $\beta$ -циклодекстрина, РФА, статическая тензиметрия, давление насыщенного пара, энтальпия и энтропия дегидратации

**Источник финансирования:** Исследование выполнено за счет средств Российского Научного Фонда (проект № 24-23-00237).

**Для цитирования:** Зеленина Л. Н., Родионова Т. В., Чусова Т. П., Сартакова А. В., Манаков А. Ю. Физико-химическое исследование процессов дегидратации гидратов  $\beta$ -циклодекстринов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 716–724. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12435>

**For citation:** Zelenina L. N., Rodionova T. V., Chusova T. P., Sartakova A. V., Manakov A. Yu. Physicochemical study of the processes of  $\beta$ -cyclodextrin hydrates dehydration. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 716–724. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12435>

✉ Зеленина Людмила Николаевна, e-mail: [zelenina@niic.nsc.ru](mailto:zelenina@niic.nsc.ru)

© Зеленина Л. Н., Родионова Т. В., Чусова Т. П., Сартакова А. В., Манаков А. Ю., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



## 1. Введение

Макромолекулы циклодекстринов (CDs) состоят из глюкопиранозных звеньев, соединенных между собой  $\alpha$ -1,4-гликозидными связями. Наиболее известными и широкоприменяемыми являются  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстрины, состоящие из 6, 7 и 8 глюкопиранозных единиц. Форма образующейся макромолекулы описывается как усеченный конус с гидрофобной внутренней полостью и гидрофильной внешней поверхностью. Благодаря своему строению циклодекстрины образуют соединения включения (комплексы) с многочисленными молекулами-гостями, которые способны полностью или частично включаться в полость циклодекстрина. Свойство циклодекстринов изменять такие физико-химические свойства включенных молекул-гостей, как термостабильность, летучесть, растворимость, устойчивость к окислению, видимому и УФ-излучению, и, что очень важно, нетоксичность этих соединений, обуславливает их широчайшее использование в фармацевтике [1–3], пищевой [4, 5] и косметической [6, 7] промышленности, аналитической химии [8], катализе [9–12], процессах разделения смесей [13–15], агрохимии [16] и др. История, структуры, свойства и различные области применения циклодекстринов и их комплексов включения описаны в нескольких недавних обзорах [17–19].

Поскольку циклодекстрины в твердом состоянии всегда содержат в своем составе молекулы воды (внутри полости и в межмолекулярном пространстве), процесс образования комплексов циклодекстринов, фактически, заключается в частичном или полном замещении молекул воды другими молекулами-гостями. Отсюда вытекает необходимость знания термодинамических характеристик процессов дегидратации циклодекстринов.  $\beta$ -циклодекстрин является одним из самых востребованных и используемых циклодекстринов, по объему производства превышающий все остальные циклодекстрины, и, судя по количеству опубликованных статей, наиболее изученным. Несмотря на огромное количество исследований, термодинамические характеристики, позволяющие количественно оценить энергию связей воды в гидратах  $\beta$ -циклодекстринов, практически отсутствуют в литературе. Известно, что в структурах гидратов циклодекстринов одна часть молекул воды заполняет полость макромолекулы, а другая с помощью водородных связей соединяет макромолекулы между собой. В первоначальных рентгеноструктурных исследованиях были определе-

ны структуры двух гидратов  $\beta$ -циклодекстрина, кристаллизующихся из водных растворов: додекагидрата  $\beta$ -CD ( $\beta$ -CD $\cdot$ 12H<sub>2</sub>O) [20] и ундекагидрата  $\beta$ -CD ( $\beta$ -CD $\cdot$ 11H<sub>2</sub>O) [21]. Обе структуры относятся к клеточному типу, различия состоят, в основном, в распределении молекул воды между полостью и межмолекулярным пространством: в двенадцативодном гидрате 6.5 H<sub>2</sub>O располагаются в полости и 5.5 H<sub>2</sub>O в межмолекулярном пространстве, в  $\beta$ -CD $\cdot$ 11H<sub>2</sub>O это распределение 6.13 H<sub>2</sub>O и 4.88 H<sub>2</sub>O. Позднее была обнаружена еще одна изоморфная двум предыдущим структура гидрата  $\beta$ -CD $\cdot$ 7.5H<sub>2</sub>O [22], в которой одна молекула H<sub>2</sub>O включена в полость, а остальные 6.5 распределены в межмолекулярном пространстве. Гидрат  $\beta$ -CD, находящийся в контакте с маточным раствором, имеет состав  $\sim \beta$ -CD $\cdot$ 12H<sub>2</sub>O, однако при комнатной температуре и  $\sim 50$  % влажности состав становится  $\beta$ -CD $\cdot$ 10.5H<sub>2</sub>O и процесс этот обратимый [23]. Изучение структур гидратов  $\beta$ -CD [24] при разных уровнях влажности показало, что при понижении влажности от 100 до 15 % процесс дегидратации гидрата от состава  $\beta$ -CD $\cdot$ 12.3H<sub>2</sub>O до  $\beta$ -CD $\cdot$ 9.4H<sub>2</sub>O происходит быстро (минуты), непрерывно, обратимо, и, преимущественно, за счет потери воды из полости макромолекулы  $\beta$ -CD. До влажности 15 % структура сохраняется, но происходит некоторое уменьшение объема элементарной ячейки. О нестехиометричности гидратов  $\beta$ -CD в интервале  $\beta$ -CD $\cdot$ 10.5H<sub>2</sub>O –  $\beta$ -CD $\cdot$ 12H<sub>2</sub>O свидетельствуют и данные ЯМР спектроскопии [25]. Исследование дегидратации методом порошковой рентгеновской дифракции (PXRD), термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) показало [26], что гидратированная фаза  $\beta$ -CD остается термодинамически стабильной вплоть до, примерно,  $\beta$ -CD $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O при комнатной и более высокой температуре. Дегидратация гидратов  $\beta$ -CD $\cdot$ 11H<sub>2</sub>O описывается как одноступенчатый процесс в интервале температур 50–110 °C [27] и 64–100 °C [28]. Гидраты  $\beta$ -CD составов  $\beta$ -CD $\cdot$ 11.3H<sub>2</sub>O,  $\beta$ -CD $\cdot$ 10.5H<sub>2</sub>O,  $\beta$ -CD $\cdot$ 10H<sub>2</sub>O (коммерческий образец), теряют воду в одну стадию в интервале 40–80 °C [29]. Термическое поведение коммерческого образца  $\beta$ -CD $\cdot$ 11H<sub>2</sub>O, изученное методами ТГА и ДСК (от -150 до 300 °C), указывает на двухстадийный процесс дегидратации: на первой стадии теряется 7, а на второй 4 моля H<sub>2</sub>O [30]. В этой же работе энтальпия гидратации  $\beta$ -CD $\cdot$ 11H<sub>2</sub>O, определенная методом калориметрии растворения

при 25 °С, составляет  $-102.8 \pm 1.1$  кДж/моль для процесса  $\beta\text{-CD(тв)} + 11\text{H}_2\text{O(ж)} = \beta\text{-CD} \cdot 11\text{H}_2\text{O(тв)}$ . Удельная энтальпия дегидратации гидрата  $\beta\text{-CD} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , рассчитанная по экспериментальным кривым, полученным методом одновременного термогравиметрического и дифференциального анализа в работе [31] для процесса  $\beta\text{-CD} \cdot 11\text{H}_2\text{O(тв)} = \beta\text{-CD(тв)} + 11\text{H}_2\text{O(г)}$ , составила  $40 \pm 2$  кДж/моль при  $T = 100$  °С. Как видно из приведенного краткого обзора, литературные данные имеют зачастую противоречивый характер и имеющихся термодинамических характеристик явно недостаточно для количественной оценки процессов дегидратации гидратов  $\beta$ -циклодекстрина.

В настоящей работе процессы дегидратации гидратов  $\beta$ -CD изучены методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) и методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами в широком температурном интервале (293–384 К). Как показано в нашей предыдущей работе по исследованию гидратов  $\alpha$ -циклодекстрина [32], результаты измерения давления паров в процессе дегидратации методом статической тензиметрии позволяют охарактеризовать этот процесс и получить его количественные термодинамические характеристики.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Материалы

В экспериментах использовался  $\beta$ -циклодекстрин производства Wacker Fine Chemicals,  $\beta\text{-CD Cavamax WG7 Pharma}$  (массовая доля сухого основного вещества  $\geq 0.98$ ). Гидрат с максимальным содержанием воды ( $\beta\text{-CD} \cdot 11.9\text{H}_2\text{O}$ ) получали перекристаллизацией из дистиллированной воды ( $\geq 0.9999$ ). Образцы с меньшим содержанием воды получали высушиванием полученного гидрата в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ , состав образца контролировался по массе. После достижения необходимого состава образцы выдерживали несколько дней в герметично закрытой таре для установления равновесия.

### 2.2. Дифракционные эксперименты

Дифракционные эксперименты выполнялись на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418$  Å). Образцы загружали в держатель образцов, предварительно смешав с  $\sim 10$  об. % мелкоизмельченного порошка кремния, использованного как внутренний стандарт. Порошковые дифрактограммы записывались при температуре 20 °С. Параметры эле-

ментарной ячейки гидрата уточнялись по всем четко видимым рефлексам в диапазоне углов 3–28°. Для уточнения параметров ячейки гидрата использовалась программа CHEKCELL [33]. Индексирование порошкограмм проводилось с использованием средств пакета WinPLOTR [34].

### 2.3. Статическая тензиметрия

Температурная зависимость давления паров воды гидратов  $\beta\text{-CD} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 10.9; 9.6; 7.0$ ) измерялась методом статической тензиметрии с использованием стеклянных (пирекс) нуль-манометров системы Новикова–Суворова [35]. Экспериментальная установка подробно описана в наших предыдущих работах [36–38]. Давление измерялось с погрешностью 0.4 Торр с учетом ошибки компенсации, ошибки измерения катетометром и неточностей, связанных с необратимым температурным дрейфом нулевого положения. Точность измерения температуры, оцененная по результатам калибровки термопары (Pt-Pt10Rh) по ртути и нафталину, составляла 0.3 °С. Погрешность поддержания постоянной температуры в 3-х зонной печи установки составила 0.1 °С, радиальный и линейный градиенты температуры в рабочей ячейке манометра не превышали 0.5 °С. Объем рабочей ячейки манометра определяли с точностью  $10^{-1}$  см<sup>3</sup> путем взвешивания пустого манометра и манометра, заполненного водой. Предварительно взвешенный образец гидрата ( $\pm 10^{-4}$  г) загружали в камеру нуль-манометра и откачивали 1–2 мин при комнатной температуре под динамическим вакуумом ( $10^{-2}$  Торр); затем манометр отсоединяли от вакуумной системы с помощью газовой горелки и помещали в печь установки. Значения давления регистрировались после совпадения двух или трех измерений с интервалом от 15 до 20 мин при фиксированной температуре. Экспериментальные давления, измеренные при одной и той же температуре как при нагреве, так и при охлаждении манометра, согласуются в пределах приведенных погрешностей измерения, что является критерием получения равновесных данных.

Условия проведения экспериментов даны в табл. 1. Отношение массы образца к объему рабочей ячейки ( $m_{\text{воды}}/V$ ) было выбрано таким образом, чтобы состав конденсированной фазы можно было рассматривать как квази-постоянный: потеря воды в образцах  $\beta\text{-CD} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при максимальной температуре эксперимента варьировалось от 0.97 до 3.64 % от общего количества воды (табл. 1).

**Таблица 1.** Условия проведения тензиметрических экспериментов с  $\beta$ -CD· $n$ H<sub>2</sub>O:  $n$  – число молей воды на моль  $\beta$ -CD,  $m$  – масса навески образца,  $m_{\text{воды}}$  – масса воды в образце,  $V$  – объем манометра

$N_{\text{эксп}}$	$n$	$m$ , г	$m_{\text{воды}}$ , г	$m_{\text{воды}}/V$ , г/л	Потеря воды при $T_{\text{макс}}$ , %
1	10.9	1.0156	0.1498	16.53	2.28
2	9.6	1.3995	0.1846	13.54	3.64
3	7.0	2.7021	0.2700	44.26	0.97

**Таблица 2.** Параметры элементарных ячеек и объемы элементарных ячеек для основных образцов гидрата  $\beta$ -CD с различным составом

Образец	ПГС	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , град.	$V$ , Å <sup>3</sup>
$\beta$ -CD·11.9H <sub>2</sub> O (1)	$P2_1$	20.874(16)	10.176(4)	15.147(17)	111.04(7)	3003(4)
$\beta$ -CD·11.9H <sub>2</sub> O (2)	$P2_1$	21.286(60)	10.256(16)	15.048(46)	112.33(28)	3039(15)
$\beta$ -CD·10.0H <sub>2</sub> O (1)	$P2_1$	20.845(25)	10.201(5)	15.141(17)	110.75(12)	3011(7)
$\beta$ -CD·10.0H <sub>2</sub> O (2)	$P2_1$	21.185(63)	10.200(12)	15.158(45)	112.19(29)	3033(15)
$\beta$ -CD·0.9H <sub>2</sub> O	орт.*	26.422(5)	16.082(5)	12.521(3)	–	5318

\* ячейка орторомбическая

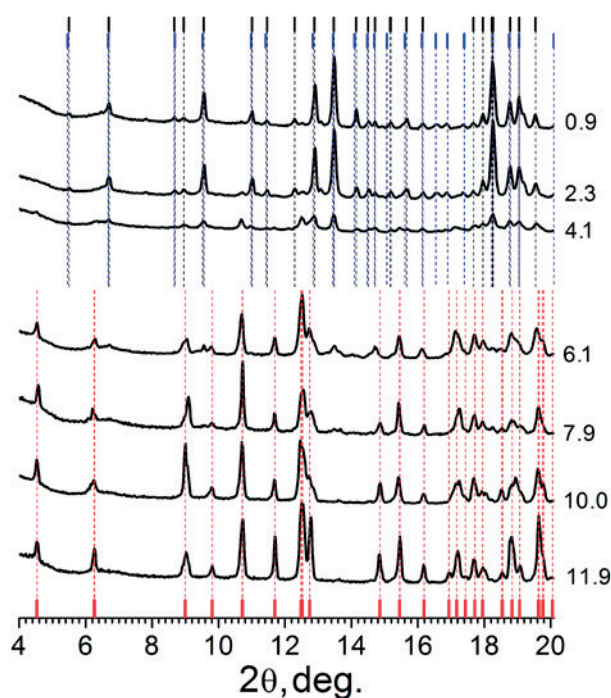
## 2. Результаты и обсуждение

### 3.1. РФА эксперименты

Были записаны порошковые дифрактограммы семи образцов гидрата  $\beta$ -CD· $n$ H<sub>2</sub>O с различным содержанием воды ( $n = 11.9$ – $0.9$ ). Полученные порошковые дифрактограммы приведены на рис. 1.

Порошковые дифрактограммы образцов  $\beta$ -CD·11.9H<sub>2</sub>O и  $\beta$ -CD·10.0H<sub>2</sub>O удалось проиндексировать в моноклинной элементарной ячейке (варианты (1) в табл. 2).

Полученные параметры ячеек оказались близки к определенным в работе [24] для составов, синтезированных при влажности  $\geq 50$  %. Тем не менее, полученные при индексировании параметр элементарной ячейки  $a$  и угол моноклинности оказались соответственно на 2 % и 1° меньше сообщавшихся в цитированной работе. Использование в качестве стартовых параметров величин, приведенных в работе [24], привело к несколько большим ошибкам уточненных параметров ячейки (варианты (2) в табл. 2). В целом, совпадение между полученными порошковые дифрактограммами и литературными данными [24] можно считать удовлетворительными. Для образцов  $\beta$ -CD·7.9H<sub>2</sub>O и  $\beta$ -CD·6.1H<sub>2</sub>O общий вид порошковых дифрактограмм мало отличался от рассмотренных выше. Основным отличием было появление нескольких слабых дополнительных рефлексов, по всей вероятности, относящихся к дегидратированной фазе. В целом можно констатировать, что для  $\beta$ -CD· $n$ H<sub>2</sub>O в интервале составов  $n = 11.9$ – $6.1$

**Рис. 1.** Порошковые дифрактограммы образцов гидратов  $\beta$ -CD· $n$ H<sub>2</sub>O. Величины  $n$  для соответствующих образцов приведены справа от кривых. Красные штрихи и линии соответствуют ожидаемым положениям рефлексов, рассчитанных для образца  $\beta$ -CD·11.9H<sub>2</sub>O (вариант (1) в табл. 2). Синие штрихи и линии соответствуют положениям рефлексов дегидратированного  $\beta$ -CD, согласно данным [39]. Черные штрихи и линии соответствуют положениям рефлексов, рассчитанных для образца  $\beta$ -CD·0.9H<sub>2</sub>O



структура гидрата меняется слабо. Это несколько шире диапазона гомогенности  $n = 10.5\text{--}12.0$ , ранее сообщавшегося в работе [25].

Известно [20, 24], что в двенадцативодном гидрате внутри полости находится около 6.5 молекул воды. Можно предположить, что изменение составов в диапазоне  $n = 11.9\text{--}6.1$  происходит за счет удаления внутриводной воды, что не приводит к изменению упаковки молекул циклодекстрина. При дальнейшем удалении воды интенсивность пиков на порошковой диаграмме резко падает, пики расширяются. Качество порошковой диаграммы резко ухудшается (порошковая диаграмма образца  $\beta\text{-CD}\cdot 4.1\text{H}_2\text{O}$  на рис. 1). Происходящие изменения можно отнести к аморфизации гидрата. Два образца с минимальным содержанием воды  $\beta\text{-CD}\cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$  и  $\beta\text{-CD}\cdot 0.9\text{H}_2\text{O}$  имеют практически одинаковые порошковые диаграммы (рис. 1), которые были проиндексированы в орторомбической сингонии (табл. 2). В литературе нам не удалось обнаружить подробных кристаллографических данных для безводного  $\beta\text{-CD}$ . Однако в работе [39] приведена необработанная порошковая диаграмма для безводного образца. Мы обнаружили, что положение основных пиков на этой порошковой диаграмме хорошо соответствует нашим данным (рис. 1). Таким образом, исследование порошковых дифрактограмм образцов гидратов  $\beta\text{-CD}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  показало, что потеря воды из внутренней полости молекулы циклодекстрина до состава с  $n = 6.1$  не приводит к изменению вида порошковой дифрактограммы, т. е. значительных изменений в структуре гидрата при этом не происходит. Дальнейшая потеря воды приводит вначале к частичной аморфизации гидрата, а затем к образованию новой кристаллической фазы, со структурой, по всей вероятности, соответствующей безводному  $\beta\text{-CD}$ . Индекси-

рование порошковой диаграммы этой фазы показало, что она скорее всего относится к орторомбической сингонии.

### 3.2. Измерение давления пара воды

Проведено три эксперимента по измерению температурной зависимости давления насыщенного пара воды исследуемых гидратов методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами. Полученные данные изображены на рис. 2а в координатах  $\lg p - 1000/T$ .

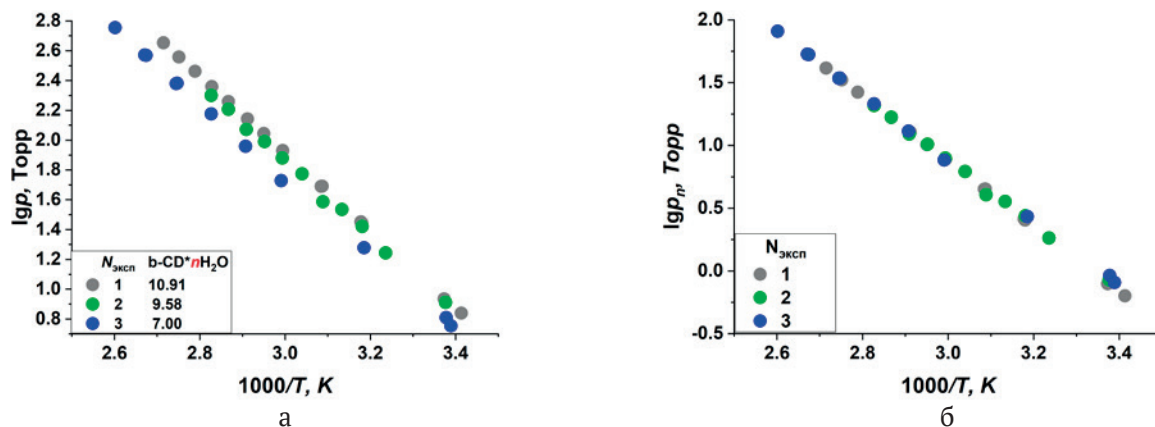
Из рисунка видно, что экспериментальные данные для разных составов  $\beta\text{-CD}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  лежат параллельно друг другу. При приведении к единому составу  $\beta\text{-CD}\cdot 1\text{H}_2\text{O}$  ( $p_n = p/n$ ) экспериментальные данные совпадают (рис. 2б), как это наблюдалось в нашем исследовании гидратов  $\alpha\text{-CD}$  [32]. Такое совпадение возможно только в том случае, если связь вода– $\beta\text{-CD}$  энергетически одинакова для разных составов.

Обработка данных, приведенных к составу  $\beta\text{-CD}\cdot 1\text{H}_2\text{O}$  (38 экспериментальных точек), проводилась методом наименьших квадратов с использованием целевой функции, подробно описанной в наших работах [40–41]:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} [p_s^{(ij)} - p_p^{(ij)}]^2 / W_{ij}, \quad (1)$$

$$W_{ij} = \Delta p_{ij}^2 + \left( \frac{dp}{dT} \right)_{ij}^2 \Delta T_{ij}^2,$$

где  $N$  – количество экспериментов;  $n_i$  – число экспериментальных точек в  $j$ -том эксперименте;  $p_s^{(ij)}$  – экспериментально измеренное давление;  $p_p^{(ij)}$  – давление, рассчитанное с помощью уравнения изотермы;  $W_{ij}$  – весовая функция, учитывающая погрешности давления и температуры. Целевая функция  $\Psi$  использует принцип макси-



**Рис. 2.** (а) Экспериментальные данные в координатах  $\lg p - 1000/T$  для  $\beta\text{-CD}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 7.0; 9.6; 10.9$ . (б) Температурная зависимость давления насыщенного пара  $\beta\text{-CD}\cdot 1\text{H}_2\text{O}$ , где  $p_n = p/n$

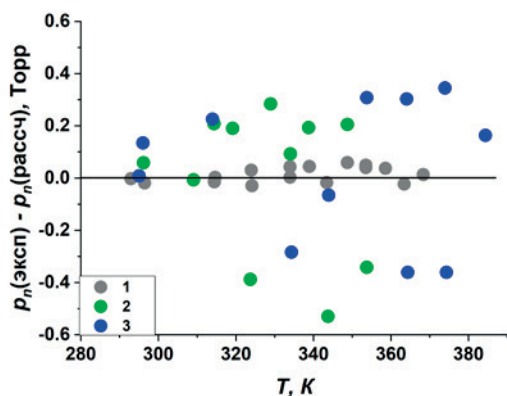
мального правдоподобия в методе наименьших квадратов для оценки термодинамических параметров процесса.

Искомými параметрами были энтальпия и энтропия процесса дегидратации при средней температуре, поскольку данные по теплоемкости  $\beta$ -CD·H<sub>2</sub>O отсутствуют. Минимизацию целевой функции (1) в пространстве искомых параметров проводили с помощью программы, реализующей алгоритм модифицированного метода Ньютона-Гаусса с выбором шага по направлению.

Результаты обработки приведены в табл. 3. Погрешности в полученных значениях  $\Delta_{\text{пр}} H_{\text{Тср}}^{\circ}$  и  $\Delta_{\text{пр}} S_{\text{Тср}}^{\circ}$  соответствуют 95 %-ному доверительному интервалу, температурная зависимость рассчитанной дисперсии давления описывается уравнением  $\sigma^2 = a/T^2 - b/T + c$ .

Отклонения экспериментальных значений давления ( $p_n$ (эксп.)) от рассчитанных по уравнению из таблицы 3 ( $p_n$ (рассч.)) не превышают погрешности измерений давления и температуры, разброс точек носит случайный характер (рис. 3), что свидетельствует об отсутствии систематических ошибок в нашем исследовании.

Полученное уравнение температурной зависимости давления ( $\ln(p/p^{\circ})$ , табл. 3) позволяет



**Рис. 3.** Разница между значениями экспериментального ( $p_n$ (эксп.)) и рассчитанного по уравнению из табл. 3 ( $p_n$ (рассч.)) давления для процесса дегидратации  $\beta$ -CD·H<sub>2</sub>O

**Таблица 3.** Термодинамические характеристики процесса дегидратации  $\beta$ -CD·1H<sub>2</sub>O: температурная зависимость давления насыщенного пара  $\ln(p/p^{\circ}) \pm 2\sigma = A - B/T$ , где  $p^{\circ}$  – стандартное давление 1 атм.;  $\sigma^2 = f(T)$  – дисперсия рассчитанного давления; энтальпия ( $\Delta_{\text{пр}} H_{\text{Тср}}^{\circ}$ ) и энтропия ( $\Delta_{\text{пр}} S_{\text{Тср}}^{\circ}$ ) процесса при средней температуре исследованного интервала ( $T_{\text{ср}} = 338.65$  K)

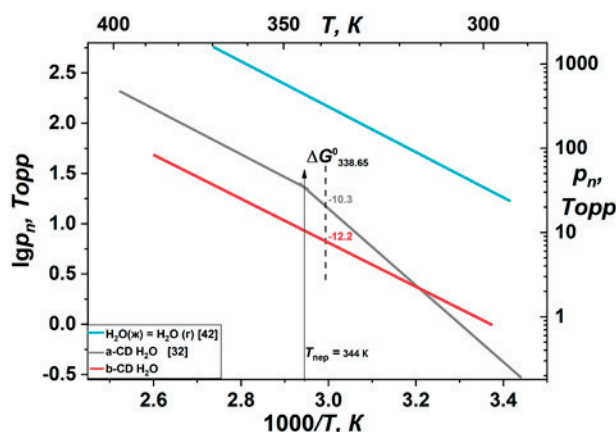
$\Delta T, \text{K}$	$\ln(p/p^{\circ}) = A - B/T$ ; $\sigma^2 = a/T^2 - b/T + c$	$\Delta_{\text{пр}} H_{\text{Тср}}^{\circ}$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{пр}} S_{\text{Тср}}^{\circ}$ Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>
292.95–384.35	$\ln(p/p^{\circ}) \pm 2\sigma = 13.31 - 5976/T$ ; $\sigma^2 = 396.3/T^2 - 2.200/T + 0.0031$	49.7±0.3	110.7±0.9

рассчитать давление паров воды над  $\beta$ -CD·nH<sub>2</sub>O при заданной температуре  $T$  для любого  $n$  от 7.0 до 10.9 путем умножения значения давления паров ( $p/p^{\circ}$ ) для  $n = 1$  на число  $n$  молей воды в гидрате  $\beta$ -CD·nH<sub>2</sub>O:

$$p/p^{\circ} = n \exp(A - B/T) \quad (2)$$

На рис. 4 приведены данные, полученные в этой работе, и данные, полученные ранее для  $\alpha$ -CD·H<sub>2</sub>O [32], в сравнении с процессом испарения воды [42]. Давление насыщенного пара чистой воды в процессе испарения гораздо выше, чем давление воды над гидратами  $\beta$ -CD и  $\alpha$ -CD. На линии дегидратации  $\alpha$ -CD·H<sub>2</sub>O имеется излом, который соответствует твердофазному переходу в гидратах  $\alpha$ -CD·nH<sub>2</sub>O [43]. В гидратах  $\beta$ -CD·nH<sub>2</sub>O такой переход в исследованных интервалах  $\Delta T$  и  $\Delta n$  не обнаружен.

Энергия связи вода- $\beta$ -циклодекстрин может быть охарактеризована изменением энер-



**Рис. 4.** Температурные зависимости давления насыщенного пара воды в процессах дегидратации  $\beta$ -CD·H<sub>2</sub>O,  $\alpha$ -CD·H<sub>2</sub>O [32] и испарения чистой воды [42]. Значения изменения энергии Гиббса ( $\Delta G_{548.85}^{\circ}$ /кДж·моль<sup>-1</sup>) в процессе связывания 1 моля газообразной воды с 1 молем твердого  $\alpha$ - или  $\beta$ -циклодекстрина представлены при средней температуре интервала ( $T_{\text{ср}} = 338.65$  K), исследованного в данной работе. Черной стрелкой отмечена температура твердофазного перехода в гидратах  $\alpha$ -CD

гии Гиббса в процессе связывания 1 моля газообразной воды с 1 молем твердого  $\beta$ -CD:

$$\beta\text{-CD(тв)} + \text{H}_2\text{O(г)} = \beta\text{-CD}\cdot\text{H}_2\text{O(тв)} \\ \Delta G_T^\circ = -RT \ln(p/p^\circ) \quad (3).$$

Полученная термодинамическая информация (Табл. 3) была использована для количественной оценки энергии связи молекул воды с  $\beta$ -CD:  $\Delta G_{338.65}^\circ = -12.2 \pm 0.3$  кДж/моль. В случае с  $\alpha$ -CD $\cdot$ H<sub>2</sub>O [32]  $\Delta G_{338.65}^\circ = -10.3 \pm 0.5$  кДж/моль (рис. 4).

### 3. Заключение

Методом рентгенофазового анализа показано, что характерная для гидрата  $\beta$ -CD $\cdot$ 11.9H<sub>2</sub>O моноклинная структура сохраняется в диапазоне  $n = 6$ –11.9. При  $n < 2$  порошкограммы образцов были проиндексированы в орторомбической сингонии. При промежуточных  $n$  образцы представляли собой смеси рассмотренных выше гидратов. Статическим методом с использованием мембранных нуль-манометров были измерены температурные зависимости давления пара воды над  $\beta$ -CD $\cdot$ nH<sub>2</sub>O ( $n = 10.9$ ; 9.6; 7.0) при квазипостоянном составе гидратов. Анализ полученных зависимостей показал, что давление пара пропорционально возрастает с увеличением содержания воды в исходных образцах гидратов. Из экспериментальных данных рассчитаны термодинамические параметры процесса дегидратации. Найденное в настоящей работе уравнение для зависимости  $\ln p - 1/T$  позволяет рассчитать давление пара над гидратами  $\beta$ -CD $\cdot$ nH<sub>2</sub>O в исследуемом диапазоне температур для любого значения  $n$  от 7.0 до 10.9. Кроме того, используя результаты исследования, можно сделать количественную оценку энергии связи воды с молекулами  $\beta$ -CD. Термодинамические характеристики процессов дегидратации получены впервые и являются ценными данными не только для фундаментальной науки, но и для практического применения гидратов  $\beta$ -циклодекстрина.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Jambhekar S. S., Breen P. Cyclodextrins in pharmaceutical formulations I: structure and physicochemical properties, formation of complexes, and types of complex. *Drug Discovery Today*. 2016;21(2): 356–362. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2015.11.017>
2. Jansook P., Ogawa N., Loftsson T. Cyclodextrins: structure, physicochemical properties and pharmaceutical applications. *International Journal of Pharmaceutics*. 2018;535: 272–284. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.11.018>
3. Lachowicz M., Stańczyk A., Kołodziejczyk M. Characteristic of cyclodextrins: their role and use in the pharmaceutical technology. *Current Drug Targets*. 2020;21: 1495–1510. <https://doi.org/10.2174/1389450121666200615150039>
4. Matencio A., Navarro-Orcajada S., García-Carmona F., Lopez-Nicolas J. M. Applications of cyclodextrins in food science. A review. *Trends in Food Science & Technology*. 2020;104: 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.08.009>
5. Gonzalez Pereira A., Carpena M., García Oliveira P., Mejuto J. C., Prieto M. A., Simal J. Gandara main applications of cyclodextrins in the food industry as the compounds of choice to form host-guest complexes. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021;22(3): 1339. <https://doi.org/10.3390/ijms22031339>
6. Adeoye O., Figueiredo A., Cabral Marques H. Cyclodextrins and skin disorders: therapeutic and cosmetic applications. Chapter 13 In: *Carrier-mediated dermal delivery*. Ascenso A, Ribeiro H, Simões S (eds.). New York: Jenny Stanford Publishing; 2017. 586 p. <https://doi.org/10.4324/9781315364476>
7. Jicsinszky L., Cravotto G. Cyclodextrins in skin formulations and transdermal delivery. *Journal of Skin and Stem Cell*. 2019;6(4): e102561. <https://doi.org/10.5812/jssc.102561>
8. Szenté L., Szeman J. Cyclodextrins in analytical chemistry: host–guest type molecular recognition. *Analytical Chemistry*. 2013;85(17): 8024–8030. <https://doi.org/10.1021/ac400639y>
9. Rousseau J., Menuel S., Rousseau C., Hapiot F., Monflier E. Chapter 2 - Cyclodextrins as porous material for catalysis. In: *Organic nanoreactors*. Elsevier Inc.; 2016. 582 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801713-5.00002-1>
10. Bai C. C., Tian B. R., Zhao T., Huang Q., Wang Z. Z. Cyclodextrin-catalyzed organic synthesis: reactions, mechanisms, and applications. *Molecules*. 2017;22(9): 1475. <https://doi.org/10.3390/molecules22091475>
11. Dalal D. S., Patil D. R., Tayade Y. A.  $\beta$ -cyclodextrin: a green and efficient supramolecular catalyst for organic transformations. *The Chemical Record*. 2018;18(11): 1560–1582. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800016>
12. Mitra B., Pariyar G. Ch., Ghosh P.  $\beta$ -cyclodextrin: a supramolecular catalyst for metal-free approach towards the synthesis of 2-amino-4,6-diphenylnicotinonitriles and 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one. *RSC Advances*. 2021;11: 1271–1281. <https://doi.org/10.1039/d0ra09562a>
13. Wren S., Berger T. A., Boos K.-S., ... Stock R. The use of cyclodextrins as chiral selectors. In: Berger T. A., et al. *The separation of enantiomers by capillary electrophoresis*.



*Chromatographia CE Series*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag; 2001;6: 59–77. [https://doi.org/10.1007/978-3-322-83141-5\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-322-83141-5_5)

14. Wang Y., Sun Y., Bian H., Zhu L., Xia D., Wang H. Cyclodextrin porous liquid materials for efficient chiral recognition and separation of nucleosides. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(41): 45916–45928. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15836>

15. Yu R. B., Quirino J. P. Chiral separation using cyclodextrins as mobile phase additives in open-tubular liquid chromatography with a pseudophase coating. *Journal of Separation Science*. 2022;45(6): 1142–1291. <https://doi.org/10.1002/jssc.202100835>

16. Decool G., Kfoury M., Paitel L., Sardo A., Fourmentin S. Cyclodextrins as molecular carriers for biopesticides: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2024;22: 321–353. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01658-3>

17. Morin-Crini N., Fourmentin S., Fenyvesi É., ... Crini G. 130 years of cyclodextrin discovery for health, food, agriculture, and the industry: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2021;19: 2581–2617. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01156-w>

18. Poulson B. G., Alsulami Q. A., Sharfalddin A., ... Jaremko M. Cyclodextrins: structural, chemical, and physical properties, and applications. *Polysaccharides*. 2022;3(1): 1–31. <https://doi.org/10.3390/polysaccharides3010001>

19. Amiri S., Amiri S. *Cyclodextrins: properties and industrial applications*. First Editio: JohnWiley & Sons Ltd. Published by JohnWiley & Sons Ltd.; 2017. 320 p. <https://doi.org/10.1002/9781119247609>

20. Lindner K., Saenger W. Crystal and molecular structure of cyclohepta-amylose dodecahydrate. *Carbohydrate Research*. 1982;99: 103–115. [https://doi.org/10.1016/s0008-6215\(00\)81901-1](https://doi.org/10.1016/s0008-6215(00)81901-1)

21. Betzel C., Saenger W., Hingerty B. E., Brown G. M. Circular and flip-flop hydrogen bonding in  $\beta$ -cyclodextrin undecahydrate: a neutron diffraction study. *Journal of the American Chemical Society*. 1984;106: 7545–7557. <https://doi.org/10.1021/ja00336a039>

22. Li J.-Y., Sun D.-F., Hao A.-Y., Sun H.-Y., Shen J. Crystal structure of a new cyclomaltoheptaose hydrate:  $\beta$ -cyclodextrin-7.5H<sub>2</sub>O. *Carbohydrate Research*. 2010;345: 685–688. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2009.12.016>

23. Steiner T., Koellner G., Ali S., Zakim D., Saenger W. Crystalline  $\beta$ -cyclodextrin-12 H<sub>2</sub>O reversibly dehydrates to  $\beta$ -cyclodextrin-10.5 H<sub>2</sub>O under ambient conditions. *Biochemical and Biophysical Research*. 1992;188(3): 1060–1066. [https://doi.org/10.1016/0006-291x\(92\)91339-r](https://doi.org/10.1016/0006-291x(92)91339-r)

24. Steiner T., Koellner G. Crystalline  $\beta$ -cyclodextrin hydrate at various humidities: fast, continuous, and reversible dehydration studied by X-ray diffraction. *Journal of the American Chemical Society*. 1994;116: 5112–5128. <https://doi.org/10.1021/ja00091a014>

25. Ripmeester J. A. Crystalline  $\beta$ -cyclodextrin hydrate is non-stoichiometric with 10.5–12 waters per cyclodextrin molecule. *Supramolecular Chemistry*. 1993;2: 89–91. <https://doi.org/10.1080/10610279308038301>

26. Marini A., Berbenni V., Bruni G., Massarotti V., Mustarelli P., Villa M. Dehydration of the cyclodextrins: a model system for the interactions of biomolecules with water. *The Journal of Chemical Physics*. 1995;103(17): 7532–7540. <https://doi.org/10.1063/1.470321>

27. Szafranek A. Kinetic parameters of thermal decomposition of complex of  $\beta$ -cyclodextrin with water. *Journal of Thermal Analysis*. 1988;34: 917–926. <https://doi.org/10.1007/BF01913497>

28. Kohata S., Jyodoi K., Ohyoshi A. Thermal decomposition of cyclodextrins ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and modified  $\beta$ -CyD) and of metal-( $\beta$ -CyD) complexes in the solid phase. *Thermochimica Acta*. 1993;217: 187–198. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)85107-K](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)85107-K)

29. Specogna E., Li K., Djabourov M., Carn F., Bouchemal K. Dehydration, Dissolution, and melting of cyclodextrin crystals. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2015;119: 1433–1442. <https://doi.org/10.1021/jp511631e>

30. Claudy P., Germain P., Letoffe J. M., Bayol A., Gonzalez B. Étude thermodynamique de la éation d'hydratation de la  $\beta$ -cyclodextrine. *Thermochimica Acta*. 1990;161: 75–84. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80288-A](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80288-A)

31. Bettinetti G., Novák C. S., Sorrenti M. Thermal and structural characterization of commercial  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -cyclodextrins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002;68: 517–529. <https://doi.org/10.1023/a:1016043920156>

32. Zelenina L. N., Chusova T. P., Isakov A. V., Rodionova T. V., Villevald G. V., Manakov A. Yu. Thermodynamic investigation of water evaporation process from  $\alpha$ -cyclodextrin hydrate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2021;158: 106424. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106424>

33. Программа CHEKCELL. Режим доступа: <http://www.cristal.org/SDPD-list/2000/msg00084.html>

34. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Materials Science Forum*. 2001;378–381: 118–123. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.378-381.118>

35. Суворов А. В. *Термодинамическая химия пареообразного состояния*. Л.: Химия; 1970. 208 с.

36. Zelenina L. N., Chusova T. P., Vasilyeva I. G. Thermodynamic investigation of phase formation processes in the systems  $\text{LnSe}_2$ – $\text{LnSe}_{1.5}$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd). *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2013;57: 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.005>

37. Zelenina L. N., Chusova T. P., Sapchenko S. A., Ukrainseva E. A., Samsonenko D. G., Fedin V. P. Thermodynamic study of sorption processes of gaseous benzene and water on metal–organic framework  $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$ . *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2013;67: 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.021>

38. Zelenina L. N., Chusova T. P., Isakov A. V., Adonin S. A., Sokolov M. N., Thermodynamic study of bromine evaporation from solid Bi(III) polybromides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2020;141: 105958. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105958>

39. Wongmekiat A., Tozuka Y., Oguchi T., Yamamoto K. Formation of fine drug particles by cogrinding with cyclodextrins. I. The use of  $\beta$ -cyclodextrin anhydrate and hydrate. *Pharmaceutical Research*. 2002;19(12): 1867–1872. <https://doi.org/10.1023/a:1021401826554>

40. Титов В. А., Коковин Г. А. в сб. *Математические методы в химической термодинамике*. Новосибирск: Наука; 1980. 205 с.

41. Зеленина Л. Н., Чусова Т. П. Тензиметрическое исследование процессов диссоциации трис(2,2,6,6-

тетраметилгептан- 3,5-дионато)иттрия(III) в газовой фазе. *Журнал общей химии*. 2021;91(10): 1541–1547. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21100097>

42. Гурвич Л. В. ИВТАНТЕРМО – автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ. *Вестник АН СССР*. 1983;3: 54.

43. Manakov A. Yu., Rodionova T. V., Aladko L. S., ... Karpova T. D.  $\alpha$ -cyclodextrin – water binary system. New data on dehydration of  $\alpha$ -cyclodextrin hexahydrate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2016;101: 251–259. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.06.008>

### Информация об авторах

Зеленина Людмила Николаевна, к. х. н., с. н. с. Института неорганической химии СО РАН; ст. преподаватель, Новосибирский государственный университет (Новосибирск, Российская Федерация).

[zelenina@niic.nsc.ru](mailto:zelenina@niic.nsc.ru)

<https://orcid.org/0000-0002-5027-5278>

Родионова Татьяна Васильевна, к. х. н., с. н. с. Института неорганической химии СО РАН (Новосибирск, Российская Федерация).

[tvr@niic.nsc.ru](mailto:tvr@niic.nsc.ru)

<https://orcid.org/0000-0001-8989-1900>

Чусова Тамара Петровна, к. х. н., с. н. с. Института неорганической химии СО РАН (Новосибирск, Российская Федерация).

[chu@niic.nsc.ru](mailto:chu@niic.nsc.ru)

<https://orcid.org/0000-0001-5246-0138>

Сартакова Анастасия Вячеславовна, студентка 5-го курса факультета естественных наук, Новосибирский государственный университет (Новосибирск, Российская Федерация).

[a.sartakova@g.nsu.ru](mailto:a.sartakova@g.nsu.ru)

Манаков Андрей Юрьевич, д. х. н., г. н. с. Института неорганической химии СО РАН. (Новосибирск, Российская Федерация).

[manakov@niic.nsc.ru](mailto:manakov@niic.nsc.ru)

<https://orcid.org/0000-0003-0214-8714>

Поступила в редакцию 26.06.2024; одобрена после рецензирования 08.07.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.344'3/546.86'87

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12446>

**Твердофазные равновесия в системе  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при 300 К и характеристики тетрадимитоподобных слоистых твердых растворов**

Э. Р. Набиев<sup>1</sup>, Э. Н. Оруджлу<sup>2✉</sup>, А. И. Агазаде<sup>3</sup>, А. А. Гасанов<sup>2</sup>, М. Б. Бабанлы<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Гянджинский государственный университет,  
429, пр. Г. Алиева, Гянджа AZ-2001, Азербайджан

<sup>2</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
6/21, пр. Азадлыг, Баку AZ-1010, Азербайджан

<sup>3</sup>Институт катализа и неорганической химии,  
113, пр. Г. Джавида, Баку AZ-1143, Азербайджан

<sup>4</sup>Бакинский государственный университет  
23, ул. З. Халилова, Баку AZ-1048, Азербайджан

**Аннотация**

Система  $\text{GeTe}$ - $\text{SnTe}$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  представляет большой интерес в связи с возможностью образования серии катионзамещенных твердых растворов на основе тройных слоистых соединений с тетрадимитоподобной структурой, которые имеют большой потенциал как ценные термоэлектрические материалы и топологические изоляторы. В настоящей работе приведены результаты исследования указанной системы в области составов  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  методом порошковой рентгенографии. Особое внимание уделено получению равновесных сплавов.

Построено изотермическое сечение фазовой диаграммы при 300 К, которое состоит из четырех однофазных областей, разграниченных тремя двухфазными областями. Рентгеновские дифрактограммы равновесных сплавов были уточнены методом Ритвельда. Полученные дифракционные картины однозначно указывают на наличие непрерывных рядов твердых растворов по разрезам  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ - $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{SnBi}_6\text{Te}_{10}$ . Определены параметры решетки всех указанных серий твердых растворов и показано, что они линейно увеличиваются с увеличением концентрации Sn.

**Ключевые слова:** твердые растворы, теллуриды германия-висмута, теллуриды олова-висмута, топологические изоляторы, изотермическое сечение, рентгеновская дифракция

**Источник финансирования:** Работа была частично поддержана Фондом науки Азербайджана - Грант № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

**Для цитирования:** Набиев Э. Р., Оруджлу Э. Н., Агазаде А. И., Гасанов А. А., Бабанлы М. Б. Твердофазные равновесия в системе  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при 300 К и характеристики тетрадимитоподобных слоистых твердых растворов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 725–731. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12446>

**For citation:** Nabiyev E. R., Orujlu E. N., Aghazade A. I., Hasanov A. A., Babanly M. B. The solid-phase equilibria in the  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  system at 300 K and characterization of tetradymite-type layered solid solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 725–731. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12446>

✉ Эльнур Н. Оруджлу, e-mail: [elnur.oruclu@yahoo.com](mailto:elnur.oruclu@yahoo.com)

© Набиев Э. Р., Оруджлу Э. Н., Агазаде А. И., Гасанов А. А., Бабанлы М. Б., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



## 1. Введение

Поиск передовых функциональных материалов с улучшенными свойствами привел к обширным исследованиям в области многокомпонентных халькогенидов, в частности, в системах М-Bi-Te (М – Ge, Sn, Pb и Mn) [1-8]. Эти материалы, вызвавшие большой интерес благодаря своим термоэлектрическим свойствам, в последние годы снова активно изучаются как материалы, обладающие свойствами нового квантового состояния материи — топологических изоляторов [9–14]. Топологические изоляторы (TIs) представляют собой класс материалов, который привлек значительное внимание благодаря своей способности проводить электричество на поверхности, оставаясь изоляторами в объеме [15–18].

Гомологические ряды слоистых тройных тетрадимитоподобных соединений с общей формулой  $n\text{A}^{\text{IV}}\text{Te}-m\text{Bi}_2\text{Te}_3$  вызывают большой интерес благодаря своим уникальным поверхностным электронным структурам. Систематические исследования тройных соединений в этих халькогенидных системах показывают, что данные фазы являются 3D топологическими изоляторами и обладают потенциалом для революционных приложений в спинтронике, квантовых вычислениях, низкоэнергетической электронике и т. д. [19–24]. Все эти соединения имеют структурное сходство – они состоят из пяти- и семислойных пакетов, в которых слои состоят из следующих чередующихся атомов  $\text{Te}-\text{B}^{\text{V}}-\text{Te}-\text{B}^{\text{V}}-\text{Te}$  и  $\text{Te}-\text{B}^{\text{V}}-\text{Te}-\text{A}^{\text{IV}}-\text{Te}-\text{B}^{\text{V}}-\text{Te}$ , связанных между собой слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами [1–4; 14].

Исследования существующих слоистых фаз топологических изоляторов показывают, что для решения ограничений их применимости в различных областях требуется точная настройка их объемной зонной структуры. Эффективный подход к усилению электронного транспорта, доминируемого топологически защищенными состояниями, заключается в целенаправленной химической замене, при которой определенные атомные позиции в кристаллической решетке материала замещаются для изменения его электронной структуры и увеличения преобладания этих состояний. Этот тип топологической инженерии ранее был использован в многочисленных работах и продемонстрировал значительный потенциал для настройки свойств материалов и повышения их производительности для перспективных приложений [25–30].

В этом исследовании с использованием методов дифференциального термического анализа (ДТА) и порошковой рентгеновской дифракции (РФА) изучены фазовые равновесия в системе  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при 300 К и охарактеризованы полученные непрерывные ряды твердых растворов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_6\text{Te}_{10}$ . Наши результаты дают представление о фазовых равновесиях в псевдотройной системе  $\text{GeTe}-\text{SnTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и вносят вклад в понимание влияния замещения  $\text{Ge} \leftrightarrow \text{Sn}$  на термодинамические и структурные свойства этих соединений. Данные по фазовым равновесиям в граничных системах  $\text{GeTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{SnTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$  заимствованы из [2, 5].

## 2. Экспериментальная часть

Исходными материалами для приготовления сплавов были высокочистые слитки германия (Alfa Aesar, CAS 7440-56-4), олова (Alfa Aesar, CAS 7440-31-5), теллура (Alfa Aesar, CAS 13494-80-9) и гранулы висмута (Alfa Aesar, CAS 7440-69-9). На первом этапе были синтезированы бинарные соединения  $\text{GeTe}$ ,  $\text{SnTe}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Фазовую чистоту синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Сплавы исследуемых систем с различным составом были приготовлены из предварительно синтезированных и идентифицированных бинарных соединений. Взвешенные компоненты были перенесены в кварцевые ампулы, которые эвакуировали до остаточного давления  $10^{-2}$  Па. Ампулы нагревали до температуры 1050 К и выдерживали в течение 6 часов, после чего расплавленные образцы закаляли в холодной воде. Затем все ампулы были помещены в муфельную печь при температуре 770 К на 720 часов для достижения состояния, близкого к равновесному. После термообработки сплавы были охлаждены в выключенной печи.

Исследования полученных образцов проводили методами РФА и ДТА. Температуры фазовых превращений были определены методом ДТА с использованием системы LINSEIS HDSC PT1600 (скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) и многоканального устройства ДТА на базе регистрирующего термопреобразователя TC-08. РФА проводили на дифрактометре Bruker D2 PHASER с использованием  $\text{CuK}\alpha_1$  излучения в диапазоне углов  $2\theta = 5 \div 75^\circ$ . Для интерпретации дифракционных картин использовались базы данных COD и PDF-2. Как качественные, так и количественные оценки дифракционных картин РФА проводились методом Ритвельда с использованием

программных пакетов FullProf и HighScore Plus.

### 3. Результаты и обсуждение

Порошковые дифрактограммы отожжённых сплавов системы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_2\text{Te}_4$  представлены на рис. 1. Наблюдаемые пики на дифракционных картинах указывают на тригональную симметрию с пространственной группой  $R\bar{3}m$ . Как видно, дифракционные пики демонстрируют систематическое смещение в сторону меньших углов  $2\theta$  по мере увеличения содержания Sn, что указывает на расширение кристаллической решетки из-за большего атомного радиуса олова по сравнению с германием. Кроме того, отсутствие новых пиков или расщепления существующих свидетельствует о том, что фазовое разделение не происходит и подтверждает образование непрерывных твердых растворов. Уширение пиков с увеличением содержания Sn также

может быть связано с микродеформацией или небольшими изменениями размера кристаллитов по мере изменения состава сплава. В целом, полученные дифрактограммы подтверждают успешное внедрение олова в матрицу Ge-Bi-Te, что приводит к регулируемой модификации кристаллической структуры без нарушения общей фазовой стабильности.

Дифрактограммы сплавов системы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_4\text{Te}_7$  демонстрируют схожую тенденцию (см. рис. 2) с систематическим смещением дифракционных пиков в сторону меньших углов  $2\theta$  по мере увеличения концентрации Sn. Это смещение, как и в системе  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_2\text{Te}_4$ , указывает на расширение кристаллической решетки из-за замещения германия оловом. Последовательность этого смещения на всём диапазоне состава подтверждает образование непрерывных твердых растворов по разрезу  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ - $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$ .

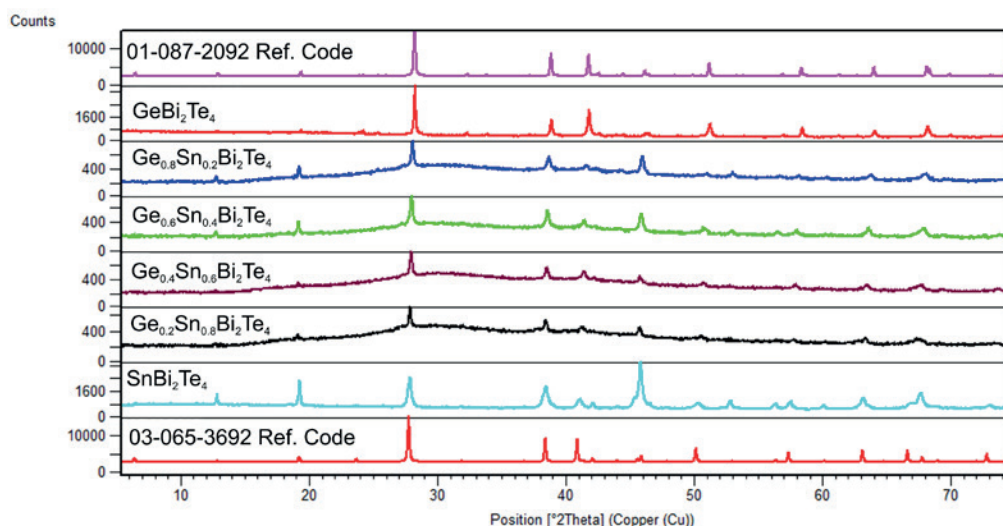


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы сплавов системы  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$

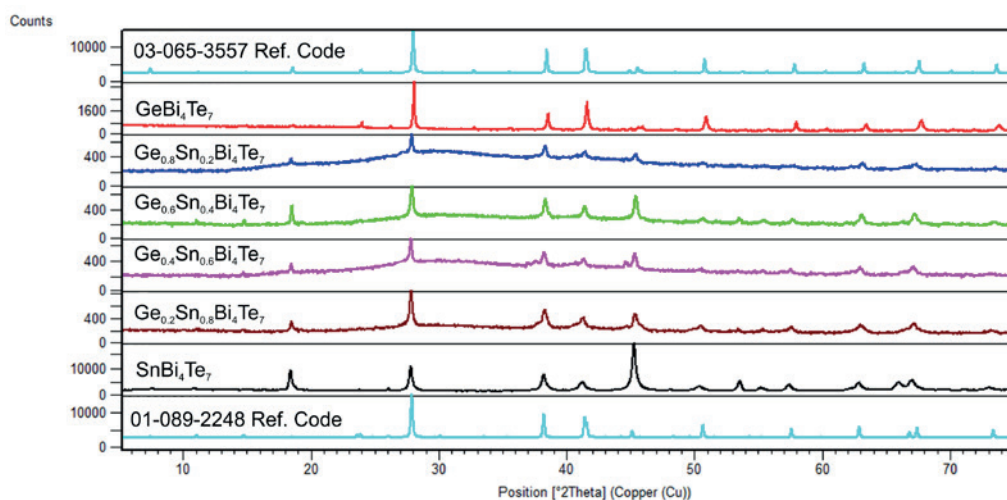


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы сплавов системы  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ - $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$

Сплавы по разрезу  $\text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{SnBi}_6\text{Te}_{10}$  также имеют качественно аналогичные дифракционные картины, что указывает на образование стабильных непрерывных твердых растворов (рис. 3).

Таким образом, на основании полученных результатов можно утверждать, что разрезы  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ - $\text{SnBi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{SnBi}_6\text{Te}_{10}$  системы  $\text{GeTe}$ - $\text{SnTe}$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  характеризуются образованием непрерывных рядов твердых растворов ниже температуры субсолидуса.

Уточнение структурных параметров соединений и твердых растворов на основе данных

РФА методом Ритвельда позволили получить значения параметров решетки, демонстрирующие хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными профилями для всех составов. Рассчитанные параметры решетки для твердых растворов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_6\text{Te}_{10}$  приведены в табл. 1. Как видно, уточненные значения параметров всех исходных тройных соединений хорошо согласуются с литературными данными [2, 5]. Концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки твердых растворов всех трех серий практически линейны, т. е. подчиняются закону

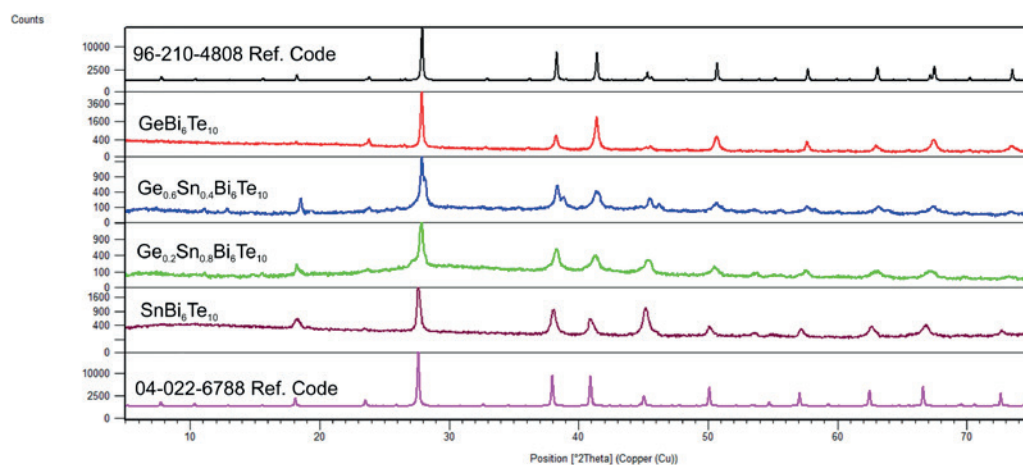


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы сплавов системы  $\text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{SnBi}_6\text{Te}_{10}$

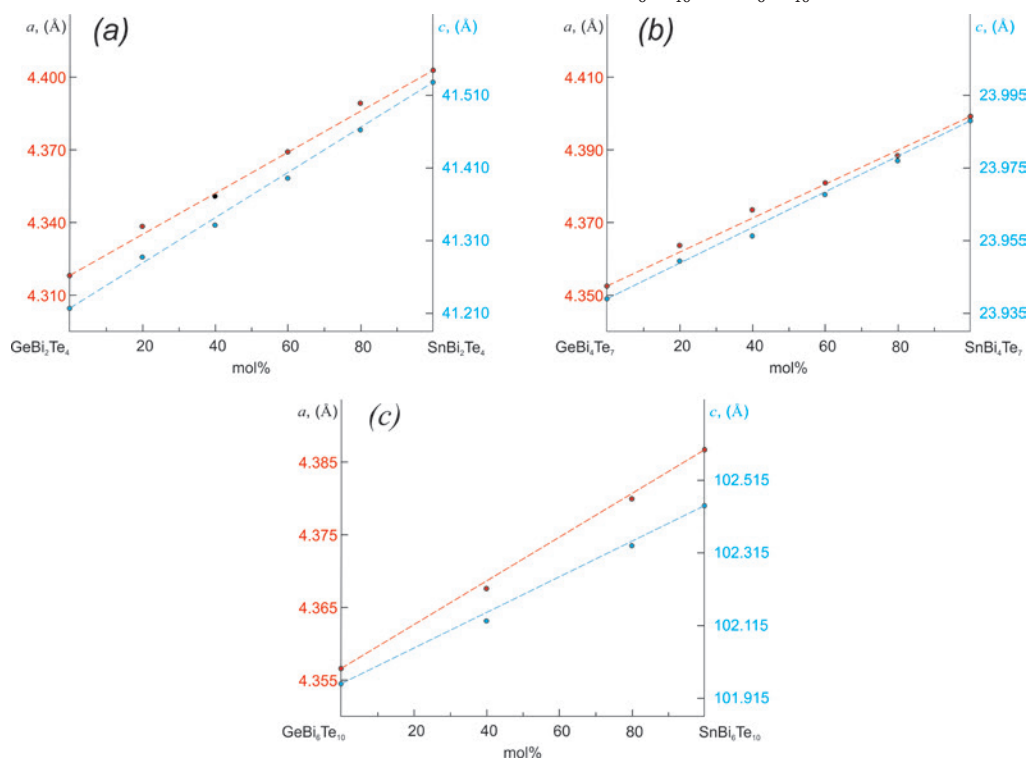


Рис. 4. Зависимости параметров решетки для сплавов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_2\text{Te}_4$  (a),  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_4\text{Te}_7$  (b) и  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_6\text{Te}_{10}$  (c) от содержания Sn



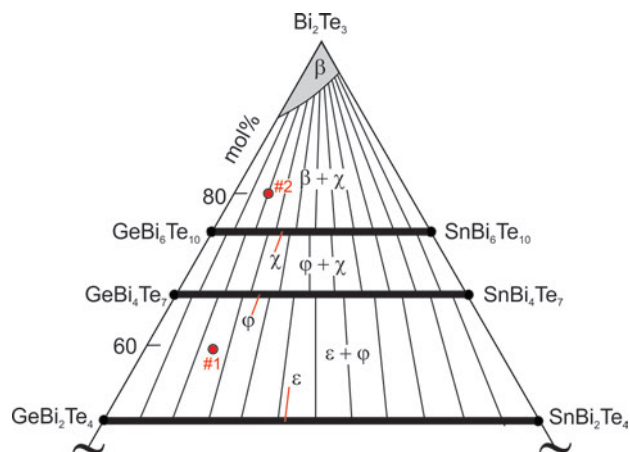
**Таблица 1.** Параметры кристаллической структуры некоторых фаз

Состав, мол. %	Параметры решетки, Å		Ссылка
	<i>a</i>	<i>c</i>	
Ge <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Bi <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>			
<i>x</i> = 0.0	4.3176(3)	41.259(5)	[5]
	4.3181(4)	41.217(5)	Эта работа
<i>x</i> = 0.2	4.3384(2)	41.288(3)	Эта работа
<i>x</i> = 0.4	4.3508(7)	41.332(5)	Эта работа
<i>x</i> = 0.6	4.3691(4)	41.396(4)	Эта работа
<i>x</i> = 0.8	4.3892(3)	41.462(5)	Эта работа
<i>x</i> = 1.0	4.4035(3)	41.511(2)	[25]
	4.4029(3)	41.528(5)	Эта работа
Ge <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Bi <sub>4</sub> Te <sub>7</sub>			
<i>x</i> = 0.0	4.3556(2)	23.928(4)	[5]
	4.3525(4)	23.939(2)	Эта работа
<i>x</i> = 0.2	4.3637(2)	23.949(4)	Эта работа
<i>x</i> = 0.4	4.3735(5)	23.956(3)	Эта работа
<i>x</i> = 0.6	4.3809(7)	23.967(7)	Эта работа
<i>x</i> = 0.8	4.3884(1)	23.977(1)	Эта работа
<i>x</i> = 1.0	4.3998(2)	23.981(3)	[31]
	4.3992(5)	23.988(6)	Эта работа
Ge <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Bi <sub>6</sub> Te <sub>10</sub>			
<i>x</i> = 0.0	4.3572(3)	101.911(2)	[5]
	4.3566(1)	101.918(4)	Эта работа
<i>x</i> = 0.4	4.3676(8)	102.128(3)	Эта работа
<i>x</i> = 0.8	4.3799(5)	102.335(1)	Эта работа
<i>x</i> = 1.0	4.3873(8)	102.431(1)	[32]
	4.3867(2)	102.438(4)	Эта работа

Вегарда (рис. 4). Как и ожидалось, оба параметра решетки увеличиваются с увеличением концентрации Sn из-за большего ионного радиуса  $\text{Sn}^{2+}$  по сравнению с  $\text{Ge}^{2+}$ .

На рис. 5 представлено изотермическое сечение фазовой диаграммы системы  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при 300 К, построенное на основе вышеуказанных экспериментальных результатов и литературных данных. Оно состоит из четырех одно- и трех двухфазных областей. Три из четырех однофазных областей относятся к непрерывной серии твердых растворов  $\epsilon$ -,  $\phi$ - и  $\chi$ -фазы.  $\beta$ -фаза соответствует области гомогенности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , которая разграничена нами с учетом данных работ [2, 5]. Образование двухфазных областей подтверждено методом РФА. Рис. 6а четко демонстрирует, что в сплаве #1  $\epsilon$ -фаза находится в равновесии с  $\phi$ -фазой. Аналогично, сплав #2 (рис. 6b) состоит из линий отражения равновесных  $\phi$ - и  $\chi$ -фаз. Поскольку оба состава сплавов находятся на богатой германием сто-

роне фазовой диаграммы (рис. 5), для их сравнения выбраны дифрактограммы соответствующих теллуридов германия-висмута.

**Рис. 5.** Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при 300 К. Красные кружки – составы сплавов, дифрактограммы которых представлены на рис. 6.

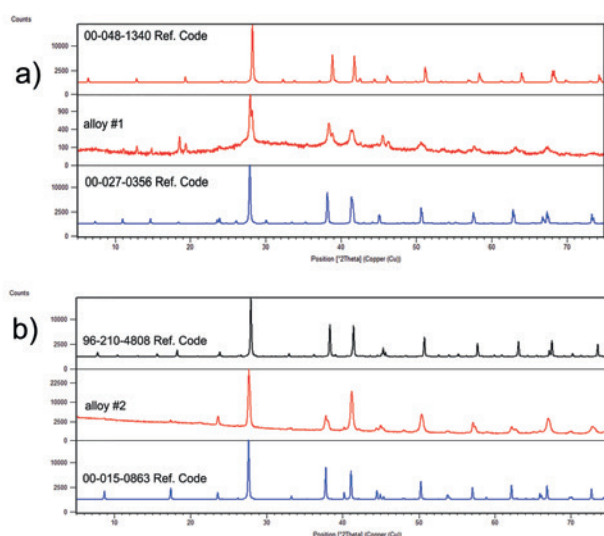


Рис. 6. Порошковые дифрактограммы сплавов #1 и #2, указанных на рис. 5

#### 4. Заключение

В работе на основании результатов РФА равновесных сплавов построено изотермическое сечение фазовой диаграммы системы  $\text{GeTe}$ - $\text{SnTe}$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в области составов  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при 300 К. Установлено, что данная подсистема характеризуется образованием непрерывных серий твердых растворов замещения с общей формулой  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_4\text{Te}_7$  и  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_6\text{Te}_{10}$  со слоистой тетрадимитоподобной структурой и широкой области гомогенности на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Параметры решетки вышеуказанных серий твердых растворов уточнены на основании порошковых дифрактограмм с использованием метода Ритвельда. Показано, что их концентрационные зависимости хорошо согласуются с законом Вегарда. Полученные твердые растворы в данной работе представляют практический интерес с точки зрения разработки новых топологических изоляторов и термоэлектрических материалов с регулируемыми свойствами.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.

#### Список литературы

1. Aliev Z. S., Amiraslanov I. R., Nasonova D. I., ... Chulkov E. V. Novel ternary layered manganese bismuth tellurides of the  $\text{MnTe}$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  system: synthesis and crystal structure. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;789: 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.030>
2. Orujlu E. N., Seidzade A. E., Babanly D. M., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. New insights into phase equilibria of the  $\text{SnTe}$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pseudo-binary system: synthesis and crystal structure of new tetradymite-type compound  $\text{Sn}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 2024;330: 124494. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124494>
3. Seidzade A. E., Orujlu E. N., Doert T., Amiraslanov I. R., Aliev Z. S., Babanly M. B. An updated phase diagram of the  $\text{SnTe}$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  system and the crystal structure of the new compound  $\text{SnSb}_4\text{Te}_7$ . *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2021;42: 373–8. <https://doi.org/10.1007/s11669-021-00888-8>
4. Alakbarova T. M., Meyer H.-J., Orujlu E. N., Amiraslanov I. R., Babanly M. B. Phase equilibria of the  $\text{GeTe}$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  quasi-binary system in the range 0–50 mol%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . *Phase Transitions*. 2021;94: 366–75. <https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1937625>
5. Алекперова Т. М., Мейер Х.-Ю., Оруджлу Э. Н., Бабанлы М. Б. Уточнение фазовой диаграммы системы  $\text{GeTe}$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24: 11–18. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9050>
6. Huang D., Xia D., Ye T., Fujita T. New experimental studies on the phase relationship of the  $\text{Bi}$ - $\text{Pb}$ - $\text{Te}$  system. *Materials & Design*. 2022;224: 111384. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111384>
7. Omoto T., Kanaya H., Ishibashi H., Kubota Y., Kifune K., Kosuga A. Formation phases and electrical properties of  $\text{Ge}$ - $\text{Bi}$ - $\text{Te}$  compounds with homologous structures. *Journal of Electronic Materials*. 2015;45: 1478–83. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4083-z>
8. Gojayeve I. M., Babanly V. I., Aghazade A. I., Orujlu E. N. Experimental reinvestigation of the  $\text{PbTe}$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  pseudo-binary system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2022;0: 47–53. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-2-47-53>
9. Heremans J. P., Cava R. J., Samarth N. Tetradymites as thermoelectrics and topological insulators. *Nature Review Materials*. 2017;2: 17049. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.49>
10. Banik A., Roychowdhury S., Biswas K. The journey of tin chalcogenides towards high-performance thermoelectrics and topological materials. *Chemical Communications*. 2018;54: 6573–6590. <https://doi.org/10.1039/c8cc02230e>
11. Lukyanova L. N., Usov O. A., Volkov M. P., Makarenko I. V. Topological thermoelectric materials based on bismuth telluride. *Nanotechnology Reports*. 2021;16: 282–293. <https://doi.org/10.1134/s2635167621030125>
12. Xu N., Xu Y., Zhu J. Topological insulators for thermoelectrics. *Npj Quantum Materials*. 2017;2(1). <https://doi.org/10.1038/s41535-017-0054-3>
13. Yang T., Yang Y., Wang X., Zhang G., Cheng Z. Topological thermoelectrics: new opportunities and challenges. *Materials Today Chemistry*. 2023;30: 101488. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101488>

14. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevelkov A. V., Amirasanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62: 1703–1729. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
15. Hasan M. Z., Kane C. L. Colloquium: topological insulators. *Review of Modern Physics*. 2010;82: 3045–3067. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.82.3045>
16. Qi X.-L., Zhang S.-C. Topological insulators and superconductors. *Review of Modern Physics*. 2011;83: 1057–1110. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.83.1057>
17. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C. Topological insulators in  $\text{BiSe}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*. 2009;5: 438–442. <https://doi.org/10.1038/nphys1270>
18. Rachel S. Interacting topological insulators: a review. *Reports on Progress in Physics*. 2018;81: 116501. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/aad6a6>
19. McGuire M. A., Zhang H., May A. F., ... Yan J. Superconductivity by alloying the topological insulator  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ . *Physical Review Materials*. 2023;7. <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.7.034802>
20. Saxena A., Karn N. K., Sharma M. M., Awana V. P. S. Detailed structural and topological analysis of  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$  single crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2023;174: 111169. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111169>
21. Wang L.-L. Highly tunable band inversion in  $\text{AB}_2\text{X}_4$  ( $\text{A}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{B}=\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) compounds. *Physical Review Materials*. 2022;6. <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.6.094201>
22. Marcinkova A., Wang J. K., Slavonic C., ... Morosan E. Topological metal behavior in  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  single crystals. *Physical Review B*. 2013;88. <https://doi.org/10.1103/physrevb.88.165128>
23. Klimovskikh I. I., Otrokov M. M., Estyunin D., ... Chulkov E. V. Tunable 3D/2D magnetism in the  $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)$   $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$  topological insulators family. *Npj Quantum Materials*. 2020;5. <https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
24. Kuroda K., Miyahara H., Ye M., ... Kimura A. Experimental verification as a 3D topological insulator. *Physical Review Letters*. 2012;108. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.206803>
25. Orujlu E. Phase equilibria in the  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  system and characterization of the  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Te}_4$  solid solutions. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020;21: 113–116. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.1.113-116>
26. Pan L., Li J., Berardan D., Dragoe N. Transport properties of the  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  solid solution. *Journal of Solid State Chemistry*. 2015;225: 168–173. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.12.016>
27. Frolov A. S., Usachov D. Yu., Tarasov A. V., ... Yashina L. V. Magnetic Dirac semimetal state of  $(\text{Mn}, \text{Ge})\text{Bi}_2\text{Te}_4$ . *Communications Physics*. 2024;7. <https://doi.org/10.1038/s42005-024-01675-w>
28. Wang S., Xing T., Hu P., ... Chen, L. Optimized carrier concentration and enhanced thermoelectric properties in  $\text{GeSb}_{4-x}\text{Bi}_x\text{Te}_7$  materials. *Applied Physics Letters*. 2022;121. <https://doi.org/10.1063/5.0123298>
29. Qian T., Yao Y.-T., Hu C., ... Ni N. Magnetic dilution effect and topological phase transitions in  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Bi}_2\text{Te}_4$ . *Physical Review B*. 2022;106. <https://doi.org/10.1103/physrevb.106.045121>
30. Tokumoto Y., Sugimoto K., Hattori Y., Edagawa K. Electronic transport properties of  $\text{Pb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_4$  topological insulator. *Journal of Applied Physics*. 2022;131. <https://doi.org/10.1063/5.0077002>
31. Aghazade A. I. Phase relations and characterization of solid solutions in the  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$  and  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{PbBi}_2\text{Te}_7$  systems. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2022;0(3): 75–80. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-3-75-80>
32. Aghazade A. I., Orujlu E. N., Salimov Z. E., Mammadov A. N., Babanly M. B. Experimental investigation of the solid phase equilibria at 300 K in the  $\text{SnBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  system. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2023;24: 453–459. <https://doi.org/10.15330/pcss.24.3.453-459>

## Информация об авторах

Набиев Эльнур Р., аспирант, Гянджинский государственный университет (Гянджа, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0006-1907-3957>  
azechemist@gmail.com

Оруджлу Эльнур Н., к. х. н., заведующий научно-исследовательской лабораторией «Наноматериалы и нанотехнологии», Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-8955-7910>  
elnur.oruclu@yahoo.com

Агазаде Айтан И., аспирант, исследователь Института катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-6072-1075>  
aytenagazade94@gmail.com

Гасанов Алекбер А., д. т. н., профессор, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-7505-4925>  
alakbar48-48@mail.ru

Бабанлы Магомед Б., д. х. н., профессор, член-корреспондент НАН Азербайджана, заместитель директора по научной работе Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>  
babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 19.08.2024; одобрена после рецензирования 10.09.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.





# Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.478.02

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12447>

## Влияние длительности старения коагеля $ZrO_2 \cdot nH_2O$ : особенности фазообразования и эволюции адсорбционных свойств

Ш. О. Омаров<sup>1✉</sup>, Н. А. Пахомов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН «Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук»,  
Политехническая ул. 26, Санкт-Петербург 194021, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»,  
Московский пр. 26, Санкт-Петербург 190013, Российская Федерация

### Аннотация

К настоящему моменту не решена проблема физико-химического объяснения кристаллизации плохо растворимого рентгеноаморфного  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  в ходе старения под маточным раствором. Имеющиеся литературные данные могут являться ошибочными вследствие непредсказуемого влияния примесных ионов  $Si^{4+}$ ,  $Na^+$  и  $K^+$ . Данное исследование посвящено установлению закономерностей и особенностей фазообразования, а также изменения адсорбционных свойств  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  и функционального состава поверхности  $ZrO_2$  в зависимости от длительности старения коагеля  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  под маточным раствором в отсутствие примесных ионов. Объектами исследования являлись  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ , полученный прямым осаждением при pH = 10 с последующим старением в течение 6–406 ч во фторопластовом реакторе, а также  $ZrO_2$ , полученный термообработкой соответствующего  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  при 500 °С.

Исследование свойств  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  и  $ZrO_2$  проведено методами синхронного термического анализа, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной сорбции  $N_2$ , термовакuumной ИК-спектроскопии, а также ИК-спектроскопии и термопрограммируемой десорбции молекул-зондов. Показано наличие экстремума фазового состава и адсорбционных свойств  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  и  $ZrO_2$  при 24–96 ч старения.

Впервые установлено, что процесс распада плотных агрегатов первичных частиц, субмикронных и микронных агрегатов и агломератов рентгеноаморфного  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ , сопровождающийся появлением краевых OH-групп, предшествует его кристаллизации под маточным раствором (6–48 ч). В ходе дальнейшего старения (96–406 ч) обнаружена постепенная кристаллизация  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  в виде смеси тетрагональной и моноклинной фаз  $ZrO_2$  в соотношении 1:1 в результате сращивания первичных частиц  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  с участием краевых и мостиковых OH-групп. Экстремальная зависимость от длительности старения сохраняется для кислотно-основных свойств поверхности  $ZrO_2$ . При продолжительном старении (более 213 ч) кислотная функция поверхности  $ZrO_2$  начинает преобладать вследствие участия основных краевых OH-групп в сращивании первичных частиц  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ . Наблюдаемые изменения обсуждаются с позиции теории ориентированного сращивания нанокристаллов.

**Ключевые слова:** цирконий, диоксид, гидратированный, фаза, пористость, морфология, сращивание, поверхность, кислотность, основность

**Источник финансирования:** Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственного задания Института Иоффе Российской академии наук, проект № FFUG-2024-0036.

**Благодарности:** Авторы благодарят Теневича М. И. за исследование методом сканирующей электронной микроскопии на оборудовании Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ), а также Федорова С. П. и Серажим М. С. за исследование методом низкотемпературной сорбции азота на оборудовании Лаборатории каталитических технологий СПбГТИ(ТУ).

**Для цитирования:** Омаров Ш. О., Пахомов Н. А. Влияние длительности старения коагеля  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ : особенности фазообразования и эволюции адсорбционных свойств. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 732–744. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12447>

✉ Омаров Шамиль Омарович, e-mail: somarov@mail.ioffe.ru

© Омаров Ш. О., Пахомов Н. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**For citation:** Omarov Sh. O., Pakhomov N. A. The effect of the aging time of the  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  coagel: features of its phase formation and the evolution of its adsorption properties. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 732–744. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12447>

## 1. Введение

Диоксид циркония нашёл широкое применение в промышленности как основной компонент керамических, огнеупорных, композиционных и других материалов [1]. Постоянная необходимость в разработке новых катализаторов с улучшенными или уникальными свойствами обуславливает повышенное внимание к диоксиду циркония как перспективному материалу для получения отечественных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, роль которых возросла в условиях импортозамещения [2].

Основным препятствием для более широкого использования  $\text{ZrO}_2$  в данной области является сложность регулирования фазового состава, а также слабо развитая пористость и кислотно-основные свойства поверхности. Улучшение указанных характеристик достигается либо изменением способа и условий синтеза [3, 4] для изменения текстуры, либо контролируемым введением промоторов для стабилизации фазового состава и корректировки свойств поверхности. В случае диоксида циркония получил распространение способ старения гидратированного предшественника  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  под маточным раствором в мягких условиях ( $T \leq 100^\circ\text{C}$ , атмосферное давление) [5–14]. В качестве параметров синтеза исследованы длительность и температура старения, pH суспензии, тип осадителя, способ осаждения и т. д. Однако общими недостатками указанных исследований являются неучитываемое и неконтролируемое влияние примесей на фазообразование, текстуру и адсорбционные свойства  $\text{ZrO}_2$ , а также недостаточная длительность старения и отрывочные сведения о кристаллизации  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  под маточным раствором. Источником примесей являются щелочные осадители (NaOH, KOH), а также кремний, выщелачиваемый из реактора в щелочной среде. Их влияние усиливается при накоплении в ходе продолжительного старения. Решение данной проблемы возможно при исключении факторов, обуславливающих присутствие примесей, а именно проведение осаждения раствором аммиака с последующим старением  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  реакторе из химически инертного материала. Изучение фазового состава осложняется тем фактом, что диоксид циркония может существовать в двух метастабильных при н.у. модификациях:

тетрагональной  $t\text{-ZrO}_2$  (пространственная группа  $P4_2/nmc$ ) или кубической  $c\text{-ZrO}_2$  (пространственная группа  $Fm-3m$ ) [15, 16]. Их образование обусловлено различными факторами (размерный эффект, кислородные вакансии, анионные и катионные примеси, OH-группы), которые также присущи и термодинамически стабильной при н.у. модификации [14–17].

Влияние условий старения  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  на изменение пористости и фазового состава  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZrO}_2$  объясняют, в частности, перерастворением и повторным осаждением [6, 7, 9, 10]. Данные процессы имеют место при  $\text{pH} = 13.7$ , при которых в [6] наблюдалась кристаллизация  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  до  $t\text{-ZrO}_2$  в течение 24 ч. Однако низкое произведение растворимости  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{IP} = 10^{-57} - 10^{-62}$ ) в широком диапазоне pH [18, 19], размеров наночастиц [20] и температур [21] не позволяет рассматривать перерастворение как главную причину изменения пористости и кристаллизации  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при наиболее распространённых условиях старения:  $\text{pH} = 4 - 10$  и  $T \leq 100^\circ\text{C}$ . Вследствие этого требуется изучение альтернативных подходов к объяснению процессов, протекающих при старении  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , и фазообразования  $\text{ZrO}_2$ . Одним из таких подходов является теория ориентированного сращивания (ТОС) [22–26], идеи которой были применены для объяснения образования анизотропных частиц  $\text{ZrO}_2$  со сложной морфологией только в гидротермальных условиях [27–34].

Не ясной остаётся зависимость кислотно-основных свойств поверхности  $\text{ZrO}_2$  от длительности старения  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Имеющиеся немногочисленные данные [35] не учитывают упомянутое выше влияние примесей, которые способны непредсказуемо влиять на адсорбционные свойства  $\text{ZrO}_2$ . Решение этой проблемы возможно с использованием комплекса методов изучения поверхности. В частности, термопрограммируемая десорбция (ТПД) молекул-зондов используется для определения интегральных показателей кислотности и основности. ИК-спектроскопия адсорбированных молекул зондов позволяет качественно и количественно определить тип кислотных центров Бренстеда и Льюиса.

Целью настоящей работы является установление закономерностей и особенностей фазообразования, а также изменения адсорбционных

свойств  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и функционального состава поверхности  $\text{ZrO}_2$  в зависимости от длительности старения коагеля  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  под маточным раствором в отсутствии примесных ионов  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Для этого старение  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , осаждённого раствором аммиака, проводится в реакторе из политетрафторэтилена (ПТФЭ) на протяжении 406 ч, что в два раза превышает длительность во всех предыдущих исследованиях в этом направлении. Для изучения адсорбционных свойств выбран комплекс методов – низкотемпературная сорбция  $\text{N}_2$ , ТПД и ИК-спектроскопия молекул-зондов, – позволяющие всесторонне изучить различные аспекты формирования поверхности, а также изменение текстуры рентгеноаморфного  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

## 2. Экспериментальная часть

Синтез  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  проводился прямым осаждением из 0.62 М раствора  $\text{ZrOCl}_2$  ( $\rho = 1.096 \text{ г/см}^3$  при 20 °С) 13М раствором аммиака ( $\rho = 0.913 \text{ г/см}^3$  при 20 °С) в стеклянном стакане объёмом 0.5 л при 20 °С и  $\text{pH} = 10.0 \pm 0.1$ . Расход раствора аммиака составлял 0.7 мл/мин, длительность сливания 20 мин. Скорость вращения верхнеприводной мешалки поддерживалась в диапазоне 400–500 об/мин. Дальнейшее непрерывное старение  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  проводилось в стакане из ПТФЭ объёмом 500 мл при  $90 \pm 1$  °С в течение 6, 24, 48, 96, 213, 334 или 406 ч. Периодическое подливание раствора  $\text{NH}_3$  использовалось для поддержания  $\text{pH}$  суспензии в диапазоне 9.9–10.1 (измерения при  $(20 \pm 2)$  °С). Отмывка осадка от  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NH}_4^+$  проводилась дистиллированной водой из расчёта 0.2–0.25 л  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 г (контроль 0.1 н раствором  $\text{AgNO}_3$ ). Полученный после промывки осадок сушился при 70 °С в течение 4 ч и 90 °С в течение 1 ч. Термообработка  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  осуществлялась в муфельной печи в ступенчатом режиме: 170 °С – 0.5 ч; 250 °С – 0.5 ч; 350 °С – 0.5 ч; 430 °С – 0.5 ч; 500 °С – 2 ч (скорость подъёма температуры 4 °/мин) с последующим охлаждением с печью.

Потери массы, температурные границы основных термических превращений, величины тепловых эффектов определялись на синхронном термоанализаторе DTG-60A (Shimadzu, Япония). Образцы (15–20 мг) нагревали со скоростью 10 °С/мин до 800 °С в статическом воздухе.

Определение фазового состава проводилось на дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Япония) с Cu анодом, Ni фильтром, с использованием щелей D:S:R = 0.5°:0.5°:0.15 мм, с шагом съёмки

0.02° и экспозицией в точке 1.2 или 3 с. Для расчёта объёмного содержания  $t\text{-ZrO}_2$   $V_t$  (% об.) использовалась методика [36]. Формула Селякова–Шерпера ( $K = 0.94$ ;  $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 0.15406 \text{ нм}$ ) использовалась для расчёта областей когерентного рассеяния (ОКР) фаз  $t\text{-ZrO}_2$  ( $d_t$ , нм) и  $m\text{-ZrO}_2$  ( $d_m$ , нм).

Количество аморфной фазы в нетермообработанных образцах определялось методом абсолютной калибровки по уровню фона при 26° (2 $\theta$ ). Для построения калибровки были использованы смеси (10 % : 90 %, 50 % : 50 % и 90 % : 10 % мас.  $\text{ZrO}_2$ ) исходного  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , не подвергнутого старению,  $t\text{-ZrO}_2$ , полученного термообработкой указанного  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при 500 °С, и реактивного  $m\text{-ZrO}_2$ , с ОКР = 20–25 нм.

Изучение морфологии частиц порошков  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  проводилось на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 SBH (Tescan, Чешская Республика) в режиме обратно-рассеянных электронов.

Текстурные характеристики изучались методом низкотемпературной сорбции  $\text{N}_2$  на приборе Autosorb 6iSA (Quantachrome, США) при –196 °С. Дегазация образцов (0.04–0.2 г) производилась под вакуумом при 100 °С (для  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) или 250 °С (для термообработанных образцов) в течение 1 ч. Величина удельной площади поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ) рассчитывалась многоточечным БЭТ-методом, суммарного объёма пор ( $V_{\Sigma}$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) – по предельному значению поглощённого  $\text{N}_2$  при  $p/p_0 = 0.99$ , средний размер пор ( $d_{\text{пор}}$ , нм), по отношению  $4V_{\Sigma}/S_{\text{уд}}$ , распределение пор по размерам – методом функционала плотности с использованием ядра для щелевидных пор (QSDFT, равновесный режим) для  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  или для цилиндрических пор (NLDFIT, адсорбционная ветвь) для  $\text{ZrO}_2$ .

Изучение гидроксильного покрова  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  проводилось на ИК-Фурье спектрометре IrTracer-100 (Shimadzu, Япония) с термовакuumной приставкой НТС-3-S12 (Harrick, США). Для этого 10–15 мг порошка спрессовывали при давлении 1–2 т в таблетку диаметром 13 мм. Далее таблетку помещали в кювету, нагревали под вакуумом до 350 °С со скоростью 10 °С/мин, выдерживали в течении 10 мин, и снимали ИК-спектр образца.

Для изучения кислотно-основных свойств поверхности  $\text{ZrO}_2$  методом ИК-спектроскопии молекул-зондов 15–25 мг измельчённого образца катализатора спрессовывали при давлении 3–4 т в таблетку диаметром 13 мм. Кювету с таблеткой нагревали под вакуумом до 360 °С и выдерживали в течении 20 мин. Адсорбцию пири-



дина или  $\text{CO}_2$  проводили в течение 20 мин после охлаждения кюветы до 150 °С. Спектры сорбированных пиридина или  $\text{CO}_2$  снимали при 150, 250 и 350 °С после выдержки при каждой из температур в течение 20 мин. Концентрация сорбированного пиридина на БКЦ и ЛКЦ рассчитывалась по [37].

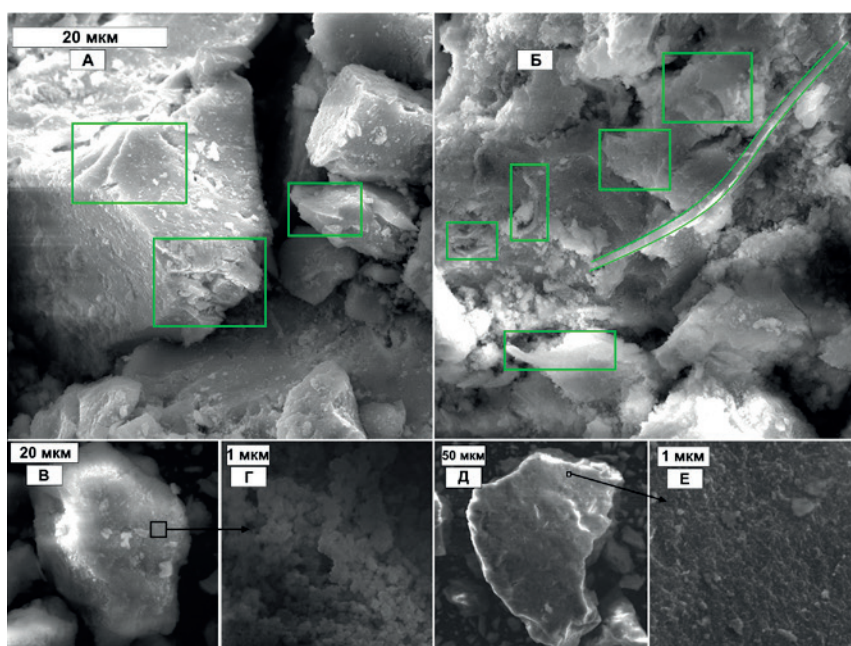
Определение общей кислотности и основности поверхности, а также распределения центров по силе адсорбции проводили методом термопрограммируемой десорбции  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  на хемосорбционном анализаторе Хемосорб (ООО «СОЛО», Россия). Анализ продуктов термодесорбции осуществляли с помощью квадрупольного масс-спектрометра MC7-200D (ИАП РАН). Предварительно образец нагревался в потоке He (99.9995 % об.) до 500 °С со скоростью 20 °С/мин с выдержкой в течение 20–30 мин с последующим охлаждением до 110 °С/мин. Далее пропускалась смесь 10 %  $\text{NH}_3$  в He (20 мл/мин), после чего следовала продувка чистым газом-носителем (20 мл/мин) до стабилизации сигнала масс-спектрометра при  $m/z = 16$  или  $m/z = 44$ . Кривые десорбции регистрировались при нагреве образца в He (20 мл/мин) со скоростью 10 °С/мин. Калибровка масс-спектрометра по выбранным массовым числам осуществлялась по газовым смесям с известной концентрацией  $\text{NH}_3$  или  $\text{CO}_2$  при суммарном расходе на выходе из хемосорбционного анализатора 20 мл/мин.

### 3. Результаты и обсуждение

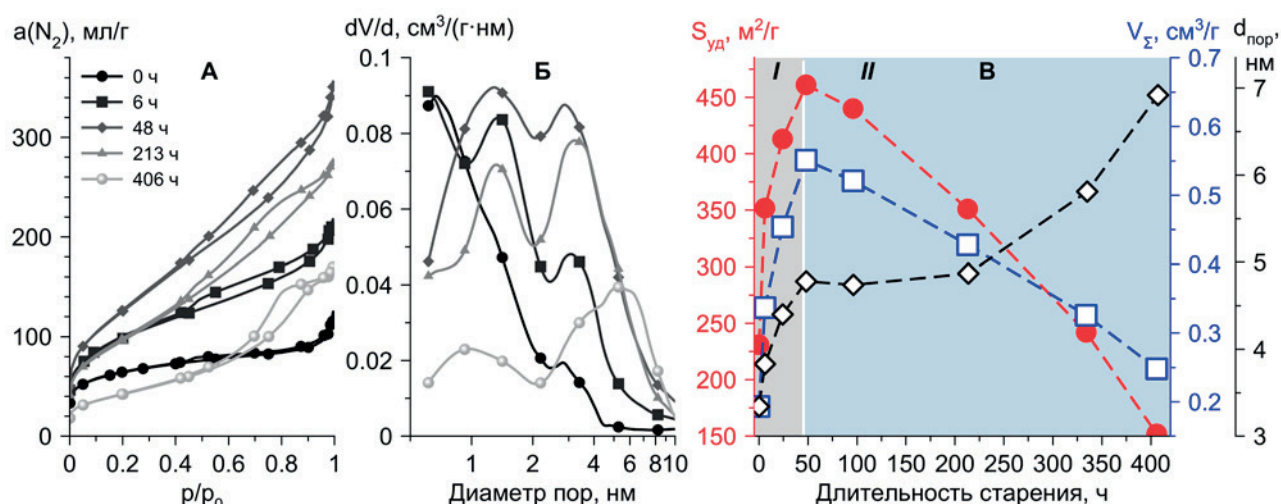
#### 3.1. Характеристики $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Морфология свежееосаждённого  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  представлена в основном плотными агломератами размером 10–100 мкм произвольной формы, состоящее из пластинчатых агломератов меньшего размера (рис. 1А). Старение при 90 °С/мин в течение 6 ч приводит к частичному разрушению агломератов, появлению трещин размером около 2 мкм, а также снижению насыпной плотности порошка с 1.2 до 0.6 г/мл (рис. 1Б). Пластинки, из которых состоят рыхлые агломераты, становятся более различимыми, а их размер достигает 20–40 мкм с толщиной 2 мкм (рис. 1Б). При дальнейшем увеличении длительности старения до 48 ч наблюдается более глубокий распад рыхлых агломератов до сфероидных агрегатов размером около 100–300 нм (рис. 1В, Г). Последние снова уплотняются по прошествии 334 ч старения (рис. 1Д, Е).

Описанное изменение морфологии также сопровождалось значительной перестройкой пористости  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . По данным сорбции  $\text{N}_2$  для исходного  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (0 ч старения) характерен Ib тип изотермы, соответствующий микропористой структуре (рис. 2А) с небольшим количеством малых мезопор 2–4 нм (рис. 2Б). У  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , подвергнутого старению в течение 6–48 ч, наблюдается рост сорбции  $\text{N}_2$  при  $p/p_0 > 0.4$  за счёт увеличения вклада изотермы IVA типа. Об этом также свидетельствует увеличение размера ми-



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические снимки исходного и подвергнутого состариванию под маточным раствором в течение 6 ч (А, Б), 48 ч (В, Г) и 334 ч (Д, Е)  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



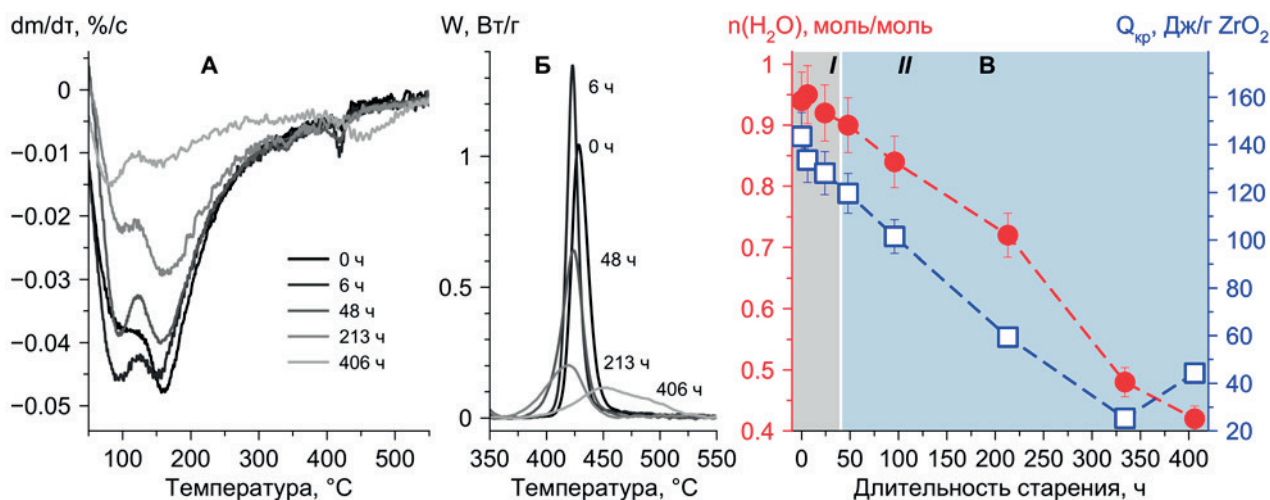
**Рис. 2.** Изотермы сорбции  $\text{N}_2$  (А), распределения по размерам пор (Б), и зависимость текстурных характеристик (В)  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  от длительности его старения

кропор от близким к ультрамикропорам к супермикропорам 1–2 нм, а также появление мезопор 2–10 нм. Форма петли гистерезиса изменяется с Н4 (0 ч) на Н3 (6–48 ч). Подобные изменения свидетельствуют о распаде исходного плотных микропористых агрегатов  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  до нежестких агрегатов пластинчатых частиц микро-мезопористого  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Интегральные показатели пористости ( $S_{\text{уд}}$  и  $V_{\Sigma}$ ) увеличиваются, достигая максимума (461  $\text{m}^2/\text{g}$  и 0.55  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) при 48 ч.

Дальнейшее старение в течение 96–406 ч приводит к уменьшению вклада I типа изотерм и соответственно микропор, а также в целом снижению показателей пористости ( $S_{\text{уд}}$  и  $V_{\Sigma}$ ). Петля гистерезиса образца 96 ч соответствует тип Н5 (образование открытых и частично закрытых

мезопор), а образцов 213–406 ч – типу Н2а (глубие мезопоры с узким устьем), который наиболее ярко выражен у образца 406 ч.

Результаты синхронного термического анализа  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  приведены на рис. 3. На исходных термограммах наблюдается несколько областей, соответствующие последовательным превращениям  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : ступенчатая дегидратация 30–125 и 125–300 °С с образованием  $\alpha\text{-ZrO}_2$ , в ходе которой происходит удаление физически адсорбированной воды и гидратного покров поверхности в виде мостиковых и концевых ОН-групп (термическое разложение гидроксооксида); кристаллизация  $\alpha\text{-ZrO}_2$  при 370–520 °С. Увеличение длительности старения до 48 ч приводит к небольшому снижению ги-



**Рис. 3.** ДТГ-кривые  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (А), область ДТ-кривых кристаллизации  $\alpha\text{-ZrO}_2$  (Б) и зависимость гидратированности и теплоты кристаллизации  $\alpha\text{-ZrO}_2$  (В) от длительности старения  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

дратированности  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $Q_{\text{кр}}$ , а дальнейшее старение вплоть до 406 ч – к глубокой дегидратации и кристаллизации  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Дегидратация  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в ходе старения отражается преимущественно снижением потерь массы на второй ступени 125–300 °С.

Дополнительную информацию о кристаллизации  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  дал рентгенофазовый анализ (рис. 4). Рентгеноаморфность исходного  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (гало в диапазоне 20–40° 2 $\theta$ ) сохраняется до 48 ч включительно. На соответствующей дифрактограмме наблюдается лишь незначительное увеличение интенсивности ок. 30° 2 $\theta$ . При 96 ч наблюдается появление видимых рефлексов  $t\text{-ZrO}_2$  (111) и  $m\text{-ZrO}_2$  (–111) (вставка на рис. 4А). Дальнейшее старение приводит к по-

степенной кристаллизации  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с образованием смеси  $t$ - и  $m$ - $\text{ZrO}_2$  и соотношением фаз, близким к 1:1 (рис. 4Б). К 406-ти часам остаточное количество  $a\text{-ZrO}_2$  составляет 18 % мас. Размер кристаллитов (ОКР)  $t\text{-ZrO}_2$  меньше, чем  $m\text{-ZrO}_2$ , но для обеих характерен тренд на увеличение размера от 7.7 до 10.3 нм и от 14 до 18.1 нм соответственно (рис. 4В).

### 3.2. Характеристики $\text{ZrO}_2$

Термообработка при 430 и 500 °С свежесозданного  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  приводит к кристаллизации фазы  $t\text{-ZrO}_2$  (рис. 5А) с крупными кристаллитами 22–25 нм (рис. 5Б). В результате старения  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в течение 6 ч содержания фазы  $m\text{-ZrO}_2$  значительно возрастает до 43 %, а размер кристал-

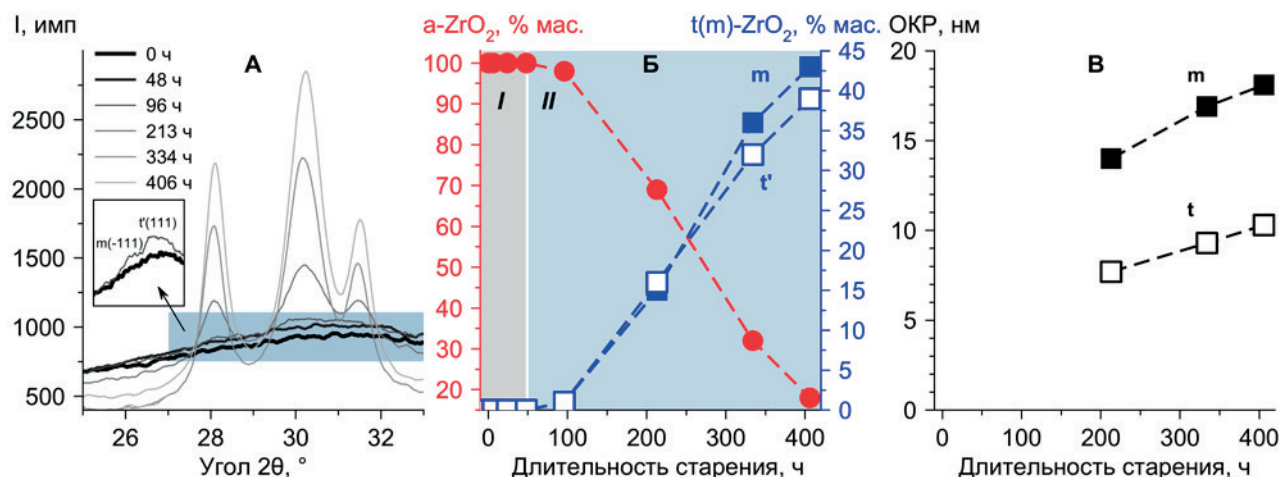


Рис. 4. Дифрактограммы  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (А), зависимость фазового состава (Б) и размера ОКР фаз  $\text{ZrO}_2$  (В) от длительности старения  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

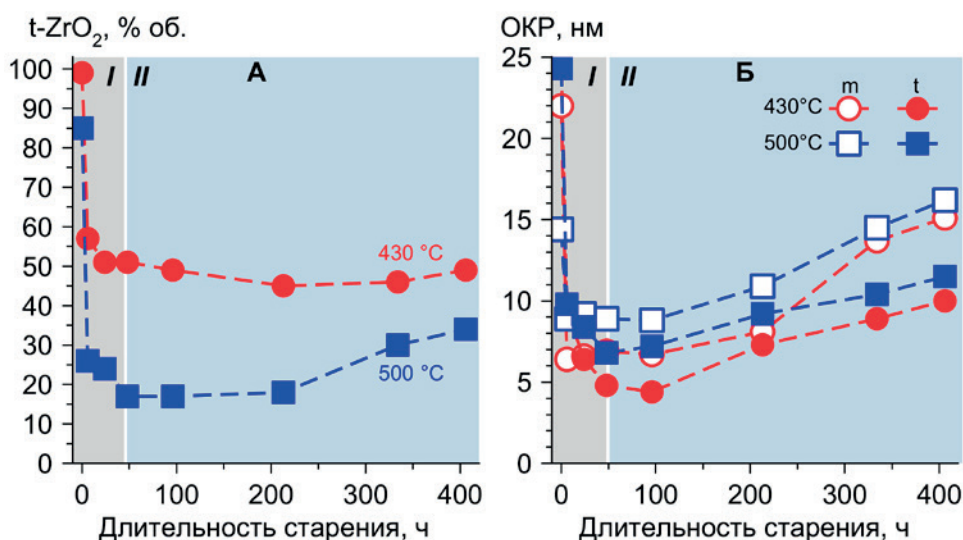


Рис. 5. Зависимость фазового состава (А) и размера ОКР фаз  $\text{ZrO}_2$  (430 и 500 °С) от длительности старения  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Б)



литов снижается до 6 (10) нм при 430 °С (500 °С). С увеличением длительности старения соотношение фаз остаётся близким к 1 (430 °С). Минимум размера кристаллитов фаз достигается при 48–96 ч старения. Старение в течение 213–406 ч приводит к некоторому повышению количества  $t\text{-ZrO}_2$ , а также увеличению размера ОКР фаз. Последнее совпадает с тенденцией на рис. 4Б, а размер кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  (430 °С) не отличается от ОКР фаз в соответствующем  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Изотермы сорбции  $\text{N}_2$  всех образцов  $\text{ZrO}_2$  после термообработки при 500 °С (рис. 6А) соответствуют типу IVA, что подтверждается соответствующим распределением пор по размеру (рис. 6Б). Тип петель гистерезиса различен: НЗ (нежёсткие агрегаты пластинчатых частиц) у образца  $\text{ZrO}_2$ , чей  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  не подвергался старению; 6 ч – Н5; 24–213 (96) ч – Н2а (глухие мезопоры с узким устьем) с признаками НЗ или Н5 (частично блокированные упорядоченные мезопоры); 406 ч – Н1 (материалы с глухим порам с близким распределением по ширине устья и полости поры либо узким диапазоном однородных открытых мезопор). О последнем дополнительно свидетельствует узкое распределение (5.5–20.5 нм для 213 ч и 7.3–24.6 нм для 406 ч) по размерам пор (рис. 6Б).

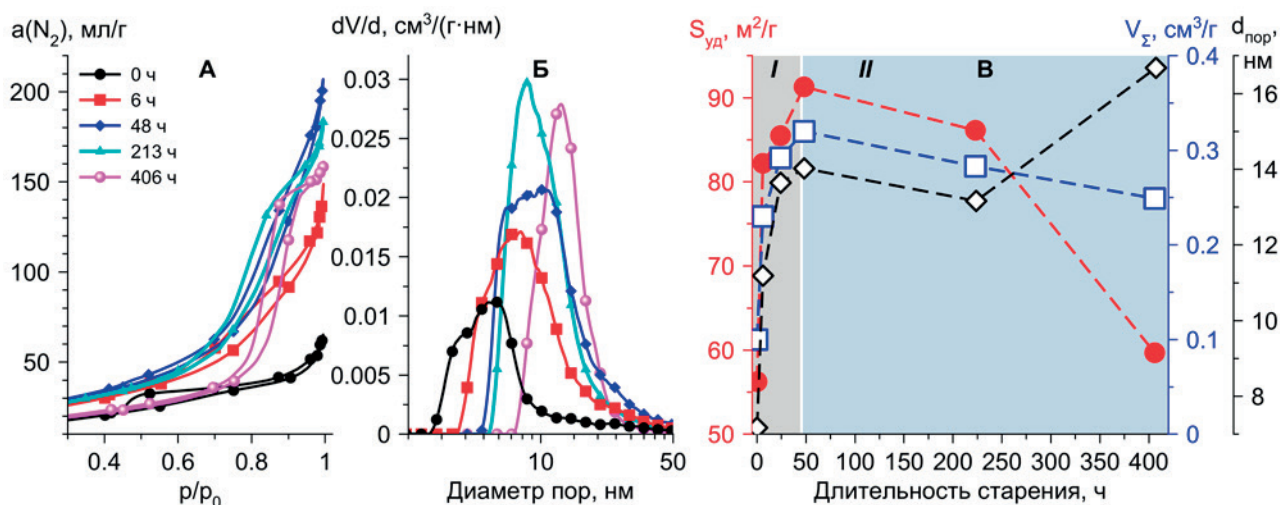
Зависимости показателей пористости  $S_{\text{уд}}$ ,  $V_{\Sigma}$ ,  $d_{\text{пор}}$   $\text{ZrO}_2$  от длительности старения соответствующего  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  аналогичны таковым на рис. 4. Максимальные  $S_{\text{уд}}$  (91 м<sup>2</sup>/г) и  $V_{\Sigma}$  (0.32 см<sup>3</sup>/г) достигается в ходе старения в течение 48 ч и термообработки при 500 °С.

Поскольку  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  обладает несколькими типами ОН-групп (терминальные, одно- и трёх-

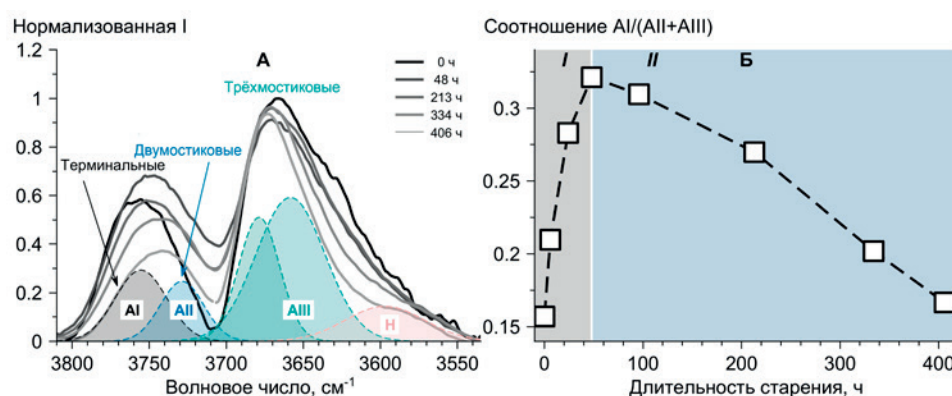
мостиковые, водородная связь между ОН-группами [38–41], то методом ИК-спектроскопии при нагревании  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  до 350 °С под вакуумом было изучено изменение соотношения между ними в зависимости от длительности старения (рис. 7). Полоса поглощения, соответствующая терминальным (краевым) ОН-группам с максимумом  $3760 \pm 5$  см<sup>-1</sup>, перекрывается с полосой поглощения двумостиковых ОН-групп с максимумом  $3735 \pm 5$  см<sup>-1</sup>. С увеличением длительности старения наблюдается экстремальная зависимость отношения площади полосы терминальных к сумме площадей всех мостиковых ОН-групп с максимумом при 48 ч старения.

### 3.3. Кисотно-основные свойства поверхности $\text{ZrO}_2$

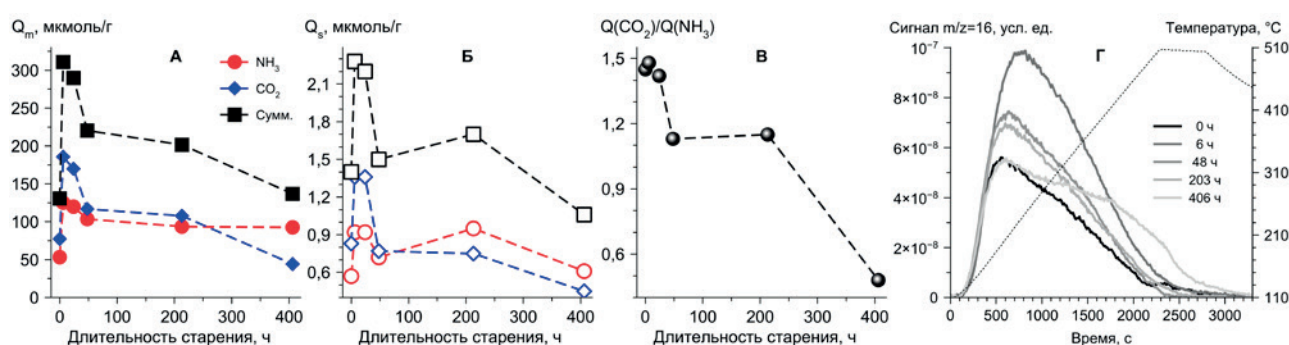
Старение  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  влияет на кислотно-основные свойства поверхности прокалённого  $\text{ZrO}_2$  (500 °С). Согласно данным ТПД- $\text{NH}_3$  и ТПД- $\text{CO}_2$  (рис. 8) увеличение длительности старения до 6–24 ч приводит к росту удельной кислотности и основности поверхности (рис. 8А), особенно основных центров. Подобный результат, по-видимому, обусловлен распадом агрегатов. С одной стороны, он приводит к появлению краевых атомов Zr, дегидратируемых при термообработке с образованием ЛКЦ. С другой стороны, распад агрегатов способствует увеличению доли терминальных ОН-групп (рис. 7Б), которые обладают основными свойствами [42–44]. Дальнейшее старение приводит к снижению кислотности и основности поверхности  $\text{ZrO}_2$ , причём основность падает сильнее, чем кислотность (рис. 8В). Данный эффект также объясняется уча-



**Рис. 6.** Изотермы сорбции  $\text{N}_2$  (А), распределения по размерам пор, и зависимости текстурных характеристик (В)  $\text{ZrO}_2$  (500 °С) от длительности старения  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



**Рис. 7.** ИК-спектры ОН-групп  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  (А) и зависимость соотношения площади полосы поглощения краевых ОН-групп и мостиковых ОН-групп от длительности старения (Б)



**Рис. 8.** Зависимости кислотности и основности поверхности  $ZrO_2$  от длительности старения соответствующего  $ZrO_2 \cdot nH_2O$

ствием терминальных ОН-групп в сращивании ПЧ  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  и соответствующим снижением их количества относительно мостиковых ОН-групп.

Сила адсорбции молекул-зондов, прямо пропорциональная температуре (рис. 8Г), также меняется в зависимости от длительности старения. Увеличение последней с 0 до 6 ч приводит к смещению максимума пика десорбции  $NH_3$  со 197 до 237 °С; с 213 до 406 ч – к увеличению относительного количества  $NH_3$ , десорбируемого выше 400 °С, а также снижению количества  $CO_2$ , десорбируемого выше 300 °С.

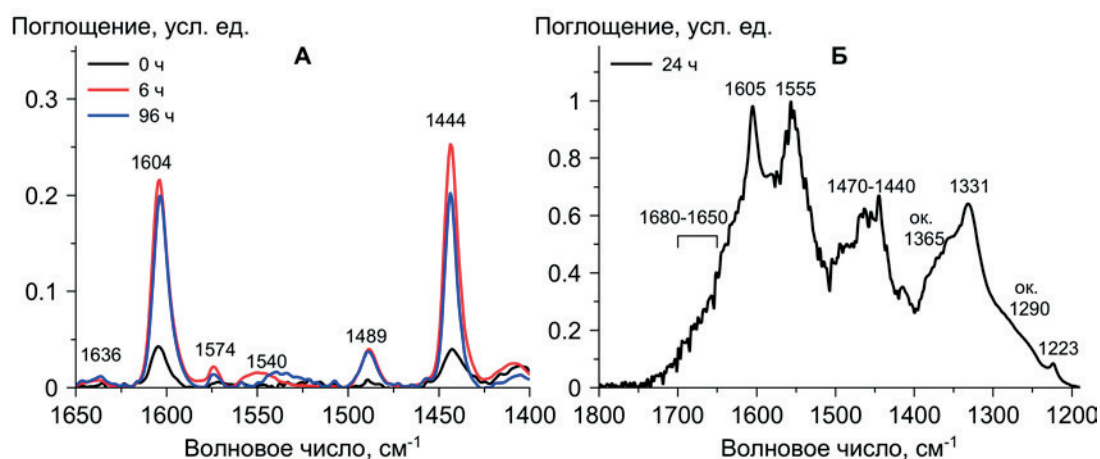
ИК-Фурье спектроскопия сорбированного пиридина при 150 °С (рис. 9А) и  $CO_2$  при 110 °С (рис. 9Б) на  $ZrO_2$ , полученного из  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  с различной продолжительностью старения, подтверждает результаты ТПД. Увеличение кислотности поверхности обусловлено увеличением количества ЛКЦ (1444  $cm^{-1}$  – 19б, 1489  $cm^{-1}$  – 19а, 1574  $cm^{-1}$  – 8б, 1604  $cm^{-1}$  – 8а). Количество ЛКЦ изменяется экстремально от длительности старения  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  20 – 78–41 мкмоль/г. Старение также приводит к образованию небольшого количества БКЦ (1540  $cm^{-1}$  – 19б, 1636  $cm^{-1}$  – 8а) (0 – 15–10 мкмоль/г соответственно).  $CO_2$  сорбирует-

ся на поверхности в виде моно- (1680–1650  $cm^{-1}$ ) и бидентантных (1605, 1470–1440, 1223  $cm^{-1}$ ) гидрокарбонатов, бидентантных карбонатов (1555, 1331  $cm^{-1}$ ) и мостиковых (полидентантных) карбонатов (1680–1650 и 1470–1440  $cm^{-1}$ ). Образование поверхностных гидрокарбонатов происходит с участием основных (краевых) ОН-групп  $ZrO_2$ , а поверхностных карбонатов – с участием кислотно-основной пары  $Zr^{4+}-O^{2-}$  [42, 45, 46].

### 3.4. Обсуждение результатов

Совокупность приведённых результатов позволяет выделить две временные области, в которых протекают различные превращения  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  в ходе старения при pH = 10,  $T = 90$  °С:

I. Область 0–48 ч. В этом промежутке происходит распад агрегатов и агломератов  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  на всех уровнях: агрегаты нанометровых первичных частиц (ПЧ), которыми сложены стенки микро- и мезопор; вторичные агрегаты размером порядка сотен нм, которыми сложены крупные микрометровые плотные и рыхлые агломераты. Из результатов низкотемпературной сорбции  $N_2$  был определён адсорбционный размер частиц  $d_{адс}$  в предположении их различных



**Рис. 9.** ИК-спектры пиридина (А) и  $CO_2$ , сорбированных на  $ZrO_2$ , полученного термообработкой при  $500\text{ }^\circ C$   $ZrO_2 \cdot nH_2O$  с различной длительность старения

форм, а также толщина стенок цилиндрических пор  $2\delta$  [9] по следующим формулам:

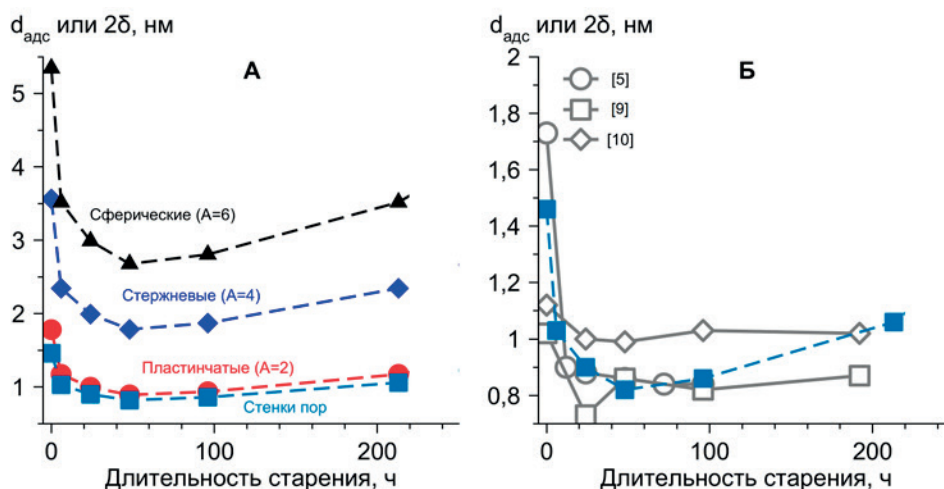
$$d_{\text{адс}} = \frac{A}{\rho \cdot S_{\text{уд}}}, [\text{нм}] \quad (1)$$

$$2\delta = 2\sqrt{\frac{d_{\text{пор}}^2}{4} + \frac{d_{\text{пор}}^2}{4 \cdot \rho \cdot V_{\Sigma}}} - \frac{d_{\text{пор}}}{2}, [\text{нм}] \quad (2)$$

где  $A$  – коэффициент формы частиц: 6 – сферические, 4 – стержневые, 2 – пластинчатые;  $\rho = 4.86\text{ г/см}^3$  – плотность рентгеноаморфного  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  [47]. Поскольку  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  существует в виде частиц, а не в виде одного длинного цилиндра, то толщина стенок между порами составляет  $2\delta$  [9]. Предполагая пластинчатую форму ПЧ и их агрегатов ( $A = 2$ ), значения  $d_{\text{адс}}$  близки к величине толщины стенок пор  $2\delta$  (рис. 10А). Это согласуется с общими представ-

лениям о форме наночастиц  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  [48–50], а также литературным оценкам, полученные по данным других работ (рис. 10Б). Таким образом, в ходе старения до 48 ч агрегаты ПЧ в исходном  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  распадаются до составляющих их ПЧ в 2 раза меньшего размера.

Взаимодействие между ПЧ с образованием агрегатов происходит через мостиковый группы  $Zr-O(H)-Zr$ , распад которых (разрыв связи  $Zr-O$ ) приводит к высвобождению  $Zr-OH$  и увеличению соотношения терминальных к мостиковым  $OH$ -группам. С другой стороны, образование агрегатов можно объяснить комбинацией водородных связей и дисперсионным взаимодействием (адгезией) [40], а само образование и распад агрегатов носит не химический, а физический характер. В пользу последнего указывает тот факт, что наибольший прирост  $S_{\text{уд}}$  наблюдается в пер-



**Рис. 10.** Изменение адсорбционного размера частиц  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  и толщины стенок пор в зависимости от длительности старения  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  (А) и сравнение с литературными данными (Б)



вые 6 ч старения, за которые не происходит существенной дегидратации  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и изменения соотношения между терминальными и мостиковыми ОН-группами. Тем не менее, в результате указанных процессов часть локализованных между агрегатами дополнительных молекул воды и/или ОН-групп удаляется. Об этом свидетельствуют снижение гидратированности  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  на 10–12 % и снижение  $Q_{\text{кр}}$  а  $\text{ZrO}_2$  на 16 % через 48 ч старения. Изменение типа изотерм сорбции  $\text{N}_2$  и петли гистерезиса показывает изменение упаковки или степени упорядоченности ПЧ и их агрегатов: от плотных микропористых агрегатов через рыхлые агрегаты пластинчатых частиц, сохраняющие микропористость ПЧ с мезопорами между ними, до частично блокированных мезопор с узким устьем либо  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с упорядоченной сеткой мезопор.

Наличие агрегатов ПЧ в  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  является ключевым условием при образовании  $t\text{-ZrO}_2$  после термообработки при 430 и 500 °С, а их распад до первичных частиц –  $m\text{-ZrO}_2$ . С точки зрения факторов, объясняющих стабилизацию  $t\text{-ZrO}_2$  [15, 16], агрегация увеличивает вклад межфазной энергии, достигая необходимого для образования  $t\text{-ZrO}_2$  значения. В то же время агрегирование ПЧ  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , по-видимому, способствует образованию зародышей необходимой локальной структуры, пространственной ориентации и упорядоченности [14], а ориентированное срастание объясняет высокую скорость их образования при термической кристаллизации [34]. Распад агрегатов  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  снижает роль исходной пространственной ориентации, локальной структуры и/или упорядоченности ПЧ  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и снижает роль термодинамических и кинетических факторов образования  $t\text{-ZrO}_2$ . Согласно теории ориентированного наращивания Буянова-Криворучко [25] подобное поведение характерно для осадков, состоящих из плотноупакованных (упорядоченных) агрегатов. Согласно этой теории по завершении распада агрегатов до ПЧ из них происходит образование частично окристаллизованных частиц – зародышей, а из них хорошо окристаллизованных частиц – центров кристаллизации, не приводящие к изменению величины  $S_{\text{уд}}$ .

II. Область 96–406 ч. В этой временной области образовавшиеся в результате распада агрегатов первичные частицы рентгеноаморфного  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуются с образованием смеси  $t$ - и  $m\text{-ZrO}_2$ , что сопровождается интенсивной дегидратацией. Соотношение терминаль-

ных к мостиковым ОН-группам снижается, что свидетельствует о реакции терминальных групп друг с другом либо мостиковыми ОН-группами с образованием кислородных мостиков  $\text{Zr-O-Zr}$  (оксоляция). Это приводит к снижению  $S_{\text{уд}}$  и  $V_{\Sigma}$ , а также увеличению диаметра и толщины стенок пор  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZrO}_2$  (500 °С) и уплотнению текстуры вторичных агрегатов и агломератов.

Тот факт, что в результате термообработки при 430 °С сохраняется соотношение кристаллических фаз около 0.9–1 без укрупнения кристаллитов, сформированных на стадии старения, свидетельствует о следующем. Центры кристаллизации фаз «ориентируют» ближайшие ПЧ  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и зародыши срачиваться и кристаллизоваться во вторичные кристаллы именно с ними. Сформировавшиеся при старении 96–213 ч центры кристаллизации также наращиваются в ходе дальнейшего старения в течение 213–406 ч. По-видимому, разупорядоченность ПЧ, образовавшихся в ходе старения в течение 48 ч, приводит к появлению возможности их ориентирования друг относительно друга в различных пространственных конфигурациях, например, стержень и «сэндвич» [14], с дальнейшим связыванием через терминальные ОН-группы в зародыши и далее центры кристаллизации, причём с равной вероятностью. Для этого, по-видимому, также необходим избыток ОН-групп в маточном растворе и щелочной pH, который способствует деформации наночастиц [40]. Бимодальное распределение пор по размерам  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  объясняется с точки зрения теории ориентированного наращивания Буянова-Криворучко превышением скорости образования вторичных кристаллов при срачивании центров кристаллизации и зародышей над скоростью образования центров кристаллизации из зародышей.

#### 4. Заключение

В настоящей работе проведено исследование изменения фазового состава, пористости морфологии и кислотно-основных свойств поверхности  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и образующихся из него нанокристаллитов  $\text{ZrO}_2$  в зависимости от длительности старения  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  под маточным раствором при 90 °С и pH = 10 в отсутствии влияния примесей ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ). Впервые установлено, что в их отсутствии при старении перечисленные выше свойства  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZrO}_2$  экстремально зависят от длительности старения с экстремумом при 24–96 ч. Установлено, что распад плот-

ных агрегатов первичных частиц, субмикронных и микронных агрегатов и агломератов рентгеноаморфного  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  предшествует его кристаллизации в смесь фаз  $t$ - и  $m$ - $\text{ZrO}_2$ , что описывается теорией ориентированного наращивания Буянова-Криворучко. Особенностью  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при распаде агрегатов ПЧ является образование краевых ОН-групп, которые участвуют в дальнейшем срастании ПЧ и кристаллизации. Сделано предположение, что объяснением другой выявленной особенности – соотношения фаз  $t$ - и  $m$ - $\text{ZrO}_2$ , близкое к 1 и сохраняющееся после термообработки, – является пространственное ориентирование ПЧ в ходе их срастания. Ориентирование ПЧ в плотных агрегатах исходного  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  является ключевым фактором образования нанокристаллитов метастабильной фазы  $t$ - $\text{ZrO}_2$  при термообработке  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Выявленные особенности расширяют диапазон применения идей теории ориентированного срастания на мягкие условия старения  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . С практической точки зрения выявлена длительность старения  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , позволяющая достичь наилучших показателей пористости и кислотно-основных свойств поверхности, важные для получения носителей катализаторов на основе  $\text{ZrO}_2$ .

### Заявленный вклад авторов

Омаров Ш. О. – концепция исследования, развитие методологии, написание текста, итоговые выводы, проведение исследования, написание обзора и редактирование текста. Пахомов Н. А. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии.

### конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Федоров, П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>
2. Носков А. С. Научно-технический уровень исследований и перспективы импортозамещения в области промышленных катализаторов. *Вестник российской академии наук*. 2022;92(10): 940–9. <https://doi.org/10.31857/S0869587322100085>
3. Gao L., Zhi H., Zhang S., Liu S. Template-free hydrothermal synthesis of octahedron-, diamond-, and plate-

like  $\text{ZrO}_2$  mono-dispersions. *Nanomaterials*. 2022;12(19): 3405. <https://doi.org/10.3390/nano12193405>

4. Омаров Ш. О., Пахомов Н. А. Варьирование условий осаждения и старения  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  как способ регулирования фазового состава и текстуры  $\text{ZrO}_2$ . *Катализ в промышленности*. 2020;20(5): 335–343. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-5-335-343>

5. Deshmane V. G., Adewuyi Y. G. Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide ( $\text{ZrO}_2$ ): effects of different process parameters. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012;148(1). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.012>

6. Chuah G. K. An investigation into the preparation of high surface area zirconia. *Catalysis Today*. 1999;49(1–3). [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00417-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00417-9)

7. Chuah G. K., Jaenicke S. The preparation of high surface area zirconia - Influence of precipitating agent and digestion. *Applied Catalysis A: General*. 1997;163(1–2). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00103-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00103-8)

8. Chan K. S., Chuah G. K., Jaenicke S. Preparation of stable, high surface area zirconia. *Journal of Materials Science Letters*. 1994;13(21). <https://doi.org/10.1007/bf00626515>

9. Chuah G. K., Jaenicke S., Pong B. K. The preparation of high-surface-area zirconia: II. Influence of precipitating agent and digestion on the morphology and microstructure of hydrous zirconia. *Journal of Catalysis*. 1998;175(1). <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.1980>

10. Jaenicke S., Chuah G. K., Raju V., Nie Y. T. Structural and morphological control in the preparation of high surface area zirconia. *Catalysis Surveys from Asia*. 2008;12(3). <https://doi.org/10.1007/s10563-008-9048-2>

11. Chuah G. K., Jaenicke S., Cheong S. A., Chan K. S. The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia. *Applied Catalysis A: General*. 1996;145(1–2). [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00152-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00152-4)

12. Hong E., Baek S. W., Shin M., Suh Y. W., Shin C. H. Effect of aging temperature during refluxing on the textural and surface acidic properties of zirconia catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017;54. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.05.026>

13. Sato S., Takahashi R., Sodesawa T., Tanaka S., Oguma K., Ogura K. High-surface-area  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  prepared by depositing silica on zirconia in aqueous ammonia solution. *Journal of Catalysis*. 2000;196(1). <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3027>

14. Кузнецова Т. Г., Садыков В. А. Особенности дефектной структуры метастабильных нанодисперсных диоксидов церия и циркония и материалов на их основе. *Кинетика и катализ*. 2008;49(6): 886–905. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11617843>

15. Shukla S., Seal S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. *International Materials Reviews*. 2005;50(1). <https://doi.org/10.1179/174328005x14267>

16. Esposito V., Castelli I. E. Metastability at defective metal oxide interfaces and nanoconfined structures. *Advanced Materials Interfaces*. 2020;7(13). <https://doi.org/10.1002/admi.201902090>

17. Стрекаловский В. Н., Полежаев Ю. М., Пальгуйев С. Ф. *Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения*. М.: Наука; 1987. 160 с.

18. Brown P. *Chemical thermodynamics of zirconium*. Amsterdam: Elsevier; 2005. 542 p.
19. Sasaki T., Kobayashi T., Takagi I., Moriyama H. Hydrolysis constant and coordination geometry of zirconium(IV). *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2008;45(8): 735–739. <https://doi.org/10.1080/18811248.2008.9711474>
20. Kobayashi T., Bach D., Altmaier M., Sasaki T., Moriyama H. Effect of temperature on the solubility and solid phase stability of zirconium hydroxide. *Radiochimica Acta*. 2013;101(10). <https://doi.org/10.1524/ract.2013.2074>
21. Denkwicz R. P., TenHuisen K. S., Adair J. H. Hydrothermal crystallization kinetics of m-ZrO<sub>2</sub> and t-ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Research*. 1990;5(11). <https://doi.org/10.1557/jmr.1990.2698>
22. Ivanov V. K., Fedorov P. P., Baranchikov A. Y., Osiko V. V. Oriented attachment of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth. *Russian Chemical Reviews*. 2014;83(12): 1204–1222. <https://doi.org/10.1070/rcr4453>
23. Pathiraja G., Obare S., Rathnayake H. Oriented attachment crystal growth dynamics of anisotropic one-dimensional metal/metal oxide nanostructures: mechanism, evidence, and challenges. In: *Crystal Growth and Chirality - Technologies and Applications*. 2023. <https://doi.org/10.5772/intechopen.107463>
24. He W., Wen K., Niu Y. Introduction to oriented-attachment growth mechanism. In: *Springer Briefs in Energy*. Switzerland: Springer; 2018. 84 p. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-72432-4\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-72432-4_1)
25. Буянов Р. А., Криворучко О. П. Разработка теории кристаллизации малорастворимых гидроокисей металлов и научных основ приготовления катализаторов из веществ этого класса. *Кинетика и катализ*. 1976;17(3): 765–75. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22694458>
26. Zi W., Hu Z., Jiang X., ... Liu F. Morphology regulation of zeolite MWW via classical/nonclassical crystallization pathways. *Molecules*. 2023;29(1): 170. <https://doi.org/10.3390/molecules29010170>
27. Xia Y., Shi J., Sun Q., ... Chen J.-F. Controllable synthesis and evolution mechanism of monodispersed Sub-10 nm ZrO<sub>2</sub> nanocrystals. *Chemical Engineering Journal*. 2020;394. 124843. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124843>
28. Xu X., Wang X. Fine tuning of the sizes and phases of ZrO<sub>2</sub> nanocrystals. *Nano Research*. 2009;2(11). <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9092-x>
29. Pokratath R., Lermusiaux L., Checchia S., ... De Roo J. An amorphous phase precedes crystallization: unraveling the colloidal synthesis of zirconium oxide nanocrystals. *ACS Nano*. 2023;17(9): 8796–8806. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c02149>
30. Stolzenburg P., Freytag A., Bigall N. C., Garnweitner G. Fractal growth of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles induced by synthesis conditions. *CrystEngComm*. 2016;18(43). <https://doi.org/10.1039/c6ce01916a>
31. Yan H., Di J., Li J., Liu Z., Liu J., Ding X. Synthesis of zirconia micro-nanoflakes with highly exposed (001) facets and their crystal growth. *Crystals*. 2021;11(8). <https://doi.org/10.3390/cryst11080871>
32. Qin W., Zhu L. Anisotropic morphology, formation mechanisms, and fluorescence properties of zirconia nanocrystals. *Scientific Reports*. 2020;10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70570-5>
33. Ribeiro C., Vila C., De Matos J. M. E., Bettini J., Longo E., Leite E. R. Role of the oriented attachment mechanism in the phase transformation of oxide nanocrystals. *Chemistry – A European Journal*. 2007;13(20). <https://doi.org/10.1002/chem.200700034>
34. Альяшева О. В. *Формирование оксидных нанокристаллов и нанокомпозитов в гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе*. Диссертация на соискание степени доктора химических наук. СПб.: 2017. 363 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/formirovanie-oksidnykh-nanokristallov-i-nanokompozitov-v-gidrotermalnykh-usloviyakh-stroenie>
35. Chuah G. K., Jaenicke S., Xu T. H. Acidity of high-surface-area zirconia prepared from different precipitants. *Surface and Interface Analysis*. 1999;28(1): 131–134. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1096-9918\(199908\)28:1<131::aid-sia634>3.0.co;2-5](https://doi.org/10.1002/(sici)1096-9918(199908)28:1<131::aid-sia634>3.0.co;2-5)
36. Toraya H., Yoshimura M., Somya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO<sub>2</sub> system by X-ray diffraction. *Journal of American Ceramic Society*. 1984;67: C119–121. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19715.x>
37. Emeis C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis*. 1993;141(2): 347–354. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>
38. King G., Soliz J. R., Gordon W. O. Local structure of Zr(OH)<sub>4</sub> and the effect of calcination temperature from X-ray pair distribution function Analysis. *Inorganic Chemistry*. 2018;57(5). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03137>
39. Mogilevsky G., Karwacki C. J., Peterson G. W., Wagner G. W. Surface hydroxyl concentration on Zr(OH)<sub>4</sub> quantified by 1H MAS NMR. *Chemical Physics Letters*. 2011;511(4–6): 384–388. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.06.072>
40. Iordanov I. O., Bermudez V. M., Knox C. K. Computational modeling of the structure and properties of Zr(OH)<sub>4</sub>. *Journal of Physical Chemistry C*. 2018;122(10). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11107>
41. Li J., Chen J., Song W., Liu J., Shen W. Influence of zirconia crystal phase on the catalytic performance of Au/ZrO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature water gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*. 2008;334(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.020>
42. Wan E., Travert A., Quignard F., Tichit D., Tanchoux N., Petitjean H. Modulating properties of pure ZrO<sub>2</sub> for structure–activity relationships in acid–base catalysis: contribution of the alginate preparation route. *ChemCatChem*. 2017;9(12): 2358–2365. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700171>
43. Ouyang F., Nakayama A., Tabada K., Suzuki E. Infrared study of a novel acid–base site on ZrO<sub>2</sub> by adsorbed probe molecules. I. pyridine, carbon dioxide, and formic acid adsorption. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000;104(9): 2012–2018. <https://doi.org/10.1021/jp992970i>
44. Ma Z. Y., Yang C., Wei W., Li W. H., Sun Y. H. Surface properties and CO adsorption on zirconia polymorphs. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005;227(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.10.017>



45. Ouyang H., Li C., Li K., Li H., Zhang Y. Effect of pH on crystallization of nanocrystalline zirconia in a microwave-hydrothermal process. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. 2016;31(1). <https://doi.org/10.1007/s11595-016-1332-9>

46. Köck E. M., Kogler M., Götsch T., ... Penner S. Surface chemistry of pure tetragonal  $ZrO_2$  and gas-phase dependence of the tetragonal-to-monoclinic  $ZrO_2$  transformation. *Dalton Transactions*. 2017;46(14): 4554–4570. <https://doi.org/10.1039/c6dt04847a>

47. Ceresoli D., Vanderbilt D. Structural and dielectric properties of amorphous  $ZrO_2$  and  $HfO_2$ . *Physical Review B*. 2006;74(12): 125108. <https://doi.org/10.1103/physrevb.74.125108>

48. Livage J., Doi K., Mazieres C. Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide. *Journal of the American Ceramic Society*. 1968;51(6): 349–353. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb15952.x>

49. Азарова Л. А., Копица Г. П., Яшина Е. Г., Гарамус В. М., Григорьев С. В. Модель фрактальной частицы гидратированного диоксида циркония на основе данных малоуглового рассеяния нейтронов. *Поверхность рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2019;(10): 23–29. <https://doi.org/10.1134/S0207352819100044>

50. Иванов В. К., Копица Г. П., Баранчиков А. Е., Григорьев С. В., Гарамус В. М. Закономерности изменения состава и фрактальной структуры ксерогелей гидратированного диоксида циркония при термическом отжиге. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(2): 190–196. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13725937>

51. Tiseanu C., Parvulescu V. I., Sanchez-Dominguez M., Boutonnet M. Spectrally and temporarily resolved luminescence study of short-range order in nanostructured amorphous  $ZrO_2$ . *Journal of Applied Physics*. 2011;110(10). <https://doi.org/10.1063/1.3662117>

## Информация об авторах

Омаров Шамиль Омарович, аспирант, н. с., Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-6862-128X>  
somarov@mail.ioffe.ru

Пахомов Николай Александрович, к. х. н., с. н. с., Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (Санкт-Петербург, Российская Федерация). <https://orcid.org/0009-0001-8414-2561>  
npakhomov@technolog.edu.ru

Поступила в редакцию 05.08.2024; одобрена после рецензирования 20.08.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.



# Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.123.3

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12450>

## Фазовое субсолидусное разграничение системы Ge–P–Sn

Г. В. Семенова✉, Т. П. Сушкова, А. Н. Голенцова

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

### Аннотация

Для применения в современных электронных устройствах все более привлекательными становятся 2D материалы за счет новых свойств, которые могут возникать из-за уменьшенной размерности и квантового ограничения носителей заряда. Много работ направлено на поиск материалов, характеризующихся слоистой структурой, позволяющих получать химически стабильные атомные слои без поверхностных оборванных связей. Бинарные соединения элементов группы IV (Si, Ge, Sn) и группы V (P, As) образуют слоистые структуры, в которых двумерные слои с ковалентной связью связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса, и с этой точки зрения могут считаться перспективными 2D материалами. Следует, однако, отметить, что получение кристаллов соединений этого класса сопряжено со значительными сложностями из-за высокого давления пара фосфора. Предпринимались попытки получить образцы GeP из растворов-расплавов в олове, что может значительно смягчить условия синтеза. Исследование фазовых равновесий и построение диаграммы состояний тройной системы Ge–P–Sn позволило бы с качественной точки зрения подойти к получению как объемных, так и двумерных образцов фосфида германия, а также определить возможность легирования их оловом.

В настоящей работе на основании исследования методом рентгенофазового анализа ряда сплавов тройной системы Ge–P–Sn установлено, что фазовое субсолидусное разграничение диаграммы состояний осуществляют разрезы  $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{--Ge}$ ,  $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{--GeP}$ ,  $\text{Sn}_3\text{P}_4\text{--GeP}$  и  $\text{SnP}_3\text{--GeP}$ . Состав сплавов отвечает точкам пересекающихся разрезов. Предложена схема фазовых равновесий в системе Ge–P–Sn, предполагающая существование неинвариантного перитектического равновесия  $\text{L+Ge} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3\text{+GeP}$  и эвтектических процессов  $\text{L} \leftrightarrow \text{Ge+Sn+Sn}_4\text{P}_3$  и  $\text{L} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3\text{+GeP+SnP}_3$ .

Исследование сплавов методом дифференциального термического анализа позволило определить температуры этих процессов, равные 795 К, 504 К и 790 К соответственно. Построена Т-х диаграмма политермического сечения Sn–GeP, которая экспериментально подтверждает предложенную схему.

**Ключевые слова:** фазовые диаграммы, фосфид германия, фосфиды олова, система Ge–P–Sn, фазовое субсолидусное разграничение

**Благодарности:** исследования методом порошковой рентгеновской дифракции были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

**Для цитирования:** Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Голенцова А. Н. Фазовое субсолидусное разграничение системы Ge–P–Sn. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 745–754. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12450>

**For citation:** Semenova G. V., Sushkova T. P., Golentsova A. N. Phase subsolidus separation of the Ge–P–Sn ternary system. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 745–754. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12450>

✉ Семенова Галина Владимировна, e-mail: [semen157@chem.vsu.ru](mailto:semen157@chem.vsu.ru)

© Семенова Г. В., Сушкова Т. П., Голенцова А. Н., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Соединения класса  $A^{IV}B^V$  известны давно и достаточно хорошо изучены [1,2], однако широкое применение их было крайне ограничено из-за сложных условий синтеза. В последние годы интерес к этим соединениям сильно возрос в связи с возможностью получения 2D материалов на их основе. Наряду с исследованиями графена, черного фосфора и элементов подгруппы мышьяка [3–9] ведется активный поиск и бинарных соединений, которые могут быть использованы как 2D материалы. Для соединений  $A^{IV}B^V$  свойственна слоистая структура с неравноценными связями, что позволяет получать эти фазы в виде атомно тонких слоев [10–14]. Образцы GeP в виде двумерных слоев были получены в [10], однако жесткие условия синтеза сильно ограничивают широкое использование этого материала, поэтому предпринимаются попытки использовать метод получения этой фазы из раствора-расплава в олове. Авторы [10] считали, что добавление низкоплавкого компонента – олова – должно смягчать условия получения фосфида германия, понижая температуру синтеза и давление пара фосфора в системе. Однако помимо фосфида германия в образцах было обнаружено присутствие фосфида олова. Для того, чтобы прогнозировать состав получаемых образцов, необходимо знать характер фазовой диаграммы тройной системы Ge–P–Sn. Именно основываясь на характере фазовых равновесий, можно выбрать процесс, а также оптимальные условия получения необходимых материалов с требуемым составом и нужными характеристиками.

В то же время сведения о фазовой диаграмме в литературе крайне немногочисленны. Анализ тройной системы Ge–P–Sn достаточно сложным делают следующие обстоятельства. Если двойная система Ge–Sn характеризуется эвтектическим типом фазовой диаграммы [15], то в двух других двойных системах Ge–P и Sn–P существуют промежуточные фазы. Система Ge–P достаточно хорошо изучена, монофосфид германия GeP является единственным соединением и плавится по перитектической реакции при температуре 998 K и давлении около 4.6 МПа [16]. Характер равновесий в двойной системе Sn–P до сих пор окончательно не установлен, особенно в области высокого содержания фосфора. В системе существуют три промежуточные фазы со сходной ромбоэдрической структурой и пространственной группой  $R\bar{3}m$ :  $Sn_4P_3$ ,  $Sn_3P_4$  и  $SnP$

[17]. Также есть сведения о существовании фаз высокого давления, в частности, SnP с тетрагональной и кубической структурами [18]. О существовании монофосфида олова при обычных давлениях впервые сообщалось в работе [19], в качестве возможных пространственных групп были указаны  $P321$ ,  $P3m1$ ,  $R\bar{3}m1$ . С другой стороны, Вивиан [20] при металлографическом исследовании системы Sn–P для эквимольного состава фиксировал эвтектическую смесь  $Sn_4P_3$  и  $Sn_3P_4$ . Автор [21] считает, что противоречивые результаты могут быть связаны с метастабильностью фазы SnP.

Авторами настоящей работы ранее [22] фаза SnP была обнаружена методами рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской электронной микроскопии в сплавах эквимольного состава, однако после длительного отжига фаза распадалась; был сделан вывод о достаточно высокой кинетической устойчивости SnP ниже 773 K, но вопрос о термодинамической стабильности оставался открытым. В [23] определяли фазовый состав образцов, полученных при установлении равновесия олова с фосфором при заданных значениях температуры и давления пара фосфора. При этом фаза монофосфида олова не была зафиксирована ни при каких условиях, что также может свидетельствовать о метастабильности этой фазы.

В [24, 25] на основании исследования образцов системы Sn–P методами дифференциального термического анализа (ДТА), РФА и локального рентгеноструктурного микроанализа установлено существование при 824 K эвтектического равновесия  $L \leftrightarrow Sn_4P_3 + SnP_3$ . Промежуточная фаза  $Sn_3P_4$  формируется в твердом состоянии по перитектоидной схеме при температуре менее 673 K. При изучении температурной зависимости давления насыщенного пара оптико-тензометрическим методом установлены координаты точек четырехфазного равновесия: синтетическое равновесие ( $Sn_4P_3 + V + L_1 + L_2$ ) реализуется при 836 K и 0.6 атм; точка эвтектического равновесия ( $L + V + Sn_4P_3 + SnP_3$ ) существует при 820 K и 2.8 атм. При этом фаза SnP не была обнаружена, что подтверждает версию о её метастабильности. Трифосфид олова, согласно [20], разлагается на две жидкости разного состава, однако температура этого синтетического равновесия не установлена.

В [26] нами методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа были изучены сплавы политермического сече-



ния Ge–Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> тройной системы Ge–P–Sn. Было показано, что образцы представляют гетерогенную смесь двух фаз – германия и фосфида олова состава Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>. Ни линий олова, ни рефлексов фосфида германия на рентгенограммах не обнаруживается. На термограммах образцов фиксируется два эндотермических эффекта, причем низкотемпературный эффект реализуется при одной и той же температуре – 800 К. Таким образом, был сделан вывод, что этот разрез является частично квазибинарным (из-за синтетического превращения в системе олово – фосфор, поскольку характерное для бинарной системы расслоение жидкой фазы может оказать влияние на характер поверхности ликвидуса тройной диаграммы в целом, и, в частности, на вид рассматриваемого сечения). Однако в работе [26] при рассмотрении разбиения диаграммы на частные системы ниже солидуса не было учтено появление по перитектоидной реакции соединения Sn<sub>3</sub>P<sub>4</sub>, что требует дополнительных экспериментальных исследований.

Цель настоящей работы заключалась в выявлении характера фазового субсолидусного разграничения и представлении возможной схемы фазовых равновесий в тройной системе Ge–P–Sn.

## 2. Экспериментальная часть

Для получения образцов была использована однозонная печь SNOL 4/1100 ALSCO1220.01143 1100 °С с программируемым режимом нагрева и охлаждения. Синтез осуществляли в кварцевых ампулах, которые предварительно графитизировали для предотвращения возможного взаимодействия фосфора со стенками ампулы. Для получения образцов использовали красный фосфор ОСЧ-9-5, олово марки ОБЧ-000, поликристаллический зонноочищенный германий ГОСТ 16154-80. Взвешивание осуществляли на весах AR2140 с погрешностью  $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  г. Ампулы с помещенными навесками исходных веществ вакуумировали до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-2}$  Па и запаивали.

Режим нагрева печи был следующим: нагревание в течение 1 часа до 693 К, затем выдержка два часа при указанной температуре, а далее – нагрев 7 часов до 1233 К и выдержка 1.5 часа. Потом образцы отжигали в течение 150 часов при температуре ниже предполагаемого солидуса. Температуру отжига подбирали, опираясь на характер равновесий в бинарных системах. Для большей части исследованных сплавов она составляла 623 К.

Исследование образцов методом дифференциального термического анализа (ДТА) проводили на установке с программируемым нагревом печи при скорости нагревания 3.5 К/мин, используя прокаленный оксид алюминия в качестве эталона. Образцы и эталон находились в вакуумированных кварцевых сосудах Степанова. Сигнал, полученный с хромель-алюмелевых термопар, оцифровывался и обрабатывался при помощи компьютерной программы «MasterSCADA».

РФА осуществляли на дифрактометре ARL X'TRA в геометрии  $\Theta$ – $\Theta$  с фокусировкой по Бреггу–Брентано; источник излучения – рентгеновская трубка с медным анодом,  $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 0.1541$  нм;  $\lambda(\text{CuK}\alpha_2) = 0.1544$  нм; шаг съемки  $0.04^\circ$ , время выдержки – 3 секунды. Расшифровку полученных дифрактограмм проводили по базе данных ICDD PDF2.

## 3. Результаты и их обсуждение

Необходимо отметить, что все бинарные соединения в анализируемой системе не плавятся конгруэнтно, как это предполагается в классическом варианте сингулярной триангуляции. Так, фосфид германия плавится по перитектической реакции [16], Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> и SnP<sub>3</sub> разлагаются на две жидкости разного состава (синтетическое равновесие) [20], а Sn<sub>3</sub>P<sub>4</sub> формируется в твердом состоянии по перитектоидной схеме [24, 25]. Поэтому для исследуемой тройной системы можно говорить лишь о субсолидусном фазовом разграничении [27].

На рис. 1 представлены возможные варианты разграничения в тройной системе Ge–P–Sn. Положение секущих разрезов может быть различным, поэтому требуется экспериментальное исследование для определения верной схемы разграничения в твердом состоянии.

Для того, чтобы определить схему субсолидусного разделения фазовой диаграммы, были приготовлены сплавы, составы которых отвечают точкам пересечения разрезов (рис. 2), и проведен их фазовый анализ.

Образец Ge<sub>0.30</sub>P<sub>0.30</sub>Sn<sub>0.40</sub> (№ 1) отвечает пересечению разрезов Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>–Ge и Sn–GeP. Как и было показано в [26], он представляет гетерофазную смесь германия и фосфида олова Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>, что подтверждает выводы, приведенные ранее. Разрез Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>–Ge отделяет вторичную систему Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>–Ge–Sn, в которой, очевидно, будет реализовано равновесие  $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{Ge} + \text{Sn}$ . Это позволяет утверждать, что вариант разбиения диаграммы,

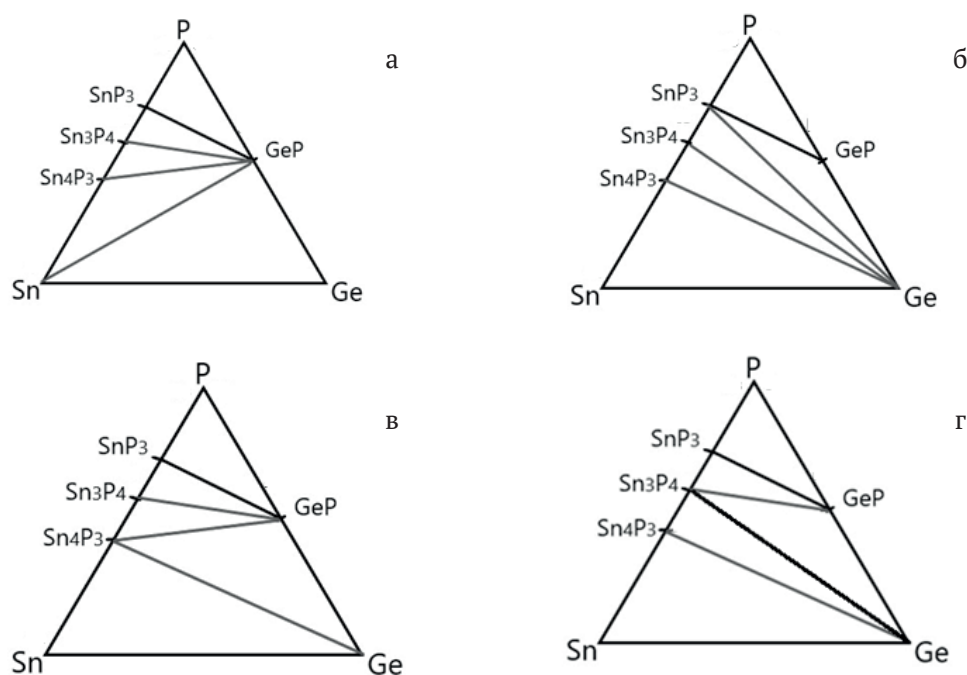


Рис. 1. Возможные схемы разграничения в тройной системе Ge–P–Sn

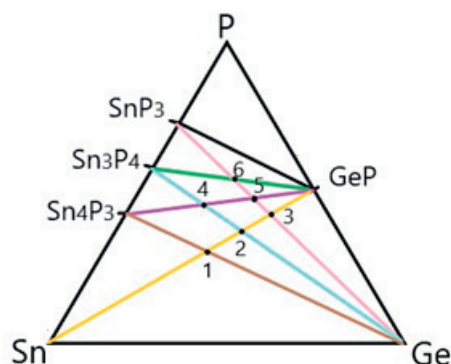


Рис. 2. Составы сплавов, соответствующие пересечению разрезов в системе Ge–P–Sn

представленный на рис. 1а, является неверным. Этот вывод подтверждают и результаты рентгенофазового анализа сплавов  $\text{Ge}_{0.36}\text{Sn}_{0.28}\text{P}_{0.36}$  (№ 2) и  $\text{Ge}_{0.41}\text{Sn}_{0.15}\text{P}_{0.44}$  (№ 3), дифрактограммы которых представлены на рис. 3а, б. В сплавах отсутствует фаза олова, а образцы представляют смесь трех фаз: германия, фосфида германия и  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ . Поскольку фигуративные точки этих сплавов являются точками пересечения разрезов  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ –Ge и  $\text{SnP}_3$ –Ge с сечением Sn–GeP, можно сделать вывод, что указанные разрезы не будут секущими – в образцах не фиксируется присутствия ни  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ , ни  $\text{SnP}_3$ .

С этой точки зрения, из представленных на рис. 1 вариантов разбиения диаграммы верным будет вариант 1в. При этом составы образцов

$\text{Ge}_{0.36}\text{Sn}_{0.28}\text{P}_{0.36}$  (№ 2) и  $\text{Ge}_{0.41}\text{Sn}_{0.15}\text{P}_{0.44}$  (№ 3) принадлежат треугольнику, образованному фигуративными точками фаз германия, фосфида германия и  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ , что также указывает на то, что секущими ниже солидуса сечениями являются разрезы  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ –Ge и  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ –GeP.

Если разбиение диаграммы состояний рассматриваемой системы осуществляется сечением  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ –GeP, то для сплавов  $\text{Ge}_{0.17}\text{Sn}_{0.35}\text{P}_{0.48}$  (№ 4) и  $\text{Ge}_{0.35}\text{Sn}_{0.16}\text{P}_{0.49}$  (№ 5) мы должны наблюдать сосуществование двух фаз – фосфида германия и  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ . Это демонстрирует дифрактограмма образца  $\text{Ge}_{0.17}\text{Sn}_{0.35}\text{P}_{0.48}$  (№ 4), представленная на рис. 3в. На рис. 3г приведена дифрактограмма сплава  $\text{Ge}_{0.29}\text{Sn}_{0.18}\text{P}_{0.53}$  (№ 6), фигуративная точка которого представляет пересечение двух разрезов:  $\text{SnP}_3$ –Ge и  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ –GeP. В образце основными фазами являются GeP и  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ .

Суммируя все результаты, полученные методом рентгенофазового анализа, можно предложить схему фазового субсолидусного разграничения в системе Ge–P–Sn, которое осуществляют разрезы  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ –Ge,  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ –GeP,  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ –GeP и  $\text{SnP}_3$ –GeP.

Сплавы системы Ge–P–Sn были исследованы также методом дифференциального термического анализа. Поскольку образцы принадлежат разным политермическим разрезам, информацию можно извлечь, лишь сопоставляя самые низкие по температуре эффекты на кривых нагревания.

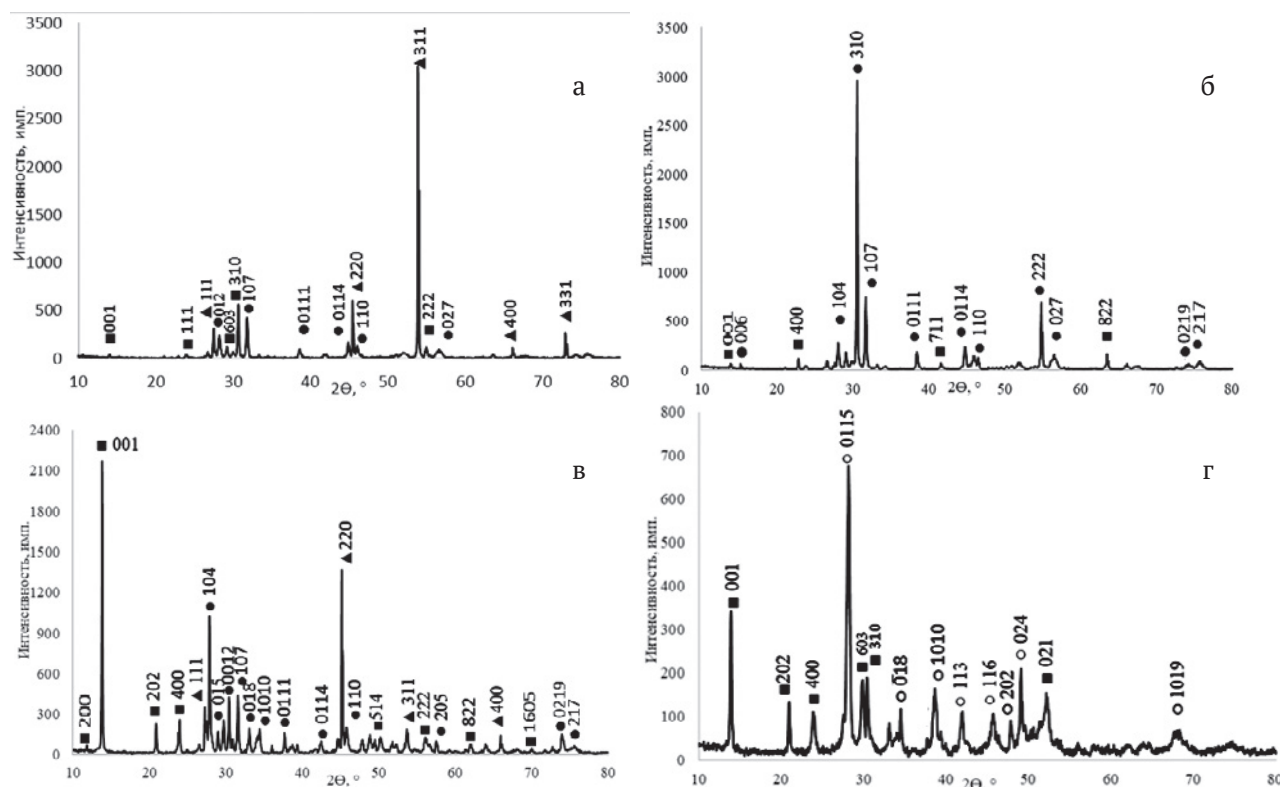


Рис. 3. Дифрактограммы образцов системы Ge–P–Sn: а –  $\text{Ge}_{0.36}\text{P}_{0.36}\text{Sn}_{0.28}$ ; б –  $\text{Ge}_{0.41}\text{P}_{0.44}\text{Sn}_{0.15}$ ; в –  $\text{Ge}_{0.17}\text{P}_{0.48}\text{Sn}_{0.35}$ ; г –  $\text{Ge}_{0.29}\text{P}_{0.53}\text{Sn}_{0.18}$ . ▲ – Ge; ● –  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ; ■ – GeP; ○ –  $\text{Sn}_3\text{P}_4$

Такие эффекты отвечают неинвариантным равновесиям с участием расплава и трех кристаллических фаз. При этом возможны и еще более низкие по температуре превращения в твердом состоянии (с участием  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ ), но они, как правило, редко регистрируются методом ДТА. В таблице представлены температуры начала первых эффектов для исследованных сплавов, а на рис. 4 в качестве примера приведены термограммы образцов  $\text{Ge}_{0.41}\text{Sn}_{0.15}\text{P}_{0.44}$  (№ 3) и  $\text{Ge}_{0.29}\text{Sn}_{0.18}\text{P}_{0.53}$  (№ 6).

Сплавы состава  $\text{Ge}_{0.36}\text{Sn}_{0.28}\text{P}_{0.36}$  (№ 2) и  $\text{Ge}_{0.41}\text{Sn}_{0.15}\text{P}_{0.44}$  (№ 3) характеризуются одинаковой температурой начала первого эффекта ( $795 \pm 1$  K). Поскольку их фигуративные точки принадлежат треугольнику Ge–GeP– $\text{Sn}_4\text{P}_3$ , можно утверждать, что при этой температуре в системе осуществляется четырехфазный неинвариантный процесс с участием расплава и этих трех твердых фаз. Фосфид германия образуется по перитектической схеме, тогда в тройной си-

стеме должен протекать моновариантный процесс  $L + \text{Ge} \leftrightarrow \text{GeP}$ , а четырехфазное превращение должно быть также перитектическим. Соответственно этому можно предложить следующую схему фазовых равновесий в системе германий – фосфор – олово (рис. 5).

Линия  $rU_1$  отвечает моновариантному процессу  $L + \text{Ge} \leftrightarrow \text{GeP}$ , а вдоль кривой  $e_6U_1$  осуществляется процесс  $L \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{P}_3$ , также моновариантный. В точке  $U_1$  имеет место четырехфазное превращение  $L + \text{Ge} \leftrightarrow \text{GeP} + \text{Sn}_4\text{P}_3$ .

Треугольник, образуемый фигуративными точками олова, германия и фосфида олова  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ , также имеет точку четырехфазного превращения ( $E_1$ ), при температуре, вероятно, очень близкой к точке плавления олова:

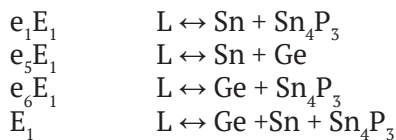


Таблица. Температуры начала первого эффекта для сплавов системы Ge–P–Sn

	Состав сплава	$T$ , K		Состав сплава	$T$ , K
№ 1	$\text{Ge}_{0.30}\text{P}_{0.30}\text{Sn}_{0.40}$	$800 \pm 1$	№ 4	$\text{Ge}_{0.17}\text{P}_{0.48}\text{Sn}_{0.35}$	$794 \pm 1$
№ 2	$\text{Ge}_{0.36}\text{P}_{0.36}\text{Sn}_{0.28}$	$795 \pm 1$	№ 5	$\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.49}\text{Sn}_{0.16}$	$795 \pm 1$
№ 3	$\text{Ge}_{0.41}\text{P}_{0.44}\text{Sn}_{0.15}$	$796 \pm 1$	№ 6	$\text{Ge}_{0.29}\text{P}_{0.53}\text{Sn}_{0.18}$	$789 \pm 1$



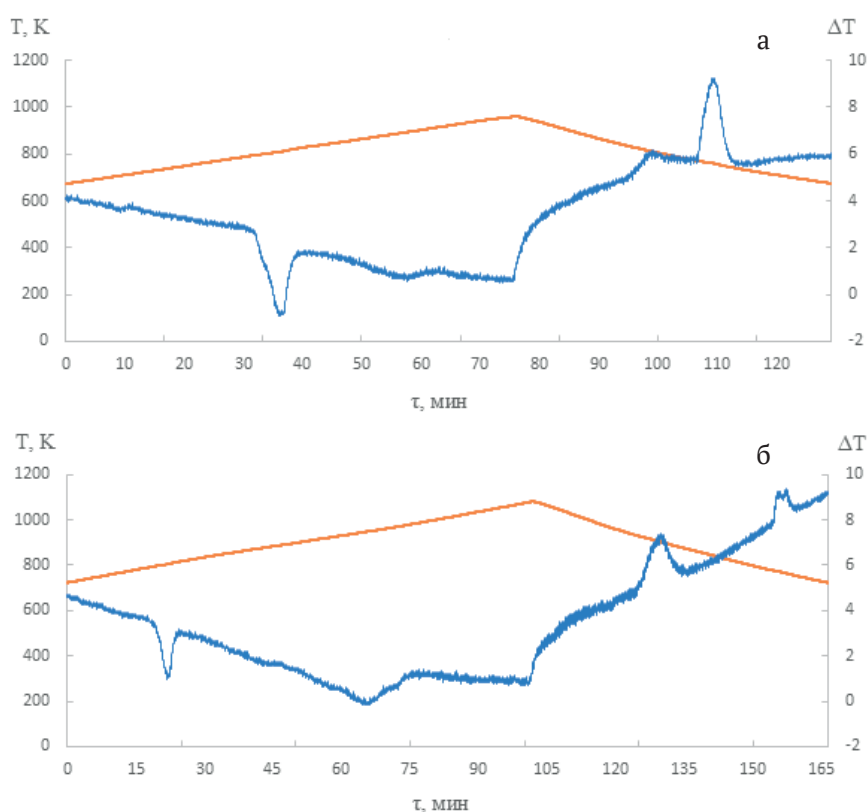


Рис. 4. Термограммы сплавов системы Ge–P–Sn: а –  $\text{Ge}_{0.41}\text{P}_{0.44}\text{Sn}_{0.15}$ ; б –  $\text{Ge}_{0.29}\text{P}_{0.53}\text{Sn}_{0.18}$

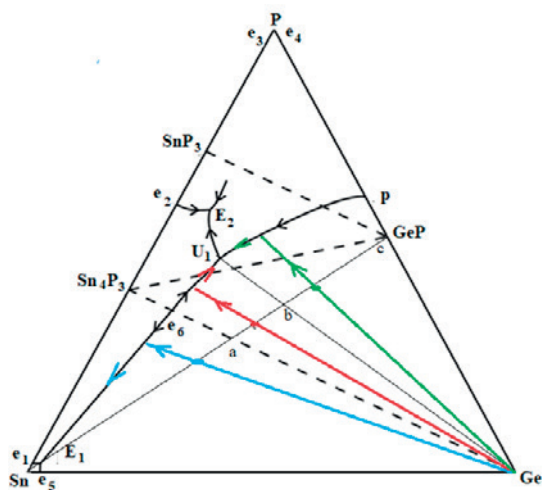
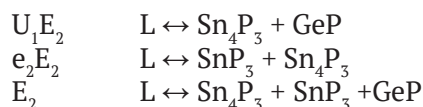


Рис. 5. Схема фазовых равновесий в системе Ge–P–Sn и пути кристаллизации сплавов сечения Sn–GeP

Необходимо отметить, что построенная в [21] по данным дифференциального термического анализа фазовая диаграмма сечения  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ –Ge представляет диаграмму эвтектического типа с координатами эвтектической точки  $e_6$  800 K, 15 мол. % Ge. Таким образом, в т.  $e_6$  процесс  $\text{L} \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn}_4\text{P}_3$  является невариантным, осуществляемым при постоянных температуре и составе расплава.

Поскольку термограмма образца  $\text{Ge}_{0.29}\text{Sn}_{0.18}\text{P}_{0.53}$  (№ 6), представленная на рис. 5в демонстрирует более низкую температуру, чем остальные сплавы, можно предположить, что кристаллизация этого сплава заканчивается в точке четырехфазного равновесия, которая находится внутри треугольника, образованного фигуративными точками твердых фаз:  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ,  $\text{SnP}_3$  и GeP. Соответственно этому происходят следующие процессы:



Безусловно, процессы, проходящие в области большого содержания фосфора и характеризующиеся большим давлением насыщенного пара, требуют дополнительных исследований. Тем не менее, на основе данных, представленных в настоящей работе, можно сделать общий вывод, что в тройной системе Ge–P–Sn реализуются невариантное перитектическое равновесие  $\text{L} + \text{Ge} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{GeP}$  и эвтектический процесс  $\text{L} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{GeP} + \text{SnP}_3$ .

Этой схеме не противоречит Т-х диаграмма политермического сечения Sn–GeP (рис. 6), построенная в настоящей работе. Исследование

этого разреза было интересно с практической точки зрения для объяснения возможности использования олова в качестве растворителя, а именно это было предложено авторами [10].

Для сплавов с содержанием олова более 40 мол. % на дифрактограммах фиксировали линии германия, олова и фосфида олова состава  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ . В качестве примера на рис. 7а представлены данные РФА для образца  $\text{Ge}_{0.20}\text{P}_{0.20}\text{Sn}_{0.60}$ . На термограммах образцов этого концентрационного интервала первый эндотермический эффект реализуется при температуре близкой к точке плавления олова (рис. 8а). Это подтверждает наличие четырехфазного равновесия  $\text{L} \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{P}_3$  (т.  $E_1$ ), причем поскольку двойные эвтектики в бинарных системах вырождены, то и точка тройной эвтектики  $E_1$  также существует в области очень больших концентраций олова.

При меньшем содержании олова в сплавах наряду с рефlekсами Ge и  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  появлялись линии GeP, что видно на представленном на рис. 7б спектре  $\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.35}\text{Sn}_{0.30}$ . Сплав, отвечающий пересечению исследуемого разреза с сечением  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ –Ge, был двухфазной смесью германия и фосфида олова, что подтверждает частично квазиби-

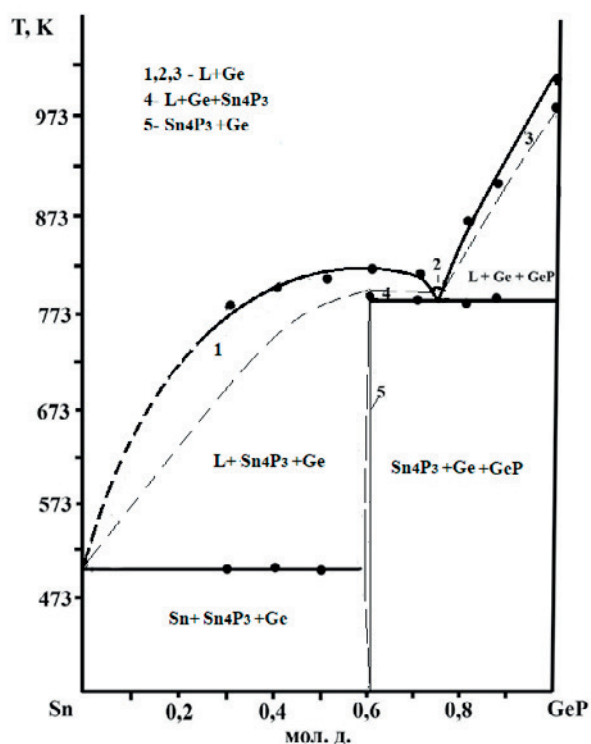


Рис. 6. Т-х диаграмма политермического сечения Sn–GeP

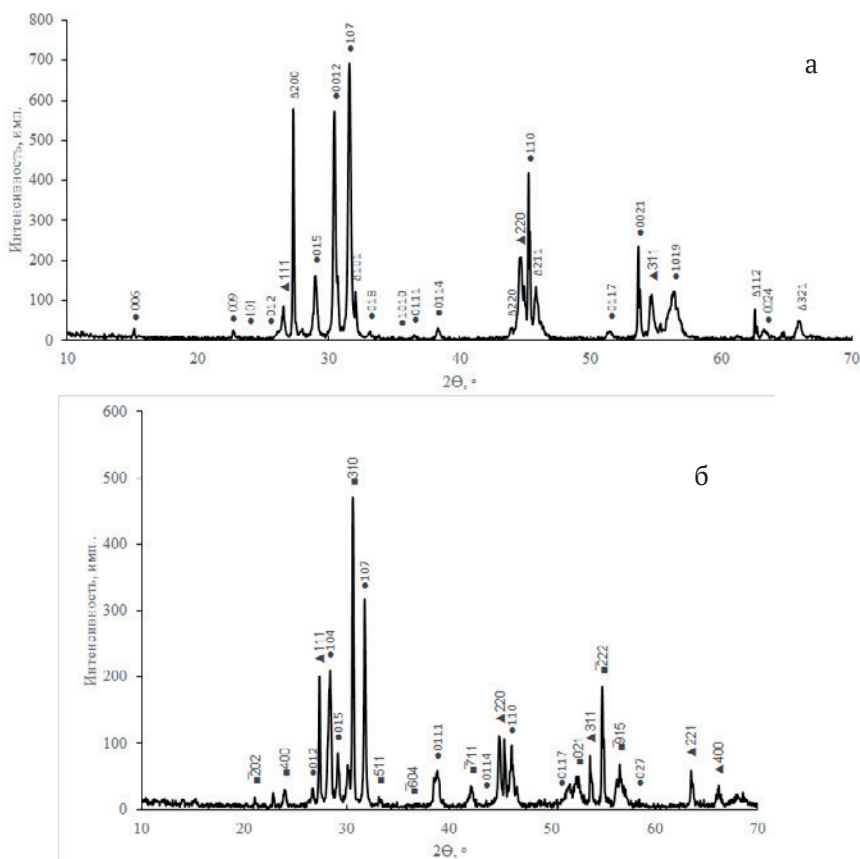


Рис. 7. Дифрактограммы образцов политермического сечения Sn–GeP: а –  $\text{Ge}_{0.2}\text{P}_{0.2}\text{Sn}_{0.6}$ ; б –  $\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.35}\text{Sn}_{0.3}$ . ▲ – Ge; ● –  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ; ■ – GeP; Δ – Sn

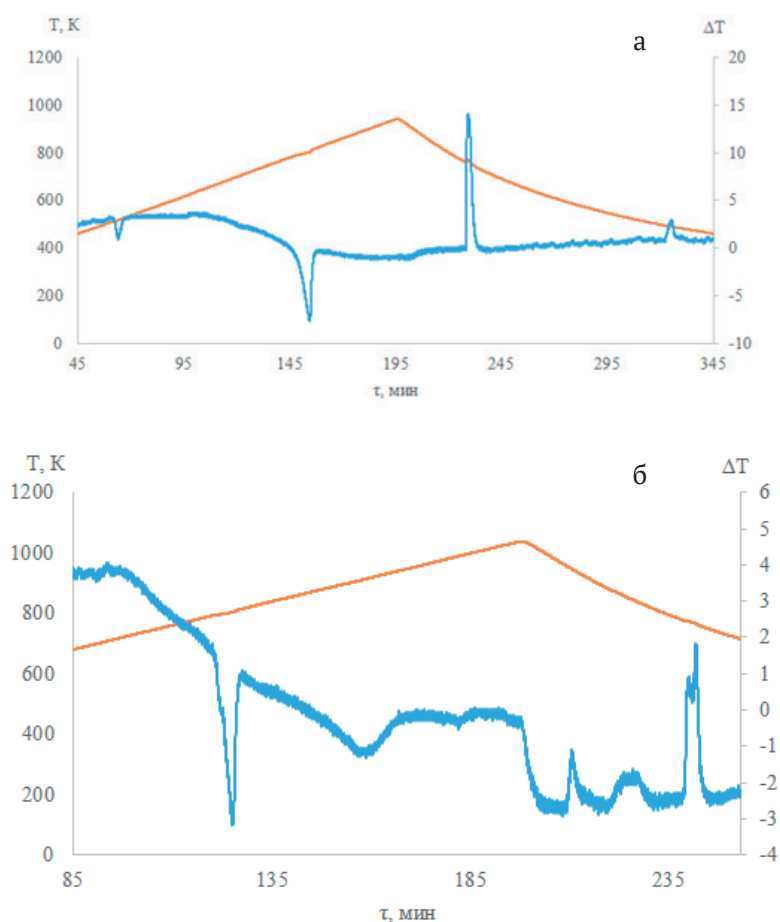


Рис. 8. Термограммы сплавов системы Ge–P–Sn: а –  $\text{Ge}_{0.20}\text{P}_{0.20}\text{Sn}_{0.60}$ ; б –  $\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.35}\text{Sn}_{0.30}$

нарный характер разреза  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ –Ge. Исследование методом дифференциального термического анализа сплавов с содержанием олова менее 40 мол. % показало, что самый низкий по температуре эндотермический эффект фиксируется при температуре 795 К. Пути кристаллизации сплавов этого концентрационного интервала показаны на рис. 5. При охлаждении образцов, состав которых лежит в интервале  $ab$ , после первичного выделения германия  $L \leftrightarrow \text{Ge}$  фигуративная точка расплава попадает на кривую моновариантного равновесия  $e_6U_1$ . Для сплавов с еще меньшим содержанием олова (отрезок  $bc$ ) после первичной кристаллизации следует вторичный процесс  $L + \text{Ge} \leftrightarrow \text{GeP}$  (линия моновариантного равновесия  $pU_1$ ). Однако далее в любом случае для всех сплавов следует четырехфазный процесс  $L + \text{Ge} \leftrightarrow \text{GeP} + \text{Sn}_4\text{P}_3$ , которому и отвечает температура 795 К. Это демонстрирует приведенная на рис. 8б термограмма сплава  $\text{Ge}_{0.35}\text{P}_{0.35}\text{Sn}_{0.30}$ .

#### 4. Заключение

На основании исследования методом рентгенофазового анализа ряда сплавов тройной системы Ge–P–Sn установлено, что фазовое субсолидусное разграничение диаграммы состояний осуществляют разрезы  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ –Ge,  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ –GeP,  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ –GeP и  $\text{SnP}_3$ –GeP. С учетом вида фазовых диаграмм двойных систем и установленного фазового разбиения диаграммы состояний тройной системы предложена схема фазовых равновесий в системе Ge–P–Sn, предполагающая существование неинвариантного перитектического равновесия  $L + \text{Ge} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{GeP}$  и эвтектических процессов  $L \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{P}_3$  и  $L \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{GeP} + \text{SnP}_3$ . Исследование сплавов методом ДТА позволило определить температуры этих процессов, равные 795 К, 504 К и 790 К соответственно. Построена Т-х диаграмма политермического сечения Sn–GeP, которая экспериментально подтверждает предложенную схему.



## Заявленный вклад авторов

Все авторы внесли равноценный вклад в подготовку публикации.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

## Список литературы

1. Гончаров Е. Г. *Полупроводниковые фосфиды и арсениды кремния и германия*. Воронеж: Изд-во ВГУ; 1989. 208 с.
2. Семенова Г. В., Гончаров Е. Г. *Твердые растворы с участием элементов пятой группы*. М.: Изд-во МФТИ; 2000. 160 с. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25882424>
3. Khan K., Tareen A. K., Khan Q. U., Iqbal M., Zhang H. and Guo Z. Novel synthesis, properties and applications of emerging group VA two-dimensional monoelemental materials (2D-Xenes). *Materials Chemistry Frontiers*. 2021;5: 6333–6391. <https://doi.org/10.1039/D1QM00629K>
4. Yu X., Liang W., Xing Ch., ... Zhang H. Emerging 2D pnictogens for catalytic applications: status and challenges. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020;8: 12887–12927. <https://doi.org/10.1039/D0TA04068A>
5. Tao W., Kong N., Ji X., ... Kim J. S. Emerging two-dimensional monoelemental materials (Xenes) for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*. 2019;48: 2891–2912. <https://doi.org/10.1039/C8CS00823J>
6. Carrasco J. A., Congost-Escoin P., Assebban M., Abellán G. Antimonene: a tuneable post-graphene material for advanced applications in optoelectronics, catalysis, energy and biomedicine. *Chemical Society Reviews*. 2023;52: 1288–1330. <https://doi.org/10.1039/D2CS00570K>
7. Pang J., Bachmatiuk A., Yin Y., ... Rummeli M. H. Applications of phosphorene and black phosphorus in energy conversion and storage devices. *Advanced Energy Materials*. 2018;8(8): 1702093. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702093>
8. Niu T. New properties with old materials: layered black phosphorous. *Nano Today*. 2017;12: 7–9. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.08.013>
9. Goswami A., Gawande M. B. Phosphorene: current status, challenges and opportunities. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2019;13(2): 296–309. <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1783-y>
10. Lee K., Synnestvedt S., Bellard M., Kovnir K. GeP and  $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)(\text{P}_{1-y}\text{Ge}_y)$  ( $x \sim 0.12, y \sim 0.05$ ): synthesis, structure, and properties of two-dimensional layered tetrel phosphides. *Journal of Solid State Chemistry*. 2015;224: 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.04.021>
11. Barreteau C., Michon B., Besnard C., Giannini E. High-pressure melt growth and transport properties of SiP, SiAs, GeP, and GeAs 2D layered semiconductors. *Journal of Crystal Growth*. 2016;443(1): 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.019>
12. Cheng A-Q., He Z., Zhao J., Zeng H., Chen R-Sh. Monolayered silicon and germanium monpnictide semiconductors: excellent stability, high absorbance, and strain engineering of electronic properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10(6): 5133–5139. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17560>
13. Zhou L., Guo Y., Zhao J. GeAs and SiAs monolayers: novel 2D semiconductors with suitable band structures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2018;95: 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.08.016>
14. Ramzan M. S., Bacic V., Jing Y., Kuc A. Electronic properties of a new family of layered materials from groups 14 and 15: first-principles simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019;123(41): 25470–25476. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07068>
15. Olesinski R. W., Abbaschian G. J. The Ge–Sn (Germanium–Tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1984;5(3): 265–271. <https://doi.org/10.1007/bf02868550>
16. Угай Я. А., Соколов Л. И., Гончаров Е. Г., Пшестанчик В. Р. *P–T-х диаграмма состояния системы Ge–P и термодинамика взаимодействия компонентов. Журнал неорганической химии*. 1978;23(7): 1907–1911. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29096578>
17. Olofsson O. X-ray investigation of the tin-phosphorus system. *Acta Chemica Scandinavica*. 1970;24: 1153–1162. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.24-1153>
18. Donohue P. C. The synthesis, structure and superconducting properties of new high-pressure forms of tin phosphide. *Inorganic Chemistry*. 1970;9(2): 335–348. <https://doi.org/10.1021/ic50084a032>
19. Katz G., Kohn Y. A., Broder Y. D. Crystallographic data for tin monophosphide. *Acta Crystallographica*. 1957;9: 607–609. <https://doi.org/10.1107/s0365110x57002170>
20. Vivian A. C. The tin-arsenic system. *Journal of the Institute of Metals*. 1920;23: 325–336.
21. Gullman J. The crystal structure of SnP. *Journal of Solid State Chemistry*. 1990;87: 202–207. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90083-a](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90083-a)
22. Сушкова Т. П., Кононова Е. Ю., Савинова Ю. А., Дорохина Е. С., Семенова Г. В. Промежуточные фазы в системе Sn – P. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014;16(2): 210–214. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=sitfep>
23. Ritcher A. Pressure dependence of the tin-phosphorus phase diagram. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2012;143(12): 1593–1602. <https://doi.org/10.1007/s00706-012-0861-y>
24. Проскурина Е. Ю., Семенова Г. В., Завражнов А. Ю., Косяков А. В. *P–T-х диаграмма системы Sn–P. Конденсированные среды и межфазные границы*. 2015;17(4): 498–509. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25946590>
25. Zavrazhnov A. Yu., Semenova G. V., Proskurina E. Yu., Sushkova T. P. Phase diagram of the Sn – P system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;134(1): 475–481. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7123-0>
26. Семенова Г. В., Леонтьева Т. А., Сушкова Т. П. Анализ фазовых равновесий в тройной системе Ge–P–Sn. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(2): 249–261. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/763>
27. Халдоияниди К. А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Ответ. ред. Ф. А. Кузнецов. Новосибирск: Изд-во ИНХ СО РАН; 2004. 382 с.

### Сведения об авторах

*Семенова Галина Владимировна*, д. х. н., профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3877-985X>  
semen157@chem.vsu.ru

*Сушкова Татьяна Павловна*, к. х. н., доцент, доцент кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1969-7082>  
sushtp@yandex.ru

*Голенцова Ангелина Николаевна*, инженер 1 категории кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0002-0824-8062>  
An.golentsovaa@mail.ru

*Поступила в редакцию 11.07.2024; одобрена после рецензирования 03.09.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.016+544.014+550.44+549.31+549.27+549.28

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12449>**Поведение основных элементов и примесей при направленной кристаллизации расплава Fe-Ni-Cu-S-(Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag, Au)**

Е. Ф. Синякова✉, К. А. Кох

*ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Пр-т Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090, Российская Федерация***Аннотация**

Система Cu-Fe-Ni-S является уникальной по количеству кристаллических фаз с разнообразным сочетанием свойств, что делает ее актуальной для поискового материаловедения. Фазы этой системы слагают типичные ассоциации массивных зональных сульфидных Cu-Ni руд, богатые медью зоны которых характеризуются высокими содержаниями благородных металлов. Поэтому эта система является одной из важнейших для геохимии сульфидов и для металлургии меди и никеля. Существует дефицит количественной информации о равновесных коэффициентах распределения макрокомпонентов и поведении примесей при кристаллизации твердых растворов в области диаграммы плавкости, отвечающей природным рудам или промежуточным продуктам металлургических производств. Поэтому целью работы является получение новых данных о фазовой диаграмме системы Cu-Fe-Ni-S и о формах выделения благородных металлов (Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag, Au) в процессе фракционной кристаллизации расплава, имитирующего зональные богатые медью руды платино-медно-никелевых сульфидных месторождений.

Проведена квазиравновесная направленная кристаллизация расплава состава (ат. %): Fe 29.20, Ni 5.85, Cu 17.60, S 47, Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag и Au по 0.05 каждого компонента. Полученный образец исследовали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, энерго-дисперсионной спектроскопии (СЭМ/ЭДС) и рентгенофазового анализа. Метод дифференциального термического анализа (ДТА) использован для определения температур ликвидуса вдоль пути кристаллизации.

Распределение макрокомпонентов по длине цилиндрического слитка показало, что он состоит из пяти первичных зон. Первичные фазы и фазовые ассоциации кристаллизовались из расплава в последовательности: mss / mss + iss / iss / iss + bnss / bnss + pnss, где mss – моносulfидный твердый раствор  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{S}_{1-y}$ , iss – промежуточный твердый раствор  $(\text{Cu,Fe})\text{S}_{1-x}$ , bnss – борнитовый твердый раствор  $\text{Cu}_{5+3x}\text{Fe}_{1-3x}\text{S}_{4+y}$ , pnss – пентландитовый твердый раствор  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{9+3y}\text{S}_8$ . Это свидетельствует о сложном строении диаграммы плавкости в изученной области. Определены температуры кристаллизации mss и iss. Установлен новый тип вторичной (фазовой) зональности, образовавшейся в результате субсолидных превращений первичных фаз, который может присутствовать в Cu-Ni сульфидных рудах. Определено, что примеси могут растворяться в основных сульфидных фазах, образовывать самостоятельные микрофазы в сульфидной матрице или присутствовать в виде твердых растворов в этих микрофазах. Выявлено, что главными концентраторами Pd являются pn и sug. Ir, Rh и Ru распределяются между mss и pn, а Ag предпочитает bnss. Большинство примесей благородных металлов образуют включения в виде самостоятельных микрофаз:  $\text{RuS}_2$ ,  $\text{Pt}_3\text{Fe}$ , сплава на основе золота  $\text{Au}^*$ , Pt-Fe-Au сплава,  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  самородного Ag. Результаты работы показали, что поведение макрокомпонентов можно описать с помощью коэффициентов распределения, а поведение микрокомпонентов строго не соответствует классической теории фракционной кристаллизации многокомпонентных расплавов с примесями.

**Ключевые слова:** система Cu-Fe-Ni-S, фазовые равновесия, благородные металлы, направленная кристаллизация, ДТА

**Источник финансирования:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН № 122041400237-8 и № 122041400031-2.

**Благодарности:** Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектроскопии (СЭМ ЭДС) были выполнены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

✉ Синякова Елена Федоровна, e-mail: [efsin@igm.nsc.ru](mailto:efsin@igm.nsc.ru)

© Синякова Е. Ф., Кох К. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



**Для цитирования:** Синякова Е. Ф., Кох К. А. Поведение основных элементов и примесей при направленной кристаллизации расплава Fe-Ni-Cu-S-(Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag, Au). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 755–771. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12449>

**For citation:** Sinyakova E. F., Kokh K. A. Behavior of major and minor elements during directional crystallization of Fe-Ni-Cu-S-(Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag, Au) melt. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 755–771. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12449>

## 1. Введение

Система Cu-Fe-Ni-S является уникальной по количеству кристаллических фаз с разнообразным сочетанием свойств, что делает ее привлекательной для поискового материаловедения. Кроме того, эта система является одной из важнейших для геохимии сульфидов и для металлургии меди и никеля [1–10]. Наиболее интересная с геохимической точки зрения область этой системы находится в окрестности моносulfида железа (Fe,Ni)S<sub>1+8</sub> (mss). Известна единственная работа по построению количественной модели фрагмента фазовой диаграммы системы Cu-Fe-Ni-S [3]. Авторы получили уравнения поверхностей ликвидуса и солидуса в богатой железом области кристаллизации mss при содержании S от 50 до 52.5 ат. %, а также аппроксимировали данные для коэффициентов распределения никеля, железа и меди при его кристаллизации из расплава. Очевидна необходимость расширения этой области и получения подобного описания для других твердых растворов, а также для областей многофазной кристаллизации.

До сих пор для многих фрагментов фазовой диаграммы этой системы и ее подсистем Cu-Fe-S и Fe-Ni-S характерно расхождение между результатами исследований разных авторов, причем эти различия относятся не только к количественным данным, но и к принципиальным особенностям строения фазовых диаграмм. К дискуссионным относятся проблемы расслаивания четверного расплава системы Cu-Fe-Ni-S [5, 6], механизмов образования промежуточного твердого раствора (Cu,Fe)S<sub>1-x</sub>, кубанита CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, пентландита (Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, халькопирита CuFeS<sub>2</sub> и границ областей их существования в координатах температура – состав [11–16]. Например, в работе [3] предполагают существование двух промежуточных твердых растворов – Cu<sub>1+x</sub>Fe<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>, iss, стабильного до 900–950 °C в бедных никелем составах и нового (Fe,Cu,Ni)S четверного твердого раствора между iss и mss, существующего при температуре ниже 850 °C. Имеется дефицит количественной информации о положениях конод (т. е. о равновесных коэффициентах распределения компонентов) при кристаллизации твердых растворов в широкой области вариации темпе-

ратуры и состава расплава в средней части диаграммы плавкости вблизи 50 ат. % S.

Эта система широко применяется для моделирования процессов образования магматогенных платиноносных медно-никелевых месторождений. Сплошные рудные тела этих месторождений характеризуются резко выраженной химической и минеральной зональностью. Зоны, бедные медью, обогащены Ir, Os, Ru и Rh, а зоны, богатые медью, обогащены Pd, Pt, Au, Ag и халькофильными элементами (Te, As, Bi, Sb и Sn) [5, 7, 17–22]. Зональность связывают с гипотезой о происхождении рудных тел в результате фракционной кристаллизации сульфидного расплава [5, 7, 17, 20, 21, 23–26]. Для экспериментального моделирования этого процесса мы проводим квазиравновесную направленную кристаллизацию расплавов, имитирующих природные сульфидные расплавы [27–30]. Перспективы использования направленной кристаллизации для исследования фазовых диаграмм сульфидных систем связаны, в первую очередь, с возможностями определять составы расплава и находящихся с ним в равновесии фаз в произвольный момент кристаллизации. Теоретический анализ и эксперименты по направленной кристаллизации сульфидного расплава показали возможности существования нескольких типов зональности, которые определяются составом исходного расплава и строением фазовой диаграммы системы Cu-Fe-Ni-S и ее ограняющих систем Cu-Fe-S и Fe-Ni-S [31]. Сложность анализа фракционной кристаллизации природных Cu-Ni сульфидных расплавов и недостаток информации для теоретического моделирования делает актуальными прямые экспериментальные исследования модельной системы Cu-Fe-Ni-S-(благородные металлы) в средней по сере области составов, отвечающей составам сульфидных медно-никелевых руд или промежуточным продуктам металлургических производств. Поэтому целью работы является получение новых данных о фазовой диаграмме системы Cu-Fe-Ni-S и о формах выделения благородных металлов в процессе фракционной кристаллизации расплава, имитирующего богатые медью зональные сульфидные платино-медно-никелевые руды.

## 2. Экспериментальная часть

Образец исходного состава (ат. %): Fe – 29.20, Ni – 5.85, Cu – 17.16, S – 47.00, Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Au, Ag по 0.05 каждого получен из чистых металлов (99.99 %) и аналитически чистой серы (99.99 %) нагреванием смеси элементов в вакуированной до остаточного давления  $1.5 \cdot 10^{-2}$  мм.рт.ст. кварцевой ампуле до 1000 °С. Ее выдерживали в течение суток при этой температуре, затем охлаждали на воздухе. Синтезированный образец массой около 11 г помещали в кварцевую ампулу с конусообразным дном, которую вакуировали до  $1.5 \cdot 10^{-2}$  мм.рт.ст. Кристаллизацию проводили методом Бриджмена–Стокбаргера в двухзонной печи с диафрагмой. Контейнер с образцом помещали в верхнюю зону печи, нагревали до расплавления образца и выдерживали в течение двух суток. Затем его опускали в холодную зону со скоростью  $2.25 \cdot 10^{-8}$  м/с. Такой режим обеспечивал квазиравновесные условия направленной кристаллизации. В этом случае полученные результаты можно отнести к фазовой диаграмме системы Cu–Fe–Ni–S. Температура в нижнем конце кварцевой ампулы в начале и в конце кристаллизации была 890 и 601 °С соответственно. После окончания кристаллизации ампулу охлаждали в выключенной печи.

Полученный слиток длиной около 120 мм и диаметром 8 мм разрезали перпендикулярно продольной оси на 25 шайб. Их взвесили и определили долю закристаллизовавшегося расплава  $g$ . Пятнадцать фрагментов использовали для приготовления и изучения аншлифов. В каждом фрагменте определили перечень фаз и их химический состав. Измерение среднего химического состава слитка, а также среднего состава включений, и локального состава фаз выполнено в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН с использованием энерго-дисперсионной спектроскопии (SEM-EDS) на микроскопе высокого разрешения MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding), оснащенный системами микроанализа INCA Energy 450+ X-Max 80 и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd). При анализе использовали K-серию (S, Fe, Cu, Ni) и L-серию (Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Au, Ag) рентгеновского излучения. В качестве эталонов использовали FeS<sub>2</sub> (на S), чистые Fe, Ni, Cu, Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Au, Ag. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе электронного пучка 1.5 нА, живом времени накопления спектров 30 с. При данных условиях анализа нижняя граница определяемых концентраций для Pt,

Au, Ir составляла 0.4–0.5 мас. %, а для остальных элементов – 0.1–0.2 мас. %. Погрешность определения основных компонентов не превышала 1–1.5 отн. %, а примесей – 2–5 отн. %. Для оценки среднего состава многофазных участков использовали суммарный спектр, получаемый сканированием участков площадью до 1.5 мм<sup>2</sup>. Для снижения нижней границы определяемых концентраций примерно в 2 раза время набора спектров увеличивали до 120 с. Средний состав смесей фаз был рассчитан по 3–5 анализам из различных участков каждого сечения вдоль слитка. Погрешность определения главных компонентов составляет 1–2 отн. %.

Состав расплава в произвольный момент кристаллизации был рассчитан по среднему химическому составу твердых фаз по уравнению материального баланса [32]:

$$c_i^L = \frac{c_{i0} - \int_0^g c_i^S dg}{1 - g}.$$

Здесь  $g$  – мольная доля закристаллизовавшегося расплава ( $g = 0$  отвечает расплавленному, а  $g = 1$  затвердевшему образцу),  $c_{i0}$  – концентрация  $i$ -го компонента в исходном слитке,  $c_i^S$  – средняя концентрация  $i$ -го компонента в слое слитка толщиной  $dg$ , примыкающем к фронту кристаллизации,  $c_i^L$  – средняя концентрация  $i$ -го компонента в расплаве.

Фазы были диагностированы методом порошковой рентгенографии на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-4 на CuK<sub>α</sub> излучении с графитовым монохроматором. Дифракционные картины были отсканированы в диапазоне  $2\theta$  от 8° до 90° с шагом 0.05°, время сканирования в точке – 4 с, щель 0.5 мм. Полученные дифрактограммы были расшифрованы с помощью базы данных ASTM. Расчёт параметров проводился по программе UnitCell. Съёмка образца из начальной зоны проводилась с внешним стандартом Si.

Для трех специально синтезированных образцов, состав которых расположен вдоль пути кристаллизации, выполнен дифференциальный термический анализ (ДТА). Для проведения ДТА образец массой ~ 50 мг помещали в термоаналитическую ячейку в виде вакуированной кварцевой ампулы с вогнутым дном, которую устанавливали на спай термпары. Температуры плавления образцов были определены методом безэталонного ДТА при нагревании со скоростью

10 град/мин. Термопару тестировали по температуре плавления золота (1063 °С). Погрешность регистрации температуры  $\pm 5$  °С.

В табл. 1 приведен список полученных в эксперименте фаз и их обозначения.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Поведение макрокомпонентов

На основе данных об изменении химического состава вещества по длине слитка (табл. 2) были построены кривые распределения компонентов до  $g 0.86$  (рис. 1). Там же изображена кривая изменения состава расплава при кристаллизации и приведены значения средних коэффициентов распределения компонентов между твердым слитком и расплавом. Усредненный химический состав вещества зон слитка и средние коэффициенты распределения макроком-

понентов скачкообразно изменяются при переходе из одной зоны в соседнюю. Эти данные свидетельствуют о том, что полученный слиток состоит из пяти первичных зон. Рис. 1 показывает упрощенную картину процесса, но она отчетливо демонстрирует общие закономерности кристаллизации зонального образца.

В зоне I ( $0 \leq g \leq 0.28$ ) средний химический состав слитка изменяется от  $\text{Fe}_{40.19}\text{Ni}_{6.16}\text{Cu}_{2.08}\text{S}_{50.86}\text{Ru}_{0.38}\text{Rh}_{0.15}\text{Ir}_{0.20}$  до  $\text{Fe}_{38.85}\text{Ni}_{7.76}\text{Cu}_{2.17}\text{S}_{51.07}\text{Ru}_{0.08}\text{Rh}_{0.01}\text{Ir}_{0.07}$ . Видно, что при кристаллизации Fe и Ni преимущественно переходят в твердый раствор ( $\kappa_{\text{Fe}} = 1.4\text{--}1.5$ ,  $\kappa_{\text{Ni}} = 1.0\text{--}1.4$ ), а Cu оттесняется в расплав ( $\kappa_{\text{Cu}} = 0.1$ ). Сера имеет слабо выраженную тенденцию концентрироваться в твердом слитке ( $\kappa_{\text{S}} = 1.1$ ).

В зоне II ( $0.28 \leq g \leq 0.40$ ) кристаллизуется слиток состава  $\text{Fe}_{36.7\text{--}34.5}\text{Ni}_{8.5\text{--}8.2}\text{Cu}_{4.4\text{--}7.8}\text{S}_{50.4\text{--}49.5}$ . Так как

**Таблица 1.** Фазы, полученные в настоящей работе в системе Cu-Fe-Ni-S-(Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag)

Фаза	Обозначение	Формула
<i>Первичные твердые растворы (тв. р-ры), кристаллизующиеся из расплава</i>		
Моносulfидный тв. р-р	mss	$(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{S}_{1+y}$
Промежуточный тв. р-р	iss	$(\text{Cu,Fe})\text{S}_{1-x}$
Борнитовый тв. р-р	bnss	$\text{Cu}_{5\pm x}\text{Fe}_{1\pm x}\text{S}_{4\pm y}$
Пентландитовый тв. р-р	pnss	$(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{S}_{9\pm y}$
<i>Вторичные фазы, образующиеся в результате субсолидусных превращений при охлаждении образца</i>		
Моносulfидный тв. р-р	mss'	$(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{S}_{1+y}$ (Ni от 6 до 10 ат.%)
Богатый никелем моносulfидный тв. р-р	Ni-mss	$(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{S}_{1+y}$ (Ni ~19 ат. %)
Низкотемпературный промежуточный тв.р-р. хейкокитового состава	iss'	$(\text{Cu,Fe})\text{S}_{1-x}$ (Fe > Cu) $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$
Низкотемпературный промежуточный тв.р-р. мойхукитового состава	iss'	$(\text{Cu,Fe})\text{S}_{1-x}$ (Fe = Cu) $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$
Пентландит	pn	$(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$ (ат. отн. Fe/Ni = 1)
Железистый пентландит	Fe-pn	$(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$ (ат. отн. Fe/Ni = 1.1-1.3)
Никелистый пентландит	Ni-pn	$(\text{Ni, Fe})_9\text{S}_8$ (ат. отн. Fe/Ni = 0.90-0.96)
Сугакиит	sug	$\text{Cu}(\text{Fe, Ni})_8\text{S}_8$ (Fe/Ni ~ 1-1.5), Cu до 7 ат.%)
Борнит	bnss'	$\text{Cu}_{5\pm x}\text{Fe}_{1\pm x}\text{S}_{4\pm y}$
Самородная медь	Cu	Cu
<i>Фазы благородных металлов</i>		
Лаурит	$\text{RuS}_2$	$\text{RuS}_2$
Изоферроплатина	$\text{Pt}_3\text{Fe}$	$\text{Pt}_3\text{Fe}$
Сплав на основе золота	Au*	Au от 52 до 69 ат.%, примеси Ag, Cu, Pd
Сплав системы Pt-Fe-Au	Pt-Fe-Au	Pt-Fe-Au
Самородное серебро	Ag	Ag
Купроиридсит	$\text{CuIr}_2\text{S}_4$	$(\text{Cu, Fe})(\text{Ir, Rh, Pt})_2\text{S}_4$



**Таблица 2.** Средние концентрации элементов в слитке и в расплаве

<i>g</i>	Средний состав твердой фазы, ат. %					Состав расплава, ат. %				
	Fe	Ni	Cu	S	Rh	Fe	Ni	Cu	S	Rh
<i>Зона I (0 ≤ g ≤ 0.28)</i>										
0.04	40.19	6.16	2.08	50.86	0.15	28.74	5.84	18.25	46.84	0.05
0.09	40.13	6.38	2.15	50.79	0.14	28.09	5.81	19.17	46.61	0.04
0.25	38.85	7.76	2.17	51.07	0.01	25.79	5.39	22.80	45.66	0.05
<i>Зона II (0.28 ≤ g ≤ 0.40)</i>										
0.28	36.71	8.5	4.35	50.45	<mdl	25.35	5.26	23.55	45.47	0.05
0.33	34.47	8.17	7.82	49.54	<mdl	24.56	5.01	24.90	45.12	0.05
<i>Зона III (0.40 ≤ g ≤ 0.68)</i>										
0.40	26.64	4.59	22.39	46.37	<mdl	24.34	5.06	25.17	44.98	0.06
0.49	25.87	4.98	23.02	46.13	<mdl	24.08	5.07	25.54	44.78	0.07
0.57	24.78	5.17	24.51	45.54	<mdl	23.94	5.05	25.74	44.64	0.08
<i>Зона IV (0.68 ≤ g ≤ 0.89)</i>										
0.68	19.56	4.27	33.05	43.05	0.07	25.55	5.34	23.05	45.21	0.11
0.79	19.37	4.34	33.07	43.12	0.10	28.61	5.83	18.07	46.22	0.17
0.86	19.04	4.46	33.24	43.07	0.10	33.82	6.57	9.77	47.91	0.26
<i>Зона V (0.89 ≤ g ≤ 1)</i>										
0.89	19.86	9.49	25.55	44.06	0.11	–				
0.92	20.07	9.66	24.29	44.67	0.12					
0.94	20.08	9.70	24.22	44.66	0.12					

**Примечание.** mdl – минимальный уровень определения элементов методом СЭМ/ЭДС.

В зоне I содержание Ru в слитке 0.08–0.38 ат. %, в расплаве 0.01–0.04 ат. %.

Ir в слитке 0.07–0.20 ат. %, в расплаве 0.03–0.04 ат. %, в зонах II–IV содержание этих элементов <mdl.

В зоне V содержание Au около 0.15 ат. %, Pt около 0.37 ат. %, Pd до 0.40 ат. %, Ag около 0.30 ат. %; в зонах I–IV содержание этих элементов <mdl.

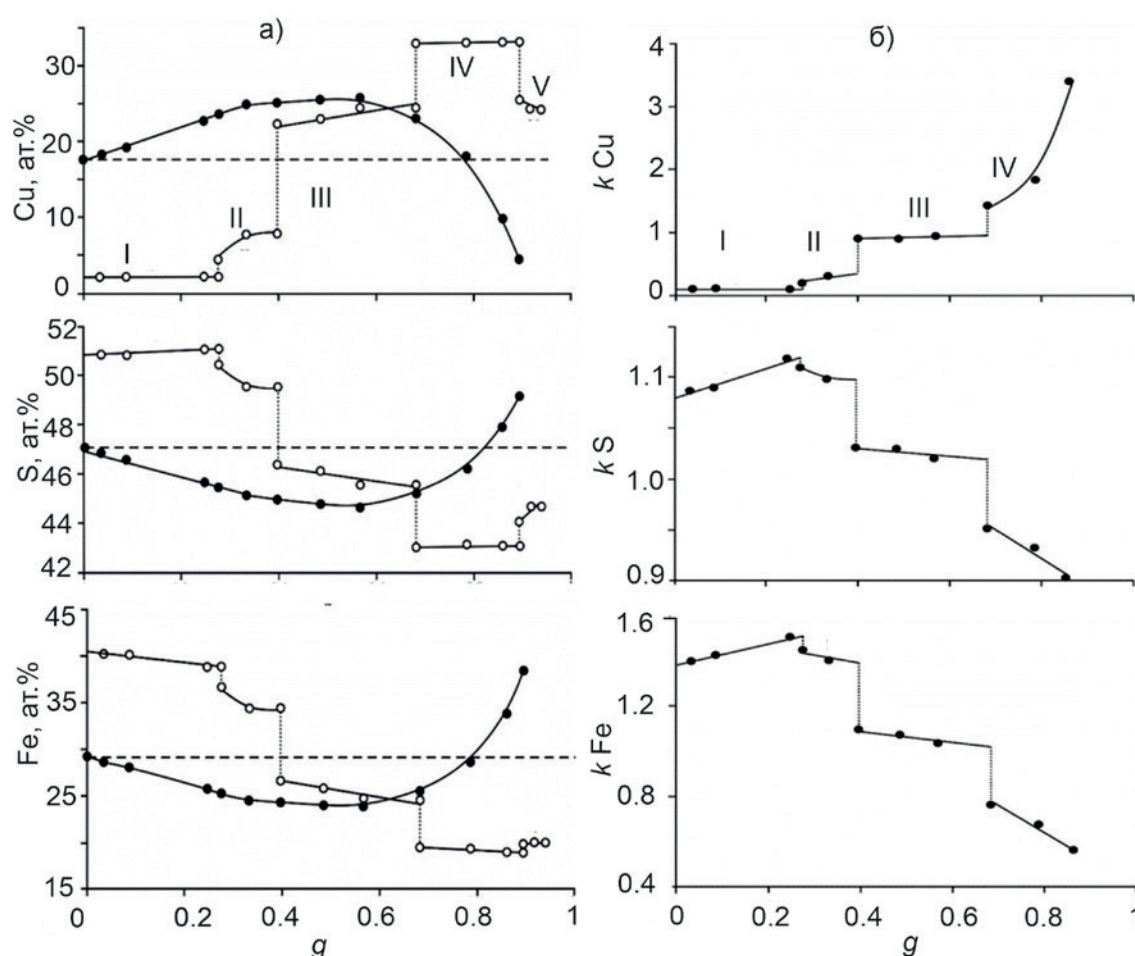
для Fe и Ni коэффициенты распределения  $k > 1$ , эти компоненты преимущественно переходят в твердую фазу. Медь при кристаллизации накапливается в расплаве ( $k_{Cu} = 0.2–0.3$ ). Коэффициент распределения серы  $k_S = 1.1$ .

В зоне III ( $0.40 \leq g \leq 0.68$ ) из расплава затвердевает слиток усредненного состава  $Fe_{26.6–24.8}Ni_{4.6–5.2}Cu_{22.4–24.5}S_{46.4–45.5}$ . Коэффициенты распределения компонентов между твердой фазой и сульфидным расплавом близки к 1, т. е. состав выделяющейся из расплава твердой фазы слабо изменяется. Так как  $k_{Fe} = 1.09–1.02$  и  $k_S = 1.03$ , она слабо обогащается этими компонентами, а  $k_{Cu} = 0.9$ , значит, сульфидный расплав незначительно обогащается Cu. Коэффициент распределения никеля ( $k_{Ni}$ ) меняется от 0.9 в начале этой зоны до 1 в ее конце.

В зоне IV ( $0.68 \leq g \leq 0.86$ ) из расплава выделяется слиток усредненного состава  $Fe_{19.31 \pm 0.25}Ni_{4.55 \pm 0.10}Cu_{33.11 \pm 0.12}S_{43.07 \pm 0.06}$ . При кристаллизации твердая фаза обогащается медью ( $k_{Cu} = 1.4–3.4$ ), а сульфидный расплав обогащается остальными компонентами ( $k_{Ni} = 0.7–0.8$ ,  $k_{Fe} = 0.6–0.8$ ,  $k_S \sim 0.9$ ).

Для зоны V ( $0.86 \leq g \leq 1$ ) на рис. 1 показан только усредненный состав слитка. Его скачкообразное изменение относительно зоны IV и отличие по микроструктуре и ассоциации вторичных фаз (рис. 2) позволяют сделать предположение о существовании новой зоны в конце слитка.

На рис. 2 показана схема направленно закристаллизованного образца и микроструктуры его поперечных сечений. Исследования аншлифов также показали, что слиток состоит из пяти зон. При переходе от одной зоны к другой наблюдается резкое изменение микроструктуры образцов. На микрофотографиях образцов можно выделить структурные элементы в виде крупных зерен и ламелей, состоящие из одной или нескольких фаз. Можно предположить, что многофазные образования возникли в результате распада зерен фаз, образовавшихся из расплава. Определение их среднего химического состава с учетом известных данных о высокотемпературных фазах в системе Cu-Fe-Ni-S и ограничивающих ее системах Cu-Fe-S и Fe-Ni-S позволило идентифицировать эти первичные фазы и реконструировать первичную фазовую зональ-



**Рис. 1.** Изменение средней концентрации Cu, S и Fe в сульфидном расплаве (закрытые кружки) и твердом слитке (открытые кружки) до  $g$  0.85 (а) и зависимость средних коэффициентов распределения этих компонентов между твердым слитком и расплавом от  $g$  (б). Штриховой горизонтальной линией показана концентрация компонента в исходном расплаве, штриховые вертикальные линии разделяют зоны

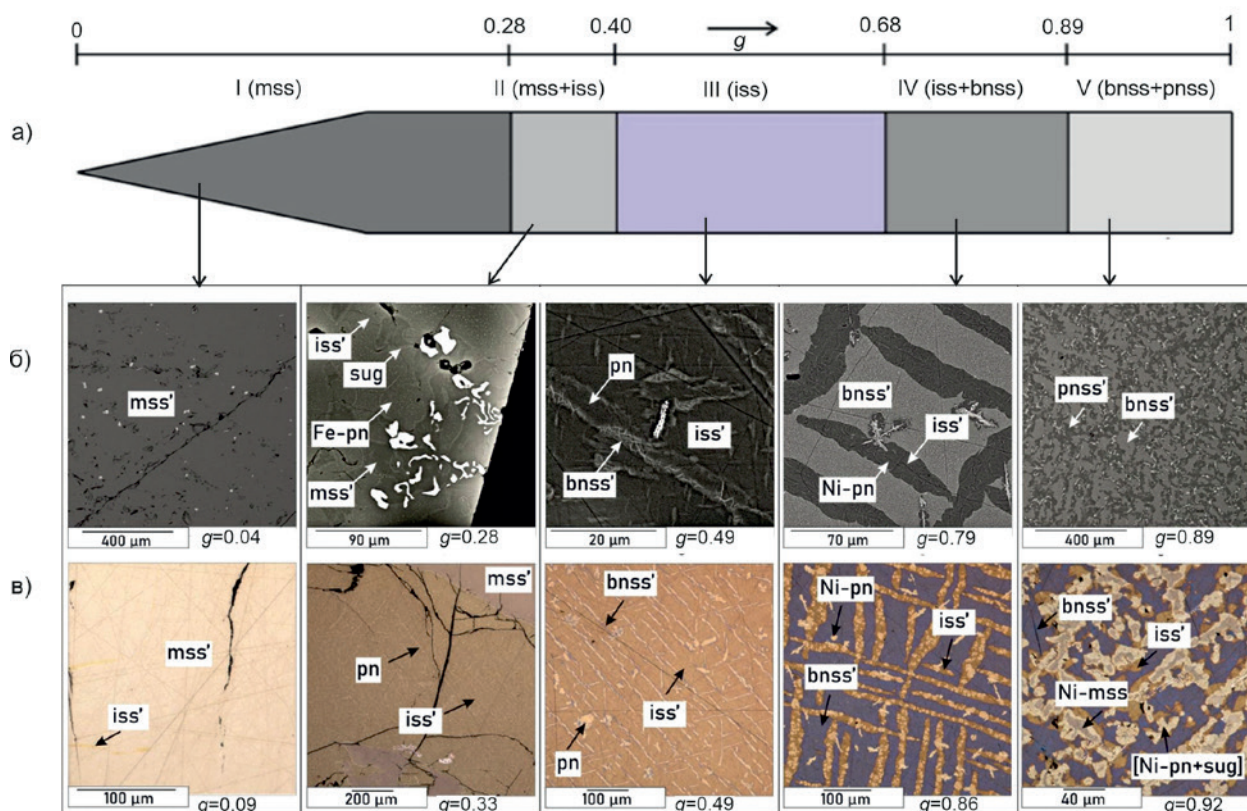
ность образца (табл. 3). Локальный анализ позволяет фиксировать фазовый состав образца, соответствующий области температур, в которой прекращаются фазовые реакции при охлаждении. Можно ожидать, что это температуры  $\sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$ . Результаты исследования фазового состава слитка относятся к  $\sim$  “изотермическим” сечениям фазовой диаграммы в этой области температур (табл. 4).

На первой стадии из расплава кристаллизуется богатый железом твердый раствор, содержащий около 2 ат. % Cu и 6–8 ат. % Ni, который принято называть моносulfидным (mss). В системе Fe–Ni–S существует широкая область mss между высокотемпературными  $\text{FeS}_{1+x}$  и  $\text{NiS}_{1+x}$  [1, 4]. Известно, что в нем может растворяться до 8 ат. % меди [33]. Начальный участок траектории изменения состава расплава лежит в области первичной кристаллизации этого твердого раствора. По данным ДТА температура ликви-

са в начале кристаллизации mss равна  $956^\circ\text{C}$ , а в точке окончания его кристаллизации –  $902^\circ\text{C}$ .

Микроструктура охлажденного до комнатной температуры образца состоит из матрицы низкотемпературного моносulfидного твердого раствора mss' и редких включений промежуточного твердого раствора iss' состава, близкого к хейкокиту ( $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ , hc) (табл. 4, рис. 2в,  $g = 0.09$ ). Установлено, что mss' имеет гексагональную элементарную ячейку с параметрами  $a = 6.8890 \pm 0.0070 \text{ \AA}$ ,  $c = 40.0995 \pm 0.0872 \text{ \AA}$ , объемом элементарной ячейки  $1648.0809 \pm 3.1008 \text{ \AA}^3$ . Выделение hc связано с уменьшением растворимости меди в mss при охлаждении образца до комнатной температуры.

При переходе от зоны I к зоне II образец скачкообразно обогащается медью и обедняется серой (рис. 1). На микрофотографиях (рис. 2б, в,  $g = 0.28, 0.33$ ) видны крупные включения в матрице mss', представляющие собой мелкодис-



**Рис. 2.** Схема направленно закристаллизованного образца, на которой показаны первичные зоны (I–V) (а) и характерная микроструктура вторичных фаз в отраженных электронах (б) и отраженном свете (в). Комментарии и обозначения фаз см. в тексте

персную структуру распада, средний состав которой  $\text{Fe}_{28.78 \pm 0.11} \text{Ni}_{4.44 \pm 0.11} \text{Cu}_{19.22 \pm 0.18} \text{S}_{47.58 \pm 0.39}$  соответствует промежуточному твердому раствору iss (табл. 3). Доля iss постепенно увеличивается вдоль зоны II. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что изменение состава образца связано, в основном, с появлением в нем iss. Известно, что Ni-содержащий промежуточный твердый раствор сосуществует с расплавом в системе Cu-Fe-Ni-S [29, 30]. Это дает основание предположить, что и в нашем эксперименте он образуется при кристаллизации из сульфидного расплава при температуре 902 °C двухфазной котектики (mss + iss). При дальнейшем охлаждении iss распался на несколько фаз, образовавших характерную структуру распада из богатого железом iss' (атомное отношение Fe/Cu ~ 1.5), богатого железом пентландита Fe-pn (атомное отношение Fe/Ni ~ 1.2) в виде зерен и каемок на границе mss' и iss' и сугакиита  $\text{Cu}(\text{Fe}, \text{Ni})_8\text{S}_8$ , sug (табл. 4, рис. 2б, в,  $g = 0.28, 0.33$ ). Отметим, что в матрице iss также присутствуют мелкодисперсные включения размером < 1 мкм, которые не удалось идентифицировать.

В зоне III средний химический состав образца  $\text{Fe}_{25.76 \pm 0.93} \text{Ni}_{4.1 \pm 0.30} \text{Cu}_{23.31 \pm 1.09} \text{S}_{46.01 \pm 0.43}$  отвечает промежуточному твердому раствору iss. Это означает, что траектория состава расплава с котектической поверхности переходит в поле первичной кристаллизации iss. Путь кристаллизации при таком переходе описан в работе [31]. Микроструктура зоны III состоит из iss' (hc), борнитового твердого раствора (bnss') и богатого железом пентландита (Fe-pn) (рис. 2б, в,  $g = 0.49$ , табл. 4).

Переход от зоны III к зоне IV приводит к скачкообразному увеличению содержания меди и уменьшению содержания железа и серы в образце (рис. 1). На микрофотографиях (рис. 2б, в,  $g = 0.79, 0.86$ ) видны крупные ламеллярные включения, представляющей собой мелкодисперсную структуру распада. Они имеют средний состав  $\text{Fe}_{27.6-28.4} \text{Ni}_{1.5-4.8} \text{Cu}_{20.8-23.9} \text{S}_{46.2-46.8}$ , т. е. их следует отнести к промежуточному твердому раствору (iss). Эти включения присутствуют в матрице борнитового твердого раствора  $\text{Fe}_{13.7} \text{Cu}_{45.4} \text{Ni}_{0.3} \text{S}_{40.6}$  (bnss) (табл. 3). Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что изменение состава образца связано, в основном, с появлением в нем



**Таблица 3.** Средний состав первичных фаз вдоль слитка и коэффициенты распределения компонентов между этими фазами и сульфидным расплавом

g	Фаза	Состав фаз, ат. %									k (твердая фаза/L)			
		Fe	Ni	Cu	S	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir	Fe	Ni	Cu	S
Зона I mss ( $0 \leq g \leq 0.28$ )														
0.04	mss	40.19	6.16	2.08	50.86	0.38	0.15	< mdl	< mdl	0.2	1.40	1.05	0.11	1.09
0.09	mss	40.13	6.38	2.15	50.79	0.28	0.14	< mdl	< mdl	0.13	1.43	1.10	0.11	1.09
0.25	mss	38.85	7.76	2.17	51.07	0.08	<0.01	< mdl	< mdl	0.07	1.51	1.44	0.10	1.12
Зона II mss + iss ( $0.28 \leq g \leq 0.40$ )														
0.28	mss	38.1	8.99	2.19	50.73	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.50	1.71	0.09	1.12
	iss	28.85	4.52	19.34	47.3	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.14	0.86	0.82	1.04
0.33	mss	37.61	9.51	1.98	50.90	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.53	1.90	0.08	1.13
	iss	28.7	4.36	19.09	47.85	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.17	0.87	0.77	1.06
Зона III iss ( $0.40 \leq g \leq 0.68$ )														
0.40	iss	26.64	4.59	22.39	46.37	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.09	0.91	0.89	1.03
0.49	iss	25.87	4.98	23.02	46.13	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.07	0.98	0.90	1.03
0.57	iss	24.78	5.17	24.51	45.54	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.02	1.02	0.95	1.02
Зона IV iss + bnss ( $0.68 \leq g \leq 0.89$ )														
0.68	iss	28.43	1.47	23.86	46.24	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	1.11	0.28	1.03	1.02
	bnss	13.72	0.27	45.37	40.63	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	0.54	0.05	1.97	0.90
0.79	iss	28.03	1.81	23.62	46.54	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	0.49	0.07	2.48	0.88
	bnss	14.02	0.42	44.75	40.82	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	0.98	0.31	1.31	1.01
0.86	iss	27.63	4.81	20.78	46.78	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	0.82	0.73	2.13	0.98
	bnss	13.78	0.22	45.71	40.29	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	0.41	0.03	4.68	0.84
Зона V bnss + pnss ( $0.89 \leq g \leq 1$ )														
0.89	bnss	13.99	0.30	44.13	41.25	< mdl	< mdl	< mdl	0.33	< mdl	–	–	–	–
	pnss	24.02	24.94	3.47	46.55	< mdl	0.24	0.78	< mdl	< mdl	–	–	–	–
0.92	bnss	14.04	0.23	44.36	41.21	< mdl	< mdl	< mdl	0.16	< mdl	–	–	–	–
	pnss	24.25	23.69	2.79	47.79	< mdl	0.58	0.53	< mdl	0.36	–	–	–	–
0.94	bnss	13.96	0.41	43.18	41.63	< mdl	< mdl	< mdl	0.82	< mdl	–	–	–	–
	pnss	23.28	25.67	2.36	46.92	< mdl	0.45	1.06	< mdl	0.27	–	–	–	–

**Примечание.** mdl – минимальный уровень определения элементов методом СЭМ/ЭДС. В зоне I коэффициенты распределения (mss/L):

$k_{Ru} = 10.48, 12.56$  и  $6.92$ ,  $k_{Ir} = 4.57, 3.35, 1.96$  при  $g = 0.04, 0.09$  и  $0.25$ , соответственно;  $k_{Rh} = 3.27$  и  $3.46$  при  $g = 0.04$  и  $0.09$ , соответственно.

**Таблица 4.** Состав вторичных фаз в зонах вдоль слитка

g	Фаза	Сумма, мас. %	Состав, ат. %								
			Fe	Ni	Cu	S	Ru	Rh	Pd	Ag	Ir
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Зона I (<math>0 \leq g \leq 0.28</math>) mss' + iss' (hc)</i>											
0.04	mss'	99.45	40.19	6.16	2.08	50.86	0.38	0.15	< mdl	< mdl	0.20
	iss' (hc)	98.45	28.80	0.87	20.11	50.23	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
0.09	mss'	99.67	40.13	6.38	2.15	50.79	0.28	0.14	< mdl	< mdl	0.13
	iss' (hc)	99.16	30.00	1.85	20.01	48.14	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
0.25	mss'	99.93	38.85	7.76	2.17	51.07	0.08	0.01	< mdl	< mdl	0.07
	iss' (hc)										
<i>Зона II (<math>0.28 \leq g \leq 0.40</math>) mss' + iss' (hc) + Fe-pn + sug</i>											
0.28	mss'	101.04	37.3	10.08	2.07	50.46	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	iss' (hc)	100.76	30.30	1.26	19.69	48.76	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Fe-pn	100.81	28.55	22.73	1.57	47.01	< mdl	< mdl	0.15	< mdl	< mdl
	sug	101.08	28.35	19.27	4.84	47.39	< mdl	< mdl	0.14	< mdl	< mdl

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0.33	mss'	99.06	37.81	9.60	2.33	50.25	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	iss' (hc)	98.89	28.57	0.84	23.26	47.33	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Fe-pn	99.08	26.05	25.18	1.44	46.89	< mdl	< mdl	0.44	< mdl	< mdl
	sug	Не определяли									
0.40	mss'	98.52	36.47	10.22	3.64	49.50	< mdl	0.15	< mdl	< mdl	< mdl
	iss' (hc)	98.01	27.76	1.82	23.82	46.59	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Fe-pn	97.77	27.40	22.87	2.37	47.0	< mdl	< mdl	0.36	< mdl	< mdl
	sug	98.47	26.75	19.28	7.44	46.28	< mdl	< mdl	0.13	< mdl	< mdl
Зона III (0.40 ≤ g ≤ 0.69) iss' (hc) + pn + bnss'											
0.48	iss' (hc)	99.08	27.54	0.79	25.21	46.46	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	pn	99.07	25.24	25.88	1.74	46.81	< mdl	< mdl	0.33	< mdl	< mdl
	bnss'	101.97	15.59	0.4	43.26	40.75	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
0.57	iss' (hc)	98.95	27.17	3.11	23.41	46.31	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	pn	Не определяли									
	bnss'	101.26	13.75	0.30	45.95	40.00	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
Зона IV (0.68 ≤ g ≤ 0.89) iss' (hc) + Ni-pn + bnss' + Cu											
0.68	iss' (hc)	99.36	27.86	0.83	24.71	46.61	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Ni-pn	99.95	25.2	25.68	1.78	46.88	< mdl	< mdl	0.46	< mdl	< mdl
	bnss'	100.22	13.72	0.27	45.37	40.63	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Cu	97.75	1.06	0.28	98.34	0.32	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
0.79	iss' (hc)	98.67	28.17	1.21	23.78	46.84	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Ni-pn	100.27	24.78	25.82	1.88	47.06	< mdl	< mdl	0.45	< mdl	< mdl
	bnss'	100.67	14.02	0.42	44.75	40.82	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Cu	99.18	2.34	0.39	96.91	0.36	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
0.86	iss' (hc)	100.98	28.82	1.34	21.72	48.12	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Ni-pn	101.18	24.71	26.29	1.84	46.69	< mdl	< mdl	0.47	< mdl	< mdl
	bnss'	100.79	13.78	0.22	45.71	40.29	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Cu	Не определяли									
Зона V (0.89 ≤ g ≤ 1) iss' (mh) + Ni-pn + sug + Ni-mss + bnss'											
0.89	iss' (mh)	101.12	26.33	0.9	25.75	47.03	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Ni-pn	102.07	23.02	25.84	2.78	46.57	< mdl	0.22	1.56	< mdl	< mdl
	sug	101.47	24.49	22.75	4.76	47.09	< mdl	0.14	0.77	< mdl	< mdl
	Ni-mss	101.57	28.26	18.35	1.79	50.03	< mdl	0.71	< mdl	< mdl	0.58
	bnss'	101.82	13.57	0.28	44.68	40.89	< mdl	< mdl	< mdl	0.59	< mdl
0.92	iss' (mh)	98.12	25.14	1.02	26.40	47.44	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl
	Ni-pn	100.08	23.33	25.77	1.93	46.97	< mdl	< mdl	2.0	< mdl	< mdl
	sug	100.3	25.43	20.15	5.06	48.68	< mdl	0.36	< mdl	< mdl	0.32
	Ni-mss	99.73	27.40	18.64	1.81	50.82	< mdl	0.75	< mdl	< mdl	0.57
	bnss'	100.44	14.04	0.23	44.36	41.21	< mdl	< mdl	< mdl	0.16	< mdl
0.94	iss' (mh)	Не определяли									
	Ni-pn	103.93	23.28	25.67	2.36	46.92	< mdl	0.45	1.06	< mdl	0.27
	sug	103.23	24.93	21.33	4.54	48.16	< mdl	0.48	0.19	< mdl	0.38
	Ni-mss	Не определяли									
	bnss'	102.60	13.67	0.32	44.6	41.13	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl	< mdl

**Примечание.** Содержание Au и Pt во всех фазах < mdl. mss' – низкотемпературный моносulfидный твердый раствор (Ni 6–10 ат.%), Ni-mss – никелистый моносulfидный твердый раствор (Ni ~ 19 ат.%), iss' – низкотемпературный промежуточный твердый раствор, bnss' – низкотемпературный борнитовый твердый раствор, Fe-pn – пентландит, в котором Fe/Ni = 1.1–1.3, pn – пентландит с отношением Fe/Ni = 1, Ni-pn – пентландит с Fe/Ni = 0.90–0.96, sug – сугакиит Cu(Fe,Ni)8S8, Cu – самородная медь.

bnss. В работах [34, 35] показано, что в средней части фазовой диаграммы системы Cu-Fe-S поверхность ликвидуса состоит из полей первичной кристаллизации пирротинового твердого раствора (poss), дигенит-борнитового твердого раствора  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (bnss) и промежуточного твердого раствора  $\text{CuFeS}_2-\text{Cu}_3\text{Fe}_4\text{S}_6$  (iss). На поверхности ликвидуса присутствуют тройная эвтектика  $\text{poss} + \text{bnss} + \text{iss}$ , а также квазибинарные эвтектики ( $\text{poss} + \text{bnss}$ ), ( $\text{poss} + \text{iss}$ ) и ( $\text{iss} + \text{bnss}$ ). Известно также, что bnss сосуществует с расплавом в системе Cu-Fe-Ni-S [28]. Таким образом, в нашем эксперименте траектория расплава также может отвечать кристаллизации котектики ( $\text{iss} + \text{bnss}$ ). Мы установили, что iss распадается при охлаждении с образованием низкотемпературного iss' состава  $\text{Fe}_{27.6-28.2}\text{Ni}_{1.21-4.8}\text{Cu}_{20.8-24.7}\text{S}_{46.6-46.8}$ , Ni-рп с атомным отношением  $\text{Fe}/\text{Ni} = 0.96-1$ , а bnss распадается на низкотемпературный bnss' и самородную медь (рис. 2б, в,  $g = 0.79, 0.86$ , табл. 4).

Точный набор первичных фаз, выделившихся из расплава в зоне V, определить трудно из-за ее сложного строения. Распад осложнен образованием сростаний сульфидных минералов с примесными фазами, количество которых составляет заметную долю этого участка образца (рис. 2б, в,  $g = 0.89, 0.92$ ). Возможно, при переходе из зоны IV в зону V траектория состава расплава попадает в область кристаллизации бивариантной котектики pnss ( $\text{Fe}_{23.3-24.2}\text{Ni}_{23.4-25.7}\text{Cu}_{2.4-3.5}\text{S}_{46.6-47.8}$ ) + bnss ( $\text{Fe}_{14.0}\text{Ni}_{0.2-0.4}\text{Cu}_{43.2-44.4}\text{S}_{41.2-41.6}$ ) (табл. 3, рис. 2б,  $g = 0.89, 0.92$ ). Отметим, что бивариантная котектика (bnss + pnss) была ранее получена нами в [28]. В зоне V присутствуют следующие низкотемпературные фазы: iss' мойхукитового состава состава (mh), Ni-рп, Ni-mss, sug и bnss' (табл. 4, рис. 2в,  $g = 0.92$ ) и, возможно, другие не идентифицированные фазы основных сульфидов.

### 3.2. Поведение микрокомпонентов

В процессе направленной кристаллизации сульфидного расплава примеси могут переходить в твердый слиток либо в виде твердых растворов в основных фазах, либо образовывать включения в виде самостоятельных фаз (например, [16, 28]). Рассмотрим поведение микропримесей благородных металлов в эксперименте.

#### 3.2.1. Твердые растворы в сульфидах

*Твердые растворы микропримесей в первичных сульфидных твердых растворах.* Приведенные в табл. 3 результаты по составу mss в зоне I показывают, что Ir, Ru и Rh концентрируются в этой фазе в начальный момент кристаллиза-

ции расплава. Их коэффициенты распределения  $mss/L > 1$ , что согласуется с данными [6, 22, 36–38]. Содержание Pt, Pd, Ag и Au в mss меньше минимального уровня их обнаружения методом СЭМ/ЭДС. Однако их содержание, измеренное прецизионным методом лазерной абляции, позволило рассчитать коэффициенты распределения  $mss/L$ :  $k_{\text{Pt}} 0.02-0.2$ ,  $k_{\text{Pd}} < 0.03-0.2$ ,  $k_{\text{Au}} 0.01-0.09$  [6, 14, 36–39]. Согласно данным [22] значения  $k_{\text{Pd}}$ ,  $k_{\text{Pt}}$ ,  $k_{\text{Au}}$ ,  $k_{\text{Ag}}$  находятся в пределах от  $\sim 0.1$  до  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ , т. е. эти элементы в основном должны оттесняться в расплав.

Содержание благородных металлов в первичных mss, iss и bnss в зонах II–IV ниже предела их обнаружения методом СЭМ/ЭДС (табл. 3). Поэтому эти стадии кристаллизации сопровождаются более интенсивным накоплением примесей в расплаве. Согласно [22], коэффициенты распределения Pt, Pd, Ag и Au имеют низкие значения, что приводит к обогащению этими элементами сульфидной жидкости. Pt и Au не обнаружены в iss [14, 40], Rh растворяется в богатом серой iss [41], а Pd (до 0.4 ат. %) может входить в iss с Cu > Fe и в богатый Ni iss (до 1 ат. %) [14]. Данные по направленной кристаллизации сульфидных расплавов показали, что 0.13–0.15 ат. % Au может растворяться в iss с Cu > Fe [42]. Борнитовый твердый раствор, ассоциирующий с богатым Ni iss, может растворять 0.1 ат. % Pd [14].

Измерение усредненного состава слитка в зоне V показало, что в нем кристаллизуется котектика bnss + pnss. Согласно данным табл. 3, Pd и Rh концентрируются в pnss (0.8 и 0.2 ат. % соответственно), а Ag переходит в bnss (0.3 ат. %), что находится в соответствии с результатами, полученными ранее в [28].

*Твердые растворы микропримесей во вторичных сульфидных твердых растворах.* В зоне I в низкотемпературном mss' может быть растворено до 0.15 ат. % Rh (табл. 4). В зоне II содержание примесей всех благородных металлов в mss' меньше аналитической погрешности. При охлаждении iss распадается на смесь iss', Fe-рп и sug. Примесь Pd распределяется между Fe-рп и sug. Очевидно, что Pd первоначально присутствовал в iss, который образовался при кристаллизации расплава в этой зоне. В зоне III до 0.3 ат. % Pd может быть растворено в рп с атомным отношением  $\text{Ni} / \text{Fe} = 1$ . Основным концентратом Pd в зоне IV является Ni-рп. В зоне V Pd и Rh распределены между Ni-рп и sug. Кроме того, Rh может присутствовать в Ni-mss.



### 3.2.2. Микрофазы примесных элементов

В образце установлены фазы, синтетические аналоги следующих минералов: лаурита  $\text{RuS}_2$ , изоферроплатины  $\text{Pt}_{3-x}\text{Fe}$ , купроиридсита  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ , а также сплав на основе самородного золота –  $\text{Au}^*$ , самородное серебро – Ag, твердый раствор состава Pt-Fe-Au.

**$\text{RuS}_2$ .** В самом начале процесса кристаллизации ( $g \sim 0.04$ ) наблюдается массовое выделение лаурита  $\text{RuS}_2$  (рис. 3а). Лаурит присутствует в матрице mss' в виде одиночных ограниченных кристаллов размером около  $15 \text{ мкм}^2$  и пластинок размером около  $3 \times 30 \text{ мкм}$ , либо их фрагментов (рис. 3а–в). Он может содержать следующие примеси (ат. %): 0.9–4.7 Ir, около 0.5 Rh, 0.4 Pd, 0.2 Ag, до 1.7 Fe и 0.4 Ni (табл. 5). Отметим неоднородность химического состава кристаллов лаурита, центральная зона которых богаче рутением, а краевая зона легирована иридием, что согласуется с данными [43].

Рутений, оставшийся в расплаве, выделяется в зонах IV и V в виде крупных редких одиночных кристаллов  $\text{RuS}_2$  размером до  $130 \text{ мкм}^2$  (рис. 3н, к, л) и в сростаниях с купроиридситом  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  (рис. 3л, н). Примесь Ir в лаурите варьирует от ~5 до ~8 ат. %, кроме того,  $\text{RuS}_2$  может содержать Rh, Pd, Ag, Ni, Fe и Cu (до 0.5–1 ат. %).

**$\text{CuIr}_2\text{S}_4$ .** Иридий образует собственную фазу, сходную по составу с природным минералом группы тиошпинелей – купроиридситом  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ .  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  присутствует в зонах IV и V в виде изолированных включений неправильной формы размером около  $20 \text{ мкм}^2$  и в сростаниях с  $\text{RuS}_2$  размером до  $150 \text{ мкм}^2$  (рис. 3к, л, н). Купроиридсит содержит до 2 ат. % примесей Pt и Rh, около 5 ат. % Fe и ~4 ат. % Ni (табл. 5).

**$\text{Pt}_3\text{Fe}$ .** Платина образует фазу, аналогичную минералу изоферроплатине  $\text{Pt}_3\text{Fe}$ . Она зафиксирована в матрице mss' в зонах I и II в виде дендритоподобных структур из включений размером от  $\leq 1 \text{ мкм}$  до около  $7 \times 15 \text{ мкм}$  (рис. 3г, зона I; рис. 3д, зона II). Изоферроплатина содержит около 1 ат. % Au, около 3 ат. % Cu и Ni (табл. 5).

Для анализа сплава на основе золота  $\text{Au}^*$ , твердого раствора состава Pt-Fe-Au и самородного Ag выбирались самые крупные включения, однако обычно они имеют размер, меньший величины зоны генерации рентгеновского излучения, т. е. примерно до  $1 \text{ мкм}$ . Поэтому происходит заражение результатов анализа состава этих фаз компонентами фазы хозяина.

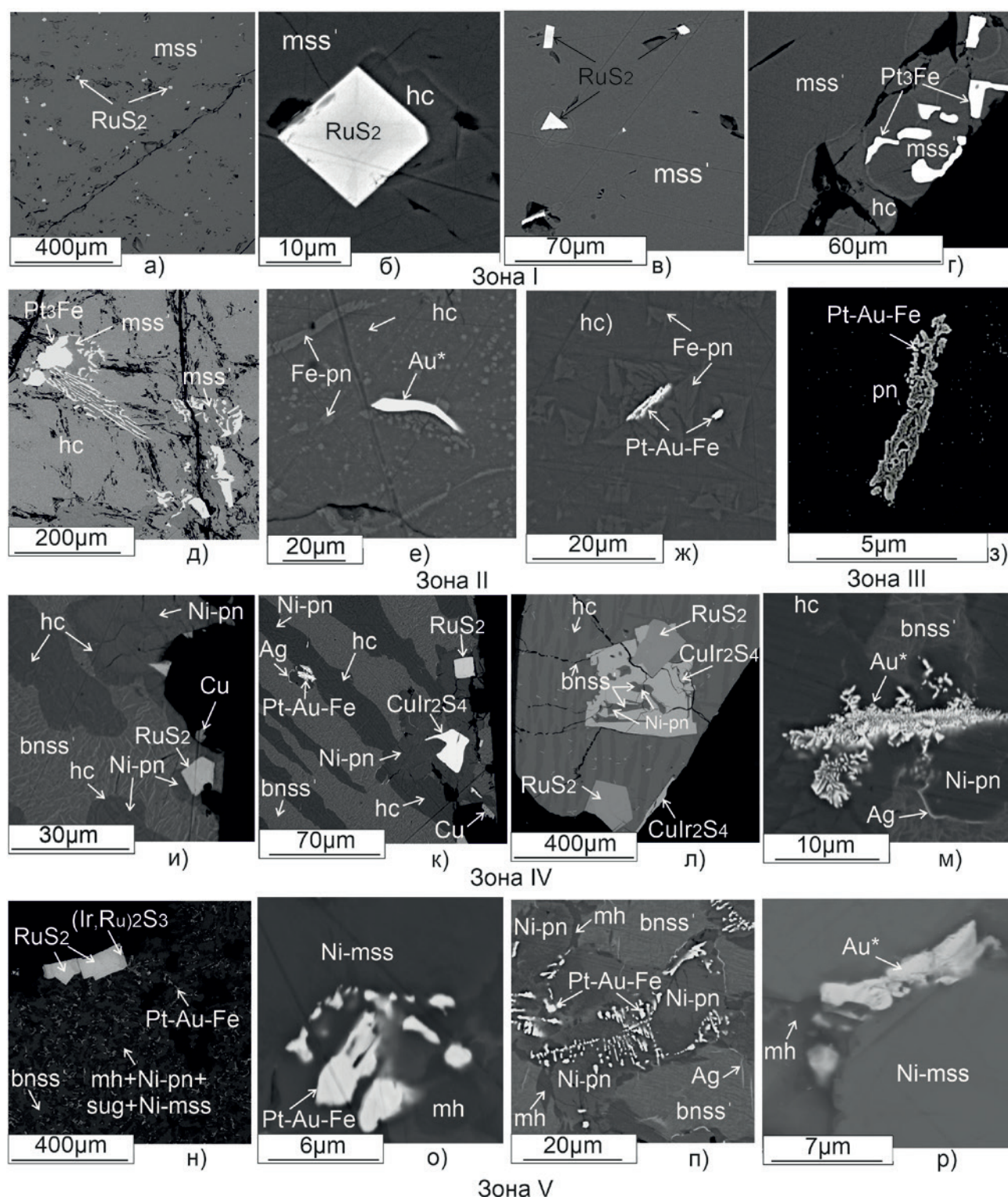
**$\text{Au}^*$ .** Золото образует самостоятельную фазу, содержащую (ат. %): от ~53 до ~69 Au и примеси

Pd (до 10 ат. %), Ag (до 6 ат. %) и Pt (до 1.5 ат. %) (табл. 5). Эти примеси образуют с Au твердые растворы, что согласуется со строением диаграмм плавкости бинарных Au-Ag, Au-Cu, Au-Pd и трехкомпонентных систем Au-Ag-Cu и Au-Ag-Pd [44, 45]. Включения  $\text{Au}^*$  локализованы в зоне II в матрице iss' и в зоне V на межфазных границах mh / Ni-pn в виде продолговатых включений шириной около 1 и длиной 10 – 30 мкм (рис. 3е, 3р).

**Pt-Fe-Au твердые растворы.** Pt-Fe-Au микрофаза установлена в зонах II – V. В зонах II и III происходит сильное заражение результатов анализа состава этого твердого раствора компонентами пентландитовой матрицы. В зонах IV и V ее состав меняется в пределах (ат. %): Pt от 43.2 до 49.0, Fe от 21.7 до 23.7, Au от 7.4 до 14.9 (табл. 5). Эта фаза присутствует в виде изолированных включений или в виде колоний из включений максимального размера до 5 мкм длиной и до 1–2 мкм шириной в матрице Fe-pn в зоне II (рис. 3ж), pn в зоне III (рис. 3з), Ni-pn в зоне IV (рис. 3к, м) и Ni-mss в зоне V (рис. 3н, о, п). Высокое содержание Pt, Fe и Au и характер распада, аналогичный распаду в подобных включениях в работе [28], позволяет нам отнести обнаруженные включения к Pt-Fe-Au твердому раствору. Авторами [28] было установлено, что включения подобного твердого раствора в случае охлаждения распадаются на смесь  $\text{Pt}_{3-x}\text{Fe}$  и сплава на основе  $\text{Au}^*$ .

**Ag.** Самородное Ag выделяется в виде кайм шириной менее 1 мкм вокруг зерен bnss' и Ni-pn в IV и V зонах образца. Там же наблюдаются вытянутые включения Ag в матрице bnss' (рис. 3к, м, п) (табл. 5).

Как видно из описанных выше экспериментальных результатов, примесные элементы могут присутствовать в виде твердых растворов в первичных и вторичных основных фазах системы Fe-Ni-Cu-S, в виде самостоятельных фаз, закристаллизовавшихся из расплава, в виде фаз, образовавшихся в результате частичного распада сульфидных твердых растворов при их охлаждении, а также в виде примесей, растворенных в других микрофазах. Примеси благородных металлов, растворимые в основных фазах этой системы, распределяются при кристаллизации в соответствии с классической теорией, аналогично макрокомпонентам. Так, Ir и Ru хорошо растворяются в матрице высокотемпературного mss, а при охлаждении переходят в низкотемпературную модификацию mss'. Родий ведет себя сложнее и присутствует в самом начале кристалли-



**Рис. 3.** Формы выделения микрофаз благородных металлов в сульфидных матрицах в зонах I–V. Микрофотографии получены в отраженных электронах. Кристаллы RuS<sub>2</sub> в матрице mss' при  $g$  0.04 (а, б, в); включения Pt<sub>3</sub>Fe в матрице mss' при  $g$  0.09 (г) и 0.33 (д); включения Au\* в матрице hc' при  $g$  0.28 (е) и в матрице Ni-mss' при  $g$  0.92 (р); одиночные включения RuS<sub>2</sub> и CuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> в матрице Ni-pn при  $g$  0.68 (и, к); сростки RuS<sub>2</sub> с CuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> при  $g$  0.86 (л) и 0.92 (н); включения Pt-Fe-Au сплава в pn при  $g$  =0.57 (з), в Ni-pn при  $g$  0.68 (к), 0.86 (м) и 0.92 (н, о, п)



**Таблица 5.** Химический состав выборочных зерен характерных микрофаз благородных металлов в образце

Фаза	Идеальная формула	Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Ru	Ir	Rh	S	Сумма
Зона I (mss)													
Лаурит	RuS <sub>2</sub>	1.23	0.27	–	–	0.46	–	–	56.04	3.1	0.82	36.13	98.05
		1.27	0.26	–	–	0.25	–	–	31.93	0.93	0.46	64.9	
		1.19	0.29	–	–	0.44	–	0.77	54.79	6.98	–	37	101.46
		1.2	0.28	–	–	0.23	–	0.41	30.63	2.05	–	65.2	
		1.63	0.42	–	–	–	–	–	46.77	15.37	–	35.47	99.65
		1.73	0.42	–	–	–	–	–	27.46	4.74	–	65.64	
Изоферроплатина	Pt <sub>3</sub> Fe	11.01	1.02	1.08	1.48	–	81.32	–	–	–	–	0.42	96.33
		29.47	2.6	2.54	1.12	–	62.31	–	–	–	–	1.96	
Зона II (mss+iss)													
Изоферроплатина	Pt <sub>3</sub> Fe	11.8	1.35	1.36	–	–	84.09	–	–	–	–	0.45	99.06
		30.15	3.28	3.05	–	–	61.51	–	–	–	–	2	
Сплав на основе Au	Au* <sup>1</sup>	2.33	0.85	5.36	85.82	0.86	–	2.51	–	–	–	0.76	98.48
		6.61	2.29	13.36	68.99	1.26	–	3.74	–	–	–	3.75	
Pt-Au-Fe тв. p-p	Pt-Fe-Au <sup>1</sup>	11.76	7.35	6.83	42.42	1.85	17.07	4.01	–	–	–	10.96	102.26
		18.43	10.96	9.4	18.84	1.5	7.66	3.3	–	–	–	29.91	
Зона III (iss)													
Сплав на основе Pt, Fe и Au	Pt-Fe-Au <sup>1</sup>	13.29	9.51	8.28	36.65	1.88	17.49	3.81	–	–	–	13.2	104.11
		18.72	12.75	10.25	14.64	1.37	7.05	2.82	–	–	–	32.39	
Зона IV (iss+bnss)													
Серебро	Ag <sup>1</sup>	18.78	15.65	6.15	–	38.72	–	0.74	–	–	–	19.5	99.55
		20.09	15.93	5.78	–	21.45	–	0.42	–	–	–	36.34	
Pt-Fe-Au тв. p-p	Pt-Fe-Au <sup>1</sup>	10.28	1.59	5.19	12.45	–	71.18	1.64	–	–	–	1.3	103.62
		23.69	3.49	10.51	8.14	–	46.97	1.98	–	–	–	5.22	
Лаурит	RuS <sub>2</sub>	1.04	0.66	1.26	–	–	–	0.59	44.51	16.77	0.88	34.54	100.26
		1.12	0.67	1.19	–	–	–	0.33	26.39	5.23	0.51	64.56	
		0.33	0.33	–	–	–	–	–	42.06	24.37	–	35.36	102.45
		0.36	0.34	–	–	–	–	–	25.11	7.65	–	66.55	
Купроиридсит	CuIr2S4	3.58	2.98	8.01	–	–	3.26	–	–	56.44	2.40	24.09	100.75
		4.83	3.83	9.51	–	–	1.26	–	–	22.15	1.76	56.67	
Зона V (bnss+pnss)													
Купроиридсит	CuIr2S4	3.57	2.84	7.99	–	–	4.71	–	–	54.87	2.73	23.63	100.35
		4.88	3.69	9.59	–	–	1.84	–	–	21.77	2.02	56.21	
Лаурит	RuS2	0.34	0.37	–	–	0.21	–	0.14	45.13	18.85	0.46	35.40	100.88
		0.37	0.38	–	–	0.12	–	0.08	26.76	5.88	0.27	66.17	
		0.39	0.24	–	–	–	–	–	46.88	18.22	0.86	36.2	102.8
		0.41	0.24	–	–	–	–	–	27.17	5.55	0.49	66.14	
		0.28	0.39	–	–	–	–	–	42.93	22.4	1.19	35.5	102.69
		0.3	0.4	–	–	–	–	–	25.41	6.97	0.69	66.23	
		0.45	0.39	–	–	0.41	–	–	43.86	20.25	1.11	35.5	101.96
		0.48	0.4	–	–	0.23	–	–	25.89	6.29	0.64	66.07	
Серебро	Ag <sup>1</sup>	13.18	4.23	28.04	–	33.61	–	0.51	–	–	–	18.44	98.02
		14.38	4.39	26.89	–	18.99	–	0.29	–	–	–	35.05	
Сплав на основе Au	Au* <sup>1</sup>	2.17	1.02	7.42	74.55	4.49	2.10	7.79	–	–	–	1.40	100.94
		5.39	2.41	16.20	52.51	5.78	1.49	10.16	–	–	–	6.06	
Pt-Fe-Au тв. p-p	Pt-Fe-Au <sup>1</sup>	9.64	2.22	4.06	10.67	0.57	70.38	1.03	–	–	–	1.04	99.61
		23.43	5.13	8.67	7.35	0.72	48.97	1.31	–	–	–	4.4	
		9.22	2	4.09	13.1	0.39	70.13	1.41	–	–	–	1.18	101.53
		22.21	4.58	8.66	8.95	0.49	48.37	1.78	–	–	–	4.95	
		8.63	1.91	4.36	20.91	0.38	59.98	1.01	0	0	0	0.94	98.11
		21.72	4.57	9.64	14.92	0.5	43.2	1.33	0	0	0	4.12	
		Fe	Ni	Cu	Au	Ag	Pt	Pd	Ru	Ir	Rh	S	

**Примечание.** Для каждой фазы состав, выраженный в мас. %, находится в верхнем ряду, в ат. % – в нижнем ряду. тв. р-р – твердый раствор.

<sup>1</sup> – высокое содержание основных компонентов свидетельствует о захвате в анализируемый участок матриц сульфидных фаз.



зации в mss, а оставшийся Rh заметно накапливается в расплаве только в V зоне, где он присутствует в pnss, при разложении которого при охлаждении переходит в Ni-mss. Палладий и серебро концентрируются в конечных продуктах кристаллизации расплава – пентландитовом и борнитовом твердых растворах, соответственно. Главным низкотемпературным концентратом Pd является пентландит. В недавней работе [46] доказано его вхождение в кристаллическую решетку пентландита, а в [47] сообщили о находке в норильских рудах пентландита, содержащего 11.26 мас. % Pd.

Примеси, не перешедшие в сульфидные твердые растворы, могут образовывать самостоятельные фазы – первичные непосредственно в процессе фракционной кристаллизации расплава и вторичные в результате твердофазных реакций. Из расплава, скорее всего, образованы соединения, температура плавления которых заметно превышает температуру кристаллизации этого расплава. С начальным этапом процесса направленной кристаллизации связана кристаллизация  $Pt_3Fe$  и массовое образование  $RuS_2$ . В бинарной системе Ru-S образуется тугоплавкий  $RuS_2$  ( $T_{\text{плавления}} \sim 1600^\circ C$ ) [44]. На фазовой диаграмме Pt-Fe присутствует нестехиометрическое соединение  $Pt_3Fe$  с широкой областью гомогенности, образующееся в результате распада непрерывного твердого раствора при температуре  $1350^\circ C$  ([48] и ссылки оттуда). Отметим, что включения  $Pt_3Fe$  наблюдались в матрице mss' зоны I, тогда как  $RuS_2$  обнаружен не только в этой матрице, но также в продуктах распада эвтектических сплавов iss + bnss и bnss + pnss в зонах IV и V соответственно, в виде самостоятельной фазы и в сростках с  $CuIr_2S_4$ . Образование этих фаз непосредственно из расплава подтверждается крупными размерами и выраженной огранкой включений. В соответствии с теорией квазиравновесной направленной кристаллизации многокомпонентных расплавов с примесями процесс формирования зональности, образованной первичными сульфидными твердыми растворами, должен сопровождаться образованием первичной примесной зональности [49]. Примесные фазы должны появляться в слитке последовательно друг за другом. Каждая примесная зона отличается тем, что у нее свой набор микрофаз. Переход из одной зоны в другую означает либо исчезновение, либо возникновение, чаще возникновение какой-то новой микрофазы. В результате должно происходить

закономерное изменение распределения микрофаз по длине образца. В нашем эксперименте эта закономерность отсутствует. Так, кристаллы  $RuS_2$  образуются в зонах I, IV и V т. е. фракционирования не наблюдается. Отметим, что процессы образования новых фаз при направленной кристаллизации определяются только процессами встраивания их на фронте кристаллизации. При кристаллизации фаз, сложенных макрокомпонентами, образуется сплошной фронт кристаллизации. При кристаллизации микрофаз не может образоваться сплошного фронта кристаллизации, и поэтому основной лимитирующей стадией является образование зародышей. Образование зародышей происходит в сильно неравновесных условиях и поэтому естественно ожидать, что теория квазиравновесной направленной кристаллизации в данном случае работать не будет.

Каймы серебра вокруг вторичных включений bnss' и Ni-pn, скорее всего, образовывались в результате твердофазных процессов. Первичный bnss при кристаллизации из расплава частично захватывает Ag. При охлаждении появляются включения Ag из-за уменьшения его растворимости в bnss'. К вторичным выделениям можно отнести Pt-Fe-Au твердые растворы, включения которых находятся внутри зерен вторичных Ni-pn и Ni-mss, что свидетельствует об их образовании в результате твердофазных реакций. Они представлены структурой распада  $Pt_3Fe$  и  $Au^*$ . Включения  $Au^*$  ассоциированы с iss' (hc) либо с границами mh/Ni-mss. Это позволяет предположить, что их образование является следствием субсолидусного распада iss. Процессы выделения микрофаз при твердофазных реакциях также, как при кристаллизации из расплава, протекают неравновесно через стадию образования зародышей и их последующего роста.

## Заключение

В работе получены новые данные о поведении основных элементов и примесей при фракционной кристаллизации многокомпонентного расплава системы Cu-Fe-Ni-S-(ЭПГ, Au, Ag), которому соответствует свой особый тип зональности. Показано, что макрокомпоненты распределяются при фракционной кристаллизации в соответствие с классической теорией. Их поведение можно описать с помощью коэффициентов распределения. Установлено, что при кристаллизации расплава последовательность формирования первичных фаз имеет вид mss / mss +

iss / iss / iss + bnss / bnss + pnss. Эти результаты свидетельствуют о более сложном строении диаграммы плавкости в исследованной области системы Fe-Ni-Cu-S, чем было известно ранее по данным классических экспериментов по исследованию образцов, полученных длительным отжигом и последующей закалкой.

Результаты химического анализа и исследования микроструктуры слитка позволили определить перечень низкотемпературных вторичных фаз и их ассоциаций, которые необходимо учитывать при построении субсолидусных сечений. Новый тип вторичной (фазовой) зональности может присутствовать в Cu-Ni сульфидных рудах.

Поведение примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации можно, в первом приближении, описать с помощью коэффициентов распределения. Процессы выделения микрофаз из расплава или при твердофазных реакциях протекают неравновесно через стадию образования зародышей и их последующего роста. Поэтому процесс образования примесной зональности строго не соответствует теории квазиравновесной направленной кристаллизации многокомпонентных расплавов с примесями.

### Заявленный вклад авторов

Синякова Е. Ф. – научное руководство, развитие методологии, концепция и проведение исследования, написание текста, итоговые выводы. Кох К. А. развитие методологии, проведение экспериментов, выполнение исследования, редактирование текста.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Craig J. R., Kullerud G. Phase relations in the Cu-Fe-Ni-S system and their application to magmatic ore deposits. *Economic Geology Monograph* / Ed. H.D.B. Wilson. 1969;4: 344–358. <https://doi.org/10.5382/Mono.04.25>
2. Fleet M. E., Chrystoulis S. L., Stone W. E., Weisener C. G. Partitioning of platinum-group elements and Au in the Fe-Ni-Cu-S system: experiments on the fractional crystallization of sulfide melt. *Contributions of Mineralogy and Petrology*. 1993;115: 36–44. <https://doi.org/10.1007/BF00712976>
3. Fleet M. E., Pan Y. Fractional crystallization of anhydrous sulfide liquid in the system Fe-Ni-Cu-S, with application to magmatic sulfide deposits. *Geochimica et*

*Cosmochimica Acta*. 1994;58: 3369–3377. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90092-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90092-2)

4. Ebel D. S., Naldrett A. J. Crystallization of sulfide liquids and interpretation of ore composition. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 1977;34: 352–356. <https://doi.org/10.1139/e17-031>

5. Дистлер В. В., Гроховская Т. Л., Евстигнеева Т. Л. и др. *Петрология сульфидного магматического рудообразования*. М.: Наука; 1988, 230 с.

6. Ballhaus C., Tredoux M., Spath A. Phase relations in the Fe-Ni-Cu-PGE-S system at magmatic temperature and application to massive sulphide ores of the Sudbery igneous complex. *Journal of Petrology*. 2001;42(10): 1911–1926. <https://doi.org/10.1093/petrology/42.10.1911>

7. Naldrett A. J. *Magmatic sulfide deposits. Geology, geochemistry and exploration*. Springer-Verlag, Heidelberg, Germany; 2004, 727 p.

8. Fleet M. E. Phase equilibria at high temperature. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2006;61: 365–419. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.7>

9. Cafagna F., Jugo P. J. An experimental study on the geochemical behavior of highly siderophile elements (HSE) and metalloids (As, Se, Sb, Te, Bi) in a mss-iss-pyrite system at 650 °C: a possible magmatic origin for Co-HSE-bearing pyrite and the role of metalloid-rich phases in the fractionation of HSE. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016;178: 233–258. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.035>

10. Helmy H. M., Botcharnikov R., Ballhaus C., ... Hager T. Evolution of magmatic sulfide liquids: how and when base metal sulfides crystallize? *Contributions of Mineralogy and Petrology*. 2021;176: 1–15. <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01868-4>

11. Kullerud G., Yund R. A., Moh G. H. Phase relations in the Cu-Fe-S, Cu-Ni-S, and Fe-Ni-S systems. *Economic Geology Monograph*. 1969;4: 323–343.

12. Sugaki A., Kitakaze A. High form of pentlandite and its thermal stability. *American Mineralogist*. 1998;83(1–2): 133–140. <https://doi.org/10.2138/am-1998-1-213>

13. Cabri L. J. New phase relations in the Cu-Fe-S system. *Economic Geology*. 1973;68(4): 443–454. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.68.4.443>

14. Peregoedova A., Ohnenstetter M. Collectors of Pt, Pd and Rh in a S-poor Fe-Ni-Cu sulfide system at 760°C: experimental data and application to ore deposits. *The Canadian Mineralogist*. 2002;40: 527–561. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.40.2.527>

15. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F. Melt crystallization of CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in the Cu-Fe-S system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014;115(1): 511–516. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3206-0>

16. Sinyakova E. F., Vasilyeva I. G., Oreshonkov A. S., Goryainov S. V., Karmanov N. S. Formation of noble metal phases (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag) in the process of fractional crystallization of the CuFeS<sub>2</sub> melt. *Minerals*. 2022;12(9): 1136. <https://doi.org/10.3390/min12091136>

17. Tolstykh N., Brovchenko V., Rad'ko V., Shapovalova M., Abramova V., Garcia J. Rh, Ir and Ru partitioning in the Cu-poor IPGE massive ores, Talnakh intrusion, Skalisty mine, Russia. *Minerals*. 2022;11:18. <https://doi.org/10.3390/min12010018>

18. Mungall J. E. Crystallization of magmatic sulfides: an empirical model and application to Sudbury ores. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007;71(11): 2809–2819. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.03.026>
19. Dare S. A. S., Barnes S.-J., Prichard H. M., Fisher P. C. Mineralogy and geochemistry of Cu-Rich ores from the McCreedy East Ni-Cu-PGE deposit (Sudbury, Canada): implications for the behavior of platinum group and chalcophile elements at the end of crystallization of a sulfide liquid. *Economic Geology*. 2014;109(2): 343–366. <https://doi.org/10.2113/econgeo.109.2.343>
20. Barnes S.-J., Ripley E. M. Highly siderophile and strongly chalcophile elements in magmatic ore deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2016;81: 725–774. <https://doi.org/10.2138/rmg.2016.81.12>
21. Duran, C. J., Barnes S. J., Plese P., Kudrna Prašek M., Zientek M. L., Pagé P. Fractional crystallization-induced variations in sulfides from the Noril'sk-Talnakh mining district (Polar Siberia, Russia). *Ore Geology Review*. 2017;90: 326–351. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.05.016>
22. Liu, Y., Brenan J., Partitioning of platinum-group elements (PGE) and chalcogens (Se, Te, As, Sb, Bi) between monosulfide-solid solution (MSS), intermediate solid solution (ISS) and sulfide liquid at controlled conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015;159: 139–161. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.021>
23. Hawley J. E. The Sudbury ores: their mineralogy and origin. *The Canadian Mineralogist*. 1962;7(1): 1–207.
24. Naldrett A. J., Ebel D. S., Asif M., Morrison G., Moore C. M. Fractional crystallization of sulfide melts as illustrated at Noril'sk and Sudbury. *European Journal of Mineralogy*. 1997;9: 365–377. <https://doi.org/10.1127/ejm/9/2/0365>
25. Barnes S.-J., Cox R. A., Zientek M. L. Platinum-group element, gold, silver and base metal distribution in compositionally zoned sulfide droplets from the Medvezky Creek mine, Noril'sk, Russia. *Contributions of Mineralogy and Petrology*. 2006;152: 187–200. <https://doi.org/10.1007/s00410-006-0100-9>
26. Holwell D. A., McDonald I. A review of the behavior of platinum group elements within natural magmatic sulfide ore systems. *Platinum Metals Review*. 2010;54: 26–36. <https://doi.org/10.1595/147106709x480913>
27. Косяков В. И., Синякова Е. Ф., Дистлер В. В. Экспериментальное моделирование формирования фазовых соотношений и зональности магматических сульфидных медно-никелевых руд, Россия. *Геология рудных месторождений*. 2012;54(3): 221–252. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17745596>
28. Синякова Е. Ф., Косяков В. И., Борисенко А. С., Карманов Н. С. Поведение примесей благородных металлов при фракционной кристаллизации Cu-Fe-Ni-(Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Ag, Au, Te) сульфидных расплавов. *Геология и геофизика*. 2019;60(6): 820–842. <https://doi.org/10.15372/GiG2019050>
29. Синякова Е. Ф., Косяков В. И., Кох К. А., Наумов Е. А. Последовательная кристаллизация пирротина, кубанита и промежуточного твердого раствора из Cu-Fe-(Ni)-S расплава. *Геология и геофизика*. 2019;60(11): 1577–1588. <https://doi.org/10.15372/gig2019091>
30. Kosyakov V. I., Sinyakova E. F., Kokh K. A. Sequential crystallization of four phases from melt on the polythermal section of the Cu-Fe-Ni-S system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020;139(6): 3377–3382. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08701-y>
31. Косяков В. И., Синякова Е. Ф. Физико-химические предпосылки образования первичной зональности рудных тел в медно-никелевых сульфидных месторождениях (на примере систем Fe-Ni-S и Cu-Ni-S). *Геология и геофизика*. 2012; 53(9): 1126–1153.
32. Косяков В. И. Возможности использования направленной кристаллизации для решения задач петрологии. *Геология и геофизика*. 1998;39(9): 1242–1253.
33. Синякова Е. Ф., Косяков В. И. Экспериментальное моделирование зональности богатых медью сульфидных руд медно-никелевых месторождений. *Доклады Академии наук*. 2009;426(5): 668–673. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9568588>
34. Schlegel H., Sehüller A. Das Zustandebild Kupfer-Eisen-Schwefel. *Zeitschrift für Metallkunde*. 1952;43(12): 421–428.
35. Greig J. W., Jensen E., Merwin H. E. The system Cu-Fe-S. *Carnegie Institution of Washington Year Book*. 1955;54: 129–134.
36. Fleet M. E., Chrysosoulis S. L., Stone W. E., Weisner C. G. Partitioning of platinum-group elements and Au in the Fe-Ni-Cu-S system: experiments on the fractional crystallization of sulfide melt. *Contributions of Mineralogy and Petrology*. 1993;115: 36–44.
37. Li C., Barnes S.-J., Makovicky E. et al. Partitioning of nickel, copper, iridium, rhenium, platinum, and palladium between monosulfide solid solution and sulfide liquid: Effects of composition and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996;60(7): 1231–1238. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00009-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00009-9)
38. Barnes S.-J., Makovicky E., Makovicky M., Rose-Hansen J., Karup-Møller S. Partition coefficients for Ni, Cu, Pd, Pt, Rh and Ir between monosulfide solid solution and sulfide liquid and the formation of compositionally zoned Ni-Cu sulphide bodies by fractional crystallization of sulfide liquid. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 1997;34: 366–374. <https://doi.org/10.1139/e17-032>
39. Mungall J. E., Andrews D. R. A., Cabri L. J., Sylvester P. J., Tuberrett M. Partitioning of Cu, Ni, Au, and platinum-group elements between monosulfide solid solution and sulfide melt under controlled oxygen and sulfur fugacities. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005;64(17): 4349–4360. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.11.025>
40. Simon G., Kesler S. E., Essene E. J., Chrysosoulis S. L. Gold in porphyry copper deposits: experimental determination of the distribution of gold in the Cu-Fe-S system at 400 to 700 °C. *Economic Geology*. 2000;95: 259–270. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.2.259>
41. Колонин Г. Р., Федорова Ж. Н., Калинина Т. А. Влияние состава фазовых ассоциаций системы на минеральные формы выделения родия (по экспериментальным данным). *Доклады Академии наук*. 1994;337(1) 104–107.
42. Синякова Е. Ф., Косяков В. И. Экспериментальное моделирование зональности сульфидных медно-никелевых руд. *Доклады Академии наук*. 2007;417(4): 522–527. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9568588>
43. Sinyakova E. F., Komarov V. Yu., Sopov K. V., Kosyakov V. I., Kokh K. A. Crystallization of pyrrhotite from Fe-



Ni-Cu-S-(Rh, Ru) melt. *Journal of Crystal Growth*. 2020;548: 125822. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125822>

44. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L. *Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition*. Ohio, United States: ASM International, Materials Park; 1990. 3589 p.

45. Ternary alloy systems. Noble metal systems. Selected systems from Ag-Al-Zn to Rh-Ru-Sc. In: *Landolt-Börnstein – Group IV. Physical Chemistry*. G. Effenberg & S. Ilyenko (eds.). 2006;11B. <https://doi.org/10.1007/b96200>

46. Brovchenko V., Merkulova M., Sittner J.,... Cnudde V. X-ray absorption spectroscopic study of Pd<sup>2+</sup> on Ni site in pentlandite. *American Mineralogist*. 2023;108: 2086–2095. <https://doi.org/10.2138/am-2022-8704>

47. Kalugin V., Gusev V., Tolstykh N., Lavrenchuk A., Nigmatulina E. Origin of the Pd-rich pentlandite in the massive sulfide ores of the Talnakh deposit, Norilsk Region, Russia. *Minerals*. 2021;11(11): 1258. <https://doi.org/10.3390/min11111258>

48. Makovicky E. Ternary and quaternary phase systems with PGE. In: *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements*. L. J. Cabri

(ed.) Canadian Institute of Mining. Metallurgy and Petroleum; 2002, Special Vol. 54, pp. 131–175.

49. Косяков В. И., Синякова Е. Ф. Особенности поведения микропримесей при фракционной кристаллизации сульфидных магм. *Доклады Академии наук*. 2015;460(6): 697–700. <https://doi.org/10.7868/S0869565215060225>

### Информация об авторах:

Синякова Елена Федоровна, д. г.-м. н., вед. н. с. Института геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева (Новосибирск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6288-3425>

[efsin@igm.nsc.ru](mailto:efsin@igm.nsc.ru)

Кох Константин Александрович, д. г.-м. н., вед. н. с. Института геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева (Новосибирск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-1967-9642>

[kokh@igm.nsc.ru](mailto:kokh@igm.nsc.ru)

Поступила в редакцию 27.05.2024; одобрена после рецензирования 31.05.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.



# Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 536+ 541.12.012

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12451>

## Лабильные состояния – основа функциональных материалов

П. П. Федоров✉

ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А. М. Прохорова  
Российской академии наук»,  
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

### Аннотация

Имеющиеся данные опровергают распространенный постулат термодинамики, согласно которому лабильные состояния физически не реализуемы, ненаблюдаемы и, таким образом, лишены практического интереса, поскольку переход в стабильное состояние не требует преодоления потенциального барьера, и случайная флуктуация приводит к ускоренному сдвигу системы из первоначального состояния. Хорошо известны ситуации, когда система находится в лабильном состоянии неопределенно долго. Соответствующие состояния не только наблюдаемы, но их можно использовать для создания функциональных материалов.

В статье анализируются низкотемпературные фазовые равновесия и поведение спинодалей в ряде бинарных систем, содержащих твердые растворы со структурой флюорита, а именно  $\text{CaF}_2$ - $\text{SrF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ - $\text{BaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ - $\text{RF}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}$ ),  $\text{SrF}_2$ - $\text{LaF}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Тщательное изучение низкотемпературного фазообразования в системе  $\text{BaF}_2$ - $\text{LaF}_3$  позволило выявить распад твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  с бинодальной кривой. В системе  $\text{SrF}_2$ - $\text{LaF}_3$  кривая равновесной растворимости фторида лантана во фтористом стронции выражается в точке перегиба на кривой сольвуса с практически горизонтальной касательной, что практически соответствует точке бифуркации – совпадению критической точки неравновесной бинодали/спинодали с кривой сольвуса. Непрерывный твердый раствор  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_{2+x}$  полученный методом механохимии и обладающий высокой фтор-ионной проводимостью, остается в лабильном состоянии неопределенно долго. При нагревании он распадается с экзотермическим эффектом при 420–450 °С. Во всех остальных фторидных системах монокристаллы, выращенные из расплава, годами сохраняют функциональные характеристики материалов фотоники и не проявляют признаков деградации.

Очевидно, технологическая стабильность кристаллических образцов перечисленных твердых растворов определяется чрезвычайно низкими величинами коэффициентов диффузии катионов. Системы «падают», но слишком медленно, чтобы это можно было заметить. Тонкая архитектура материалов, находящихся в лабильном состоянии, представляет значительный интерес.

**Ключевые слова:** фазовые диаграммы, устойчивость, спинодаль, архитектура спинодального распада

**Источник финансирования:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>.

**Благодарности:** Автор признателен Наумову А. В., Попову А. И., Гусарову В. В. за обсуждение проблемы, Александрову А. А. и Лугининой А. А. за проведение экспериментов.

**Для цитирования:** Федоров П. П. Лабильные состояния – основа функциональных материалов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 772–781. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12451>

**For citation:** Fedorov P. P. Labile states are the basis of functional materials. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 772–781. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12451>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: [ppfedorov@yandex.ru](mailto:ppfedorov@yandex.ru)

© Федоров П. П., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Как известно, система находится в равновесии, если она обладает минимумом свободной энергии и максимумом энтропии. Термодинамика [1–3] формулирует неравенства, которым должно удовлетворять устойчивое термодинамическое равновесие, а именно:

$$C_p > C_v > 0 \quad (1)$$

(термическая устойчивость),

$$\chi_T > \chi_S > 0 \quad (2)$$

(механическая устойчивость),

$$(\partial^2 G / \partial x^2)_{p,T} = (\partial \mu / \partial x)_{p,T} > 0 \quad (3)$$

(устойчивость по отношению к диффузии).

В этих неравенствах  $P$  – давление,  $T$  – температура,  $V$  – объем,  $C$  – теплоемкость,  $S$  – энтропия,  $G$  – изобарно-изотермический потенциал,  $\chi = (\partial P / \partial V)$  – сжимаемость,  $\mu$  – химический потенциал,  $x$  – концентрация.

Термодинамика различает три вида равновесий: стабильные, метастабильные и лабильные. Метастабильные равновесия локально устойчивы (удовлетворяют неравенствам 1–3), но могут быть неустойчивы по отношению к другим фазам. Для перехода в стабильное состояние система должна преодолеть потенциальный барьер. Лабильные состояния неустойчивы локально (нарушается одно из неравенств 1–3), и для перехода в стабильное (или метастабильное) состояние не требуется преодоление потенциального барьера.

Что касается лабильных равновесий, то термодинамическая литература с редким единодушием принимает в качестве постулата, что лабильные состояния физически не реализуемы, по крайней мере ненаблюдаемы, и, таким образом, лишены практического интереса, поскольку переход в стабильное состояние не требует преодоления потенциального барьера, и случайная флуктуация приводит к ускоренному сдвигу системы из первоначального состояния.

«Если внутри некоторого интервала значений параметров какое-либо из неравенств (критерия стабильности) не выполняется, то этому интервалу вообще нельзя сопоставить никаких реально существующих состояний. ...Такие состояния... совершенно неустойчивы (лабильны) и, следовательно, физически невозможны (во всяком случае ненаблюдаемы)». [4, с. 74].

«Неустойчивые состояния практически не реализуемы, т. к. малейшие флуктуации выводят систему из состояния равновесия. Поэтому

использование условий устойчивости позволяет выделить реальные системы и исключить из рассмотрения системы, лишенные практического интереса.» [5, с. 44].

«Нестабильное равновесие физически не реализуемо. Это утверждение нередко подвергается сомнению на основе феноменологических рассуждений, однако его можно доказать методами статистической термодинамики» [6, с. 83].

«Мы получим кривую, на которой нарушаются (для однородного тела) термодинамические неравенства; она ограничивает область, в которой тело ни при каких условиях не может существовать как однородное.» [7, с. 285].

Надо отметить, что Дж. У. Гиббс, который, собственно, и открыл (сформулировал) эти критерии устойчивости, выражался гораздо более осторожно: «Фаза, которая неустойчива относительно непрерывных изменений, очевидно, не может существовать в большом количестве, за исключением того случая, когда действуют пассивные сопротивления переходам» [1, с. 109].

Цель данной работы состоит в том, чтобы показать ошибочность этих утверждений [4–7]. Системы в лабильном состоянии не только наблюдаемы, но и очень полезны с практической точки зрения в науке о материалах.

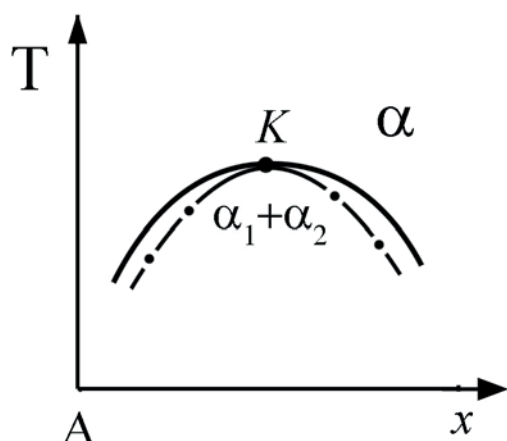
## 2. Постановка задачи

Множество точек, в которых нарушаются условия устойчивости, называется спинодалью. Размерность спинодали (точка, линия или поверхность) может быть различной в зависимости от размерности соответствующей фазовой диаграммы.

В общем виде определение положения спинодалей требует рассмотрения термодинамической модели системы. Мы ограничимся рассмотрением химической спинодали, а именно рассмотрением распада твердых растворов, т. е. нарушением устойчивости системы по отношению к диффузии. Согласно третьему закону термодинамики, при понижении температуры фазы переменного состава должны претерпевать распад или упорядочение. Ограничимся бинарными системами, что не влияет на общность выводов.

При этом положение бинодали, которое определяется достаточно просто, позволяет с высокой степенью достоверности оценить и положение спинодали. При расщеплении твердых растворов критическая точка, точка купола бинодали  $K$  принадлежит также и спинодали, см. рис. 1. В этой точке и бинодаль, и спинодаль





**Рис. 1.** Бинодаль и спинодаль (штрих-пунктир) при расслаивании твердого раствора в бинарной системе в окрестности критической точки расслаивания  $K$

имеют общую горизонтальную касательную, т. е.  $(\partial T/\partial x)_p = 0$ .

Существует простая термодинамическая модель, а именно – модель регулярных растворов, которая, хотя и применима только к системам с изоструктурными компонентами, позволяет качественно ориентироваться и в более сложных случаях. В модели регулярных растворов для бинарной системы уравнение спинодали записывается следующим образом [3]:

$$T = 4T_c x(1-x) \quad (4),$$

где  $T_c$  – абсолютная температура критической точки, которая реализуется при составе, содержащем 50 мол. % компонентов (рис. 2а). При

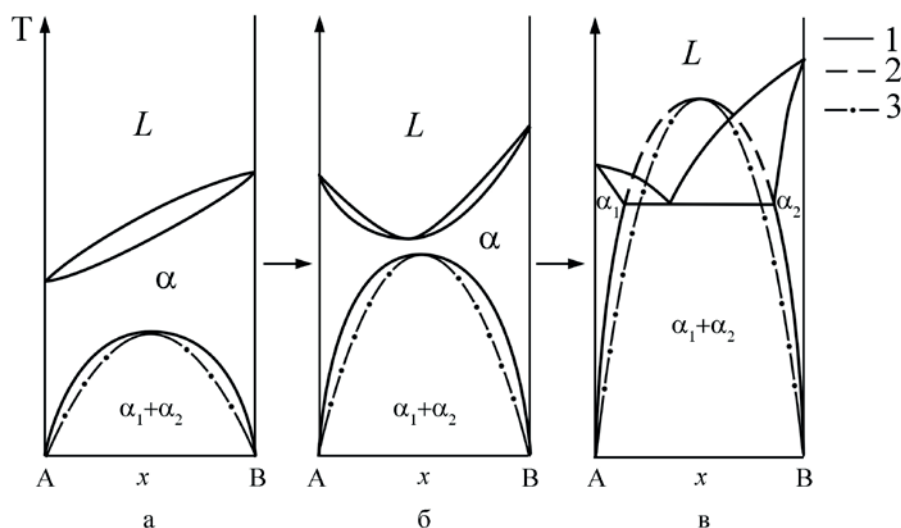
$T \rightarrow 0$  К, кривая спинодали уходит в начало координат, но, в отличие от бинодали, не имеет в этой точке вертикальной касательной (рис. 2). Надо отметить, что в монографии Пригожина и Дэфея положение спинодали изображено с ошибкой [3, рис. 16.16]. Учет упругих напряжений при распаде твердых растворов приводит к смещению положения бинодалей и спинодалей в координатах состав-температура [8–10].

Весьма интересным является расслаивание, т. е. появление и бинодали, и связанной с ней спинодали, в метастабильной области существования твердого раствора или стекла [11, 12].

Экспериментальные методы определения положения спинодалей немногочисленны, и они, как правило, эффективны только для относительно быстрой кинетики фазовых превращений [13, 14]. В качестве метода определения спинодали может быть использовано изменение микроструктуры сплавов [12]. Заслуживает также внимания работа [15] (полученная экспериментально область расслаивания твердого раствора точно соответствует уравнению спинодали).

### 3. Примеры

Система  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ . Фазовая диаграмма приведена на рис. 3 [16]. Имеет место непрерывный ряд твердых растворов между изоструктурными компонентами. Положение критической точки распада твердого раствора намечено по данным исследования тройной системы  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-MnF}_2$  [17]. При комнатной температуре метастабильны только твердые растворы, содержащие до 10



**Рис. 2.** Положение бинодалей и спинодалей (штрих-пунктир) в бинарных системах в модели регулярных растворов.  $L$  – расплав,  $\alpha$  – расслаивающийся твердый раствор

мол. % второго компонента, в то время как промежуточные составы, содержащие 10–90 %  $\text{CaF}_2$ , находятся лабильном состоянии.

Тем не менее соответствующие композиции могут быть выращены в виде монокристаллов и рекомендованы как оптические материалы, прозрачные в широком диапазоне спектра от УФ до ИК [18, 19], а также как матрицы для легирования активными РЗЭ ионами [20–24]. Вопросов о технологической устойчивости соответствующих материалов не возникает. Непрерывный твердый раствор  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  получается даже при использовании низкотемпературных методов синтеза, в том числе, соосаждения из водных растворов [25].

Другим примером является система  $\text{CaF}_2$  -  $\text{BaF}_2$ .

Проведенные предварительные исследования показали, что картина фазовых равновесий в системе сложнее, чем описано в [26]. В системе существуют промежуточные фазы, устойчивые в узком температурном интервале.

В системе образуются ограниченные твердые растворы на основе компонентов. Как выращивание монокристаллов из расплава [27], так и низкотемпературное соосаждение [25]

позволяет синтезировать только ограниченные твердые растворы. Однако непрерывный твердый раствор  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_2$  был получен посредством механохимического синтеза [28]. Соответствующие образцы могут существовать неопределенно долго. Однако после нагревания система переходит в равновесное состояние. Имеет место распад твердого раствора, который сопровождается выделением тепла и экзотермическим эффектом на термограммах при 420–450 °C [29].

В целом поведение спинодалей в сложных случаях остается неясным. Каждый конкретный случай требует тщательного анализа.

На рис. 4 представлена фазовая диаграмма системы  $\text{BaF}_2$ - $\text{LaF}_3$ , в которой с использованием специальной методики, ориентированной на использование низкотемпературного фазообразования, выявлена область расслаивания гетеровалентного твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  (фаза  $F$ ) [30]. Намеченное положение спинодали (рис. 4б) указывает на то, что при комнатной температуре твердый раствор  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  находится в лабильном состоянии в примерном интервале концентраций  $0.03 < x < 0.45$ . Это качественно соответствует результатам синтеза твердых растворов путем соосаждения фторидов из

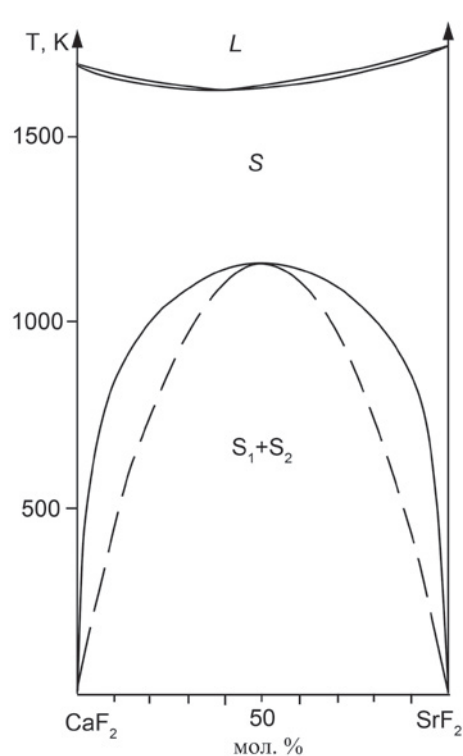


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы  $\text{CaF}_2$ - $\text{SrF}_2$  [16]

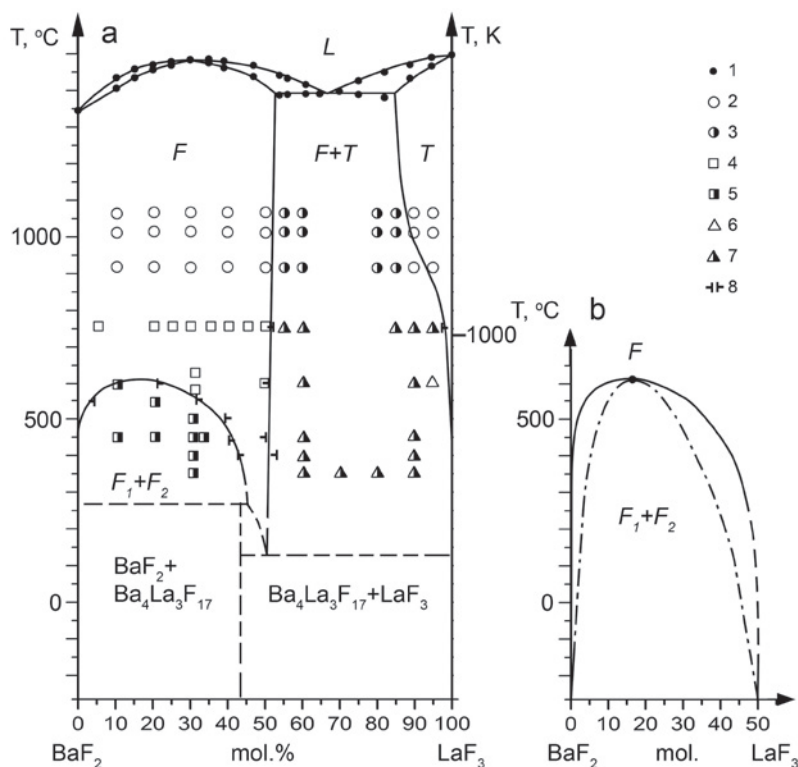


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы  $\text{BaF}_2$ - $\text{LaF}_3$  (а) [30] и предполагаемая область спинодального распада твердого раствора (штрих-пунктир, б). 1–3 – данные Соболева и Ткаченко [30]

водных растворов [32]. Однако практическая устойчивость монокристаллов  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ , выращенных из расплава, не подвергается сомнению. В частности состав, содержащий 30 мол. %  $\text{LaF}_3$ , является перспективным полифункциональным материалом [33].

Следующий пример – система  $\text{SrF}_2$  -  $\text{LaF}_3$  (рис. 5) [34]. Тщательно проведенные низкотемпературные исследования показали, что область гомогенности флюоритового твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  ниже 400 °С стремительно уменьшается и сходится практически к нулю, что соответствует требованиям третьего закона термодинамики [35, 36] (рис. 5). Как может располагаться спинодаль при таком распаде твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ?

При этом на кривой сольвуса имеет место точка перегиба с практически горизонтальной касательной. Согласно уравнению Ван-дер Ваальса для сосуществующих фаз в бинарной системе при постоянном давлении [35, 37]:

$$(\partial T / \partial x)_P = \Delta x (\partial^2 G / \partial x^2)_{P,T} / [\Delta x (\partial S / \partial x)_{P,T} - \Delta S]. \quad (5)$$

В этом уравнении производные изобарно-изотермического потенциала  $G$  и энтропии  $S$  взяты по концентрации  $x$  любого компонента в рассматриваемом твердом растворе. Величины  $\Delta x$  и  $\Delta S$  равны разности концентраций и энтропий сосуществующих фаз. Из этого уравнения следует, что горизонтальная касательная к кривой равновесия двух фаз  $(\partial T / \partial x)_P = 0$  может иметь место если  $\Delta x = 0$  или  $(\partial^2 G / \partial x^2)_{P,T} = 0$ . Первое условие отвечает равенству составов двух фаз, находящихся в равновесии, и не соответствует рассматриваемому случаю. Остается второй вариант.

Таким образом, наличие горизонтальной касательной к кривой сольвуса отвечает граничному условию устойчивости по отношению к диффузии. В работе [34] было выдвинуто предположение о подходе размытого фазового перехода в твердом растворе  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  сверху к кривой сольвуса. Однако записью кривых ДСК оно не подтвердилось. Таким образом, остается объяснение, представленное на рис. 6в, а именно: подход снизу кривой бинодали метастабильного расслаивания твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  таким образом, что критическая точка практически совпадает с кривой сольвуса. Такое критическое состояние фазовых равновесий, меняющее топологию фазовой диаграммы – это бифуркация фазовой диаграммы [38, 39]. В критической точке  $K$  сходятся три линии, имеющие горизон-

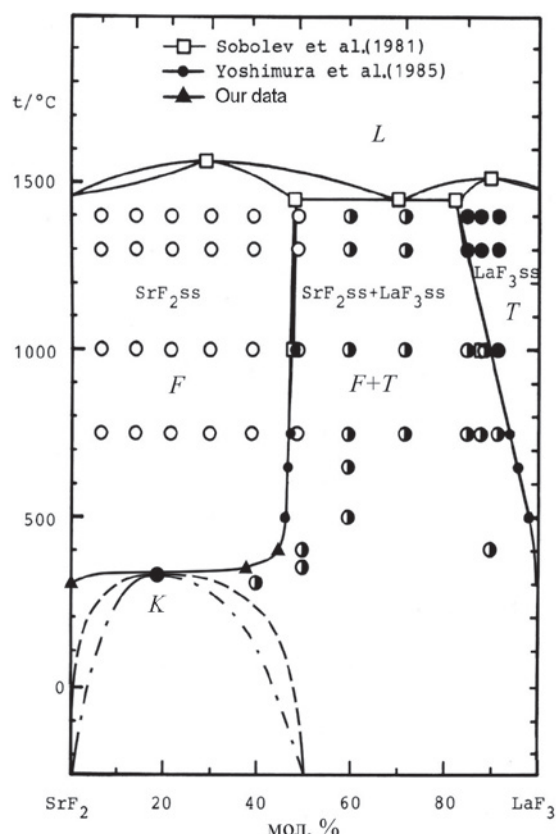


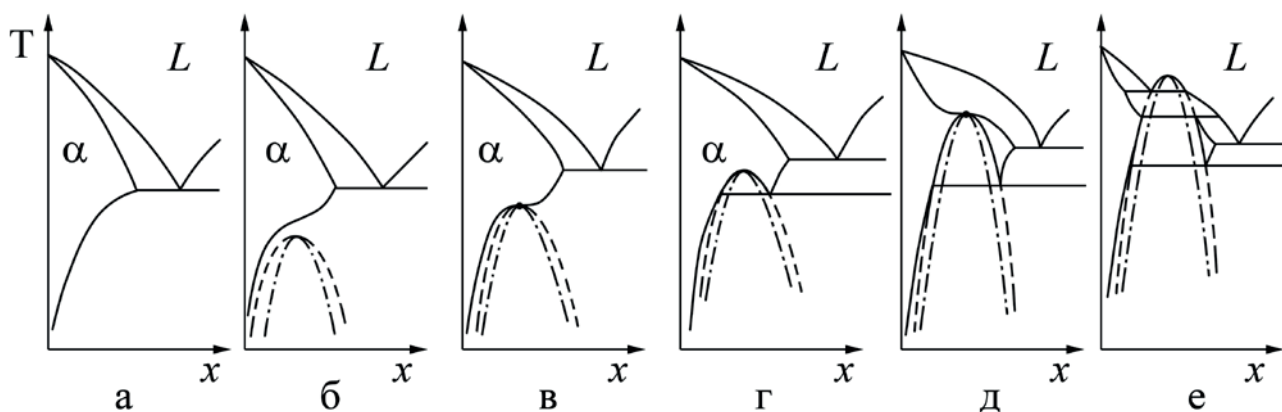
Рис. 5. Фазовая диаграмма системы  $\text{SrF}_2$ - $\text{LaF}_3$  [34] и вероятное положение бинодали (пунктир) и спинодали (штрих-пунктир) в области метастабильной устойчивости твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$

тальную касательную, а именно: кривая сольвуса твердого раствора, бинодаль метастабильного распада этого твердого раствора, и спинодаль, соответствующая этой бинодали (рис. 5).

Положение системы  $\text{SrF}_2$ - $\text{LaF}_3$  в ряду, представленному на рис. 6, практически соответствует точке бифуркации (рис. 6в). в то время как положение системы  $\text{BaF}_2$ - $\text{LaF}_3$  соответствует рис. 6г. Поскольку характер фазовых равновесий в окрестности точек бифуркации подвержен флуктуациям [40], возможно, что для системы  $\text{SrF}_2$ - $\text{LaF}_3$  также реализуется вариант (6г) с небольшим превышением критической точки расслаивания твердого раствора над кривой сольвуса.

Примерное положение спинодали в системе  $\text{SrF}_2$ - $\text{LaF}_3$  показано на рис. 5. Опять-таки, никаких проблем с устойчивостью монокристаллов  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ , выращенных из расплава, не возникает. В том числе это относится и к монокристаллу состава  $\text{Sr}_{0.70}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$  – самому тугоплавкому неорганическому фториду с температурой 1570 °С [33].

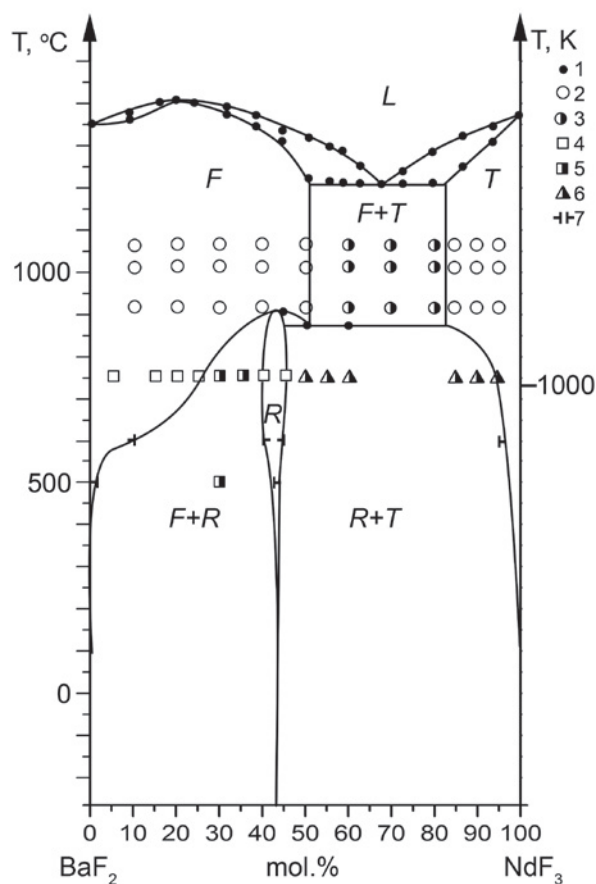




**Рис. 6.** Изменение фазовой диаграммы бинарной системы вследствие повышения критической температуры расслаивания твердого раствора (бифуркации «рассвет-закат») [38]. Пунктир – метастабильные равновесия, штрих-пунктир – спинодали

Исследованные в низкотемпературной области системы  $\text{BaF}_2\text{-RF}_3$  ( $R = \text{Pr, Nd}$ ) [41] характеризуются точками перегиба на кривых сольвуса. Это свидетельствует о наличии метастабильного низкотемпературного расслаивания твердых растворов. По-видимому, соответствующие фазовые диаграммы занимают положение (б) на диаграмме-последовательности, приведенной на рис 6, с метастабильным расслаиванием флюоритового твердого раствора (и соответствующей спинодали) при более низкой температуре. Предположение о наличии низкотемпературного спинодального распада твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  подтверждается результатами попыток синтеза соответствующих твердых растворов путем соосаждения из водных растворов [32]: в результате синтеза образуется смесь практически чистого фторида бария и флюоритовой фазы, содержащей около 40 мол. %  $\text{RF}_3$ .

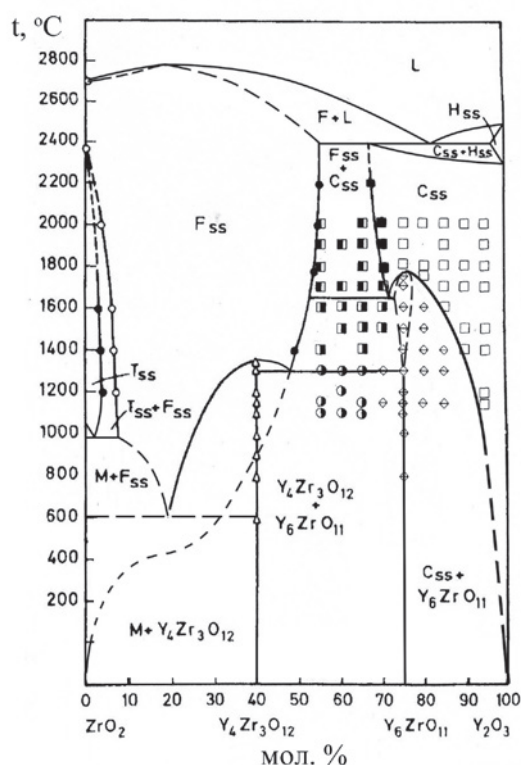
И, наконец, обратимся к системам диоксида циркония с оксидами редкоземельных элементов, являющихся источниками оптических материалов – фианитов [42, 43]. Продолжение кривых предельной растворимости твердых растворов на основе высокотемпературной модификации  $\text{ZrO}_2$  в область низких температур [44] с учетом требования наличия вертикальной касательной при температуре, стремящейся к абсолютному нулю [45], неизбежно требует наличия точки перегиба на кривой метастабильного сольвуса, см. рис. 8. С учетом вышеизложенного, это также указывает на метастабильное расслаивание твердых растворов  $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-0.5x}$ , которое, однако, имеет место при очень низких температурах, возможно, ниже комнатной.



**Рис. 7.** Фазовая диаграмма системы  $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$  [41]. 1–3 – данные [31]

#### 4. Архитектура спинодального распада

Однофазные материалы, находящиеся в зоне спинодального распада, должны претерпевать направленную эволюцию, заключающуюся в распаде на две фазы, причем этот процесс должен происходить с ускорением. Непрерывно



**Рис. 8.** Фазовая диаграмма системы  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [42]

нарастают различия в сосуществующих фазах и характерный размер каждой из них. Структура образующегося агрегата обладает сложной топологией и является предметом многочисленных расчетных и экспериментальных исследований, см, например, [12, 46–51]. При математическом моделировании обычно используют уравнение Кана–Хилларда (Cahn – Hilliard equation). Соответствующие материалы обладают совокупностью топологических, механических и физико-химических свойств, определяющих интерес к таким объектам. По отношению к ним используют такие термины, как двухкаркасные структуры [12], спинодальные метаматериалы (Spinodoid Metamaterials) [49, 50], материалы со спинодальной архитектурой (Spinodal Architected Materials) [51], Multifunctional Spinodal Nanoarchitectures) [45], самоорганизующиеся нанолабиринтные материалы (Self-assembled Nanolabyrinthine Materials) [48], ячеистые материалы со спинодальной топологией (Cellular Materials with Spinodal Topologies) [47]. Эти материалы являются напряженными нанокомпозитами. Удивительно, но топология спинодального распада напоминает халцедонов [52].

Однако нас в первую очередь интересуют однофазные материалы в зоне спинодального рас-

пада. Заметим, что ответ на вопрос: является ли материал однородным? – в значительной степени зависит от применяемых методов исследования. В оптически прозрачных монокристаллах твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ , которые обсуждались выше, методом электронной микроскопии выявляются неоднородности размером порядка  $\sim 20$  нм [33, 53]. Однако качество монокристаллов позволяет получать лазерную генерацию даже после длительного хранения. Пример монокристалла оптического качества после хранения на протяжении около 40 лет приведен на рис. 9. Заметим, что ожидаемый размер неоднородности меньше длины световой волны примерно на порядок. При этом согласно рентгеновской дифракции такие образцы являются однофазными, с хорошо определенными параметрами элементарной ячейки, линейно зависящими от состава. В то же время при исследовании методом комбинационного рассеяния света эти кристаллы выглядят скорее как двухфазные системы. Этот вопрос требует дальнейшего тщательного исследования.



**Рис. 9.** Монокристалл  $\text{Ba}_{0.71}\text{Nd}_{0.29}\text{F}_{2.29}$  – оптический фильтр на длину волны 2.5 мкм. Огранка искусственная. Выращен Т. Туркиной [54]. Снято 22 января 2024 г.

В монокристаллах фианитов с концентрацией около 10 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  электронная микроскопия не выявляет неоднородностей, аналогичных описанным для монокристаллов твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ .

## 5. Заключение

Таким образом, проведенный анализ фазовых диаграмм показывает, что твердые растворы со структурой флюорита, такие как фториды  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) так и  $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-0.5x}$  ( $\text{R} =$  редкие земли), находятся в лабильном состоянии при нормальных температуре и давлении, но они не показывают деградации, отвечающей спинодальному распаду. Тоже относится к функциональным материалам, созданным на их

основе: их технологическая стабильность много выше, чем термодинамическая [55]. Очевидно, это определяется чрезвычайно низкими величинами коэффициентов диффузии катионов. Системы «падают», но слишком медленно, чтобы это можно было заметить.

Рис. 9, фиксирующий сохранение функционального материала, находящегося в лабильном состоянии на протяжении примерно 40 лет, убедительно опровергает утверждение Гухмана [4]. Обсидиан (вулканическое стекло), явно находящееся в термодинамически неравновесном состоянии, был функциональным материалом палеолитических культур на протяжении тысячелетий. Вулканическое стекло в некоторых проявлениях сохраняет первоначальную аморфную (очевидно лабильную) форму на протяжении 200 млн. лет [56].

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Гиббс Дж. В. *Термодинамические работы*. Москва; Ленинград: ГИТТЛ, 1950. 492 с.
2. Сторонкин А. В. *Термодинамика гетерогенных систем*. Л.: Изд ЛГУ. 1967. 447 с.
3. Пригожин И., Дефэй Р. *Химическая термодинамика*. Новосибирск: Наука. 1966.
4. Гухман А. А. *Об основаниях термодинамики*. М.: УРСС. 2010. 384 с.
5. Русанов А. И. *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Л.: Химия. 1967. 388 с.
6. Мюнстер А. *Химическая термодинамика*. М.: ИЛ. 1971. 295 с.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Статистическая физика*. Т. 1. М.: Наука. 586 с.
8. Cahn J. W. *Spinodal decomposition*. *The 1967 Institute of Metals Lecture*. TMS AIME 1968;242: 166–180. <https://doi.org/10.1002/9781118788295.ch10>
9. Cahn J. W., Charles R. J. The initial stages of phase separation in glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*. 1965;6(5): 181–191.
10. Carpenter M. A. A “conditional spinodal” within the peristerite miscibility gap of plagioclase feldspars. *American Mineralogist*. 1981;66: 553–560. Режим доступа: [http://www.minsocam.org/ammin/AM66/AM66\\_553.pdf](http://www.minsocam.org/ammin/AM66/AM66_553.pdf)
11. Uhlmann D. R., Kolbeck A. G. Phase separation and the revolution in concepts of glass structure. *Physics and Chemistry of Glasses*. 1976;17(5): 146–158.
12. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. *Двухфазные стекла: структура, свойства, применение*. Ленинград: Наука; 1991. 276 с.
13. Bhardwaj M. C., Roy R. Effect of high pressure on crystalline solubility in the system NaCl-KCl. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1971;32: 1693–1607. [https://doi.org/10.1016/s0022-3697\(71\)80053-7](https://doi.org/10.1016/s0022-3697(71)80053-7)
14. Schiraldi A., Pezzati E., Chiodelli G. Phase diagram and point defect parameters of the system CsBr-TlBr. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1978;110: 1–16. <https://doi.org/10.1524/zpch.1978.110.1.001>
15. Eliseev A. A., Lukashin A. V., Vertigel A. A. Cryosol synthesis of  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  solid solutions. *Chemistry of Materials*. 1999;11: 241–246. <https://doi.org/10.1021/cm9807211>
16. Fedorov P. P., Mayakova M. N., Alexandrov A. A., ... Ivanov V. K. The melt of sodium nitrate as a medium for synthesis of fluorides. *Inorganics*. 2018;6(2): 38–55. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
17. Ольховая Л. А., Карпенко Г. А., Икрами Д. Д., Федоров П. П. Тройная система  $CaF_2$ - $SrF_2$ - $MnF_2$ . *Журнал неорганической химии*. 1991;36(11): 2919–2923.
18. Попов П. А., Моисеев Н. В., Каримов Д. Н., ... Федоров П. П. Теплофизические характеристики кристаллов твердого раствора  $Ca_{1-x}Sr_xF_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) *Кристаллография*. 2015;60(1): 116–122. <https://doi.org/10.7868/S002347611501018X>
19. Takahashi K., Cadatal-Raduban M., Sarukura N., Kawamata T., Sugiyama K., Fukuda T. Crystal growth and characterization of large  $Ca_{0.582}Sr_{0.418}F_2$  single crystal by Czochralski method using cone die. *Journal of Crystal Growth*. 2024;628: 127541. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127541>
20. Басиев Т. Т., Васильев С. В., Дорошенко М. Е., ... Федоров П. П. Эффективная генерация кристаллов твердых растворов  $CaF_2$ - $SrF_2$ - $Yb^{3+}$  при диодной лазерной накачке. *Квантовая электроника*. 2007;37(10): 934–937. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23451108>
21. Ушаков С. Н., Усламина М. А., Нищев К. Н., ... Осико В. В. Исследование оптических центров ионов  $Yb^{3+}$  в кристаллах твердых растворов фторидов  $CaF_2$ - $SrF_2$ - $YbF_3$ . *Оптика и спектроскопия*. 2020;5: 607–611. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.05.49317.278-19>
22. Кузнецов С. В., Конюшкин В. А., Накладов А. Н., ... Федоров П. П. Исследование теплофизических характеристик монокристаллов твердых растворов  $CaF_2$ - $SrF_2$ - $RF_3$  ( $R = Ho, Pr$ ) флюоритовой структуры. *Неорганические материалы*. 2020;56(9): 1027–1033. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20090110>
23. Normani S., Loiko P., Basyrova L., ... Camy P. Mid-infrared emission properties of erbium-doped fluorite-type crystals. *Optical Materials Express*. 2023;13(7): 1836–1850. <https://doi.org/10.1364/ome.482402>
24. Zhu C., Song J., Mei B., Li W., Liu Z. Fabrication and optical characterizations of  $CaF_2$ - $SrF_2$ - $NdF_3$  transparent ceramics. *Materials Letters* 2016;167(10): 115–117. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.083>
25. Федоров П. П., Кузнецов С. В., Маякова М. Н., ... Осико В. В. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(10): 1604–1610. Режим доступа: <https://elibrary.ru/ofrlhf>
26. Федоров П. П., Бучинская И. И., Ивановская Н. А., Коновалова В. В., Лаврищев С. В., Соболев Б. П. Фазовая диаграмма системы  $CaF_2$ - $BaF_2$ . *Доклады Академии наук*. 2005;401(5): 652–654. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9140160>



27. Wrubel G. P., Hubbard B. E., Agladze N. I., ... Campbell G. A. Glasslike two-level systems in minimally disordered mixed crystals. *Physical Review Letters*. 2006;96: 235503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.235503>
28. Heise M., Scholz G., Düvel A., Heitjans P., Kemnitz E. Mechanochemical synthesis, structure, and properties of solid solutions of alkaline earth metal fluorides:  $M_{1-x}^{a}M_x^{b}F_2$  ( $M$ : Ca, Sr, Ba). *Solid State Sciences*. 2016;60: 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.004>
29. Düvel A., Heitjans P., Fedorov P. P., Voronov V. V., Pynenkov A. A., Nishchev K. N. Thermal stability of  $Ca_{1-x}Ba_xF_2$  solid solution. *Solid State Science*. 2018;83: 188–191. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.011>
30. Александров А. А., Шевченко А. Г., Сорокин Н. И., ... Федоров П. П. Фазовые равновесия в системе  $BaF_2$ - $LaF_3$ . Сборник тезисов научно-практической конференции «Фторидные материалы и технологии», Апрель 15–19, Москва, 2024. Москва: ИОНХ РАН; 2024. с. 111–112. Режим доступа: <https://fluorchem.ru/>
31. Sobolev B. P., Tkachenko N. L. Phase diagrams of  $BaF_2$ - $(Y, Ln)F_3$  systems. *Journal of Less-Common Metals*. 1982;85: 155. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90067-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90067-4)
32. Кузнецов С. В., Федоров П. П., Воронов В. В., Самарина К. С., Ермаков Р. П., Осико В. В. Синтез порошков  $Ba_xR_{3-x}F_{17}$  ( $R$  – редкоземельные элементы) из водных растворов. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(4): 536–545. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16552940>
33. Sobolev B. P. *The rare earth trifluorides. Part 2. Introduction to materials science of multicomponent metal fluoride crystals*. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans; 2001.
34. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Low-temperature phase formation in the  $SrF_2$  -  $LaF_3$  system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(6): 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
35. Федоров П. П. Применение третьего закона термодинамики к диаграммам состояния. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(11): 1825–1844. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15249597>
36. Laughlin D. E., Soffa W. A. The third law of thermodynamics: phase equilibria and phase diagrams at low temperatures. *Acta Materialia*. 2018;45: 49–61. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.037>
37. Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф. *Курс термостатики*. М.: ОНТИ; 1936. 452 с.
38. Федоров П. П. Причины появления точек перегиба на кривых распада твердых растворов. *Журнал неорганической химии*. 2001;46(10): 1724–1728.
39. Федоров П. П. Трансформации фазовых  $T$ -х диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. II. Равновесие фаз с дополнительно наложенными условиями. *Журнал физической химии*. 1999;73(9): 1551–1556.
40. Федоров П. П., Медведева Л. В., Соболев Б. П. Бифуркации  $T$ -х фазовых диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. Флуктуация типа фазового превращения в системе  $LiF$ - $YF_3$ . *Журнал физической химии*. 2002;76(3): 1410–1415.
41. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Luginina A. A., Voronov V. V., Kuznetsov S. V., Chernova E. V. Phase diagrams of the  $BaF_2$  -  $NdF_3$  and  $BaF_2$  -  $PrF_3$  systems. *Journal of the American Ceramic Society*. 2024. <https://doi.org/10.1111/jace.20152>
42. Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>
43. Fedorov P. P. Phase equilibria in low-temperature regions of phase diagrams. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45(3): 475–488. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01099-7>
44. Федоров П. П., Чернова Е. В. Фазовые диаграммы систем диоксида циркония с оксидами иттрия и скандия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 257–267. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11106>
45. Laughlin D. E., Massalski T. B. Construction of equilibrium phase diagrams: Some errors to be avoided. *Progress in Materials Science*. 2020;120: 100715. <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100715>
46. Guell Izard A., Bauer J., Crook C., Turlo V., Valdevit L. Ultrahigh energy absorption multifunctional spinodal nanoarchitectures. *Small*. 2019;15(45): 1903834. <https://doi.org/10.1002/sml.201903834>
47. Hsieh M.-T., Endo B., Zhang Y., Bauer J., Valdevit L. The mechanical response of cellular materials with spinodal topologies. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2019;125: 401–419. <http://doi.org/10.1016/j.jmps.2019.01.002>
48. Portela C. M., Vidyasagar A., Krödel S., ... Kochmann D. M. Extreme mechanical resilience of self-assembled nanolabyrinthine materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2020;117(11): 5686–5693. <http://doi.org/10.1073/pnas.1916817117>
49. Zheng L., Kumar S., Kochmann D. M. Data-driven topology optimization of spinodoid metamaterials with seamlessly tunable anisotropy. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2021;383: 113894. <http://doi.org/10.1016/j.cma.2021.113894>
50. Kumar S., Tan S., Zheng L., Kochmann D. M. Inverse-designed spinodoid metamaterials. *npj Computational Materials*. 2020;6(1): 73. <http://doi.org/10.1038/s41524-020-0341-6>
51. Senhora F. V., Sanders E. D., Paulino G. H. Optimally-tailored spinodal architected materials for multiscale design and manufacturing. *Advanced Materials*. 2022;34(26): 2109304. <https://doi.org/10.1002/adma.202109304>
52. Гайнутдинов Р. В., Воронов В. В., Чернова Е. В., ... Федоров П. П. Кремний как наноструктурированные агрегаты халцедона. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020;8: 10–19. <https://doi.org/10.31857/S1028096020070080>
53. Nikolaichik V. I., Sobolev B. P., Sorokin N. I., Avilov A. S. Electron diffraction study and ionic conductivity of fluorite  $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$  and tysonite  $La_{1-y}Ba_yF_{3-y}$  phases in the  $BaF_2$ - $LaF_3$  system. *Solid State Ionics*. 2022;386: 116052. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116052>
54. Туркина Т. Морфологическая устойчивость фронта кристаллизации твердых  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  растворов (где  $M = Ca, Sr, Ba, R - P3Э$ ). Диссертация на соискание ученой

степени к. ф.-м. н. М.: Институт кристаллографии АН СССР. 1990. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01000054976>

55. Fedorov P. P. Nanotechnology and material science. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(3): 314–315, <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-314-315>

56. Лебединский В. И. *Вулканическая корона великой равнины*. М.: Наука. 1973. 192 с.

### Информация об авторах

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>

[ppfedorov@yandex.ru](mailto:ppfedorov@yandex.ru)

Поступила в редакцию 24.07.2024; одобрена после рецензирования 24.09.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.



# Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Краткие сообщения

Краткое сообщение

УДК 544.3

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12453>

## Оценка термодинамической стабильности гексаалюминатов $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) со структурой магнетоплюмбита в области высоких температур

К. С. Гавричев<sup>✉</sup>, В. Н. Гуськов, П. Г. Гагарин, А. В. Гуськов

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, Москва 119991, Российская Федерация

### Аннотация

Актуальность данного исследования определяется дефицитом достоверной информации по свойствам высокотемпературных материалов для энергетики и авиационно-космической техники. Целью настоящей статьи является термодинамическая оценка стабильности гексаалюминатов магния-РЗЭ  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) со структурой магнетоплюмбита - перспективных компонентов термобарьерных покрытий. Оценка выполнена на основании вычисления величин энергии Гиббса реакций разложения гексаалюминатов магния-РЗЭ на простые оксиды, а также на алюмо-магниевую шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и фаз  $\text{REAlO}_3$  в температурном диапазоне 298–1800 К. Для вычислений использованы данные по термодинамическим свойствам гексаалюминатов, рассчитанные нами из значений теплоемкости, измеренных методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 300–1800 К, и литературным величинам по термодинамическим свойствам для простых оксидов, а также  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{REAlO}_3$ . Информация по термодинамическим свойствам гексаалюминатов магния-РЗЭ, перспективных термобарьерных материалов, практически отсутствует. Целью статьи является термодинамическая оценка вероятности реакций разложения гексаалюминатов в области высоких температур.

На основании опубликованных ранее данных по высокотемпературной теплоемкости соединений состава  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) рассчитаны температурные зависимости энтропии, изменения энтальпии, которые использованы для оценки энергии Гиббса реакций разложения гексаалюминатов на составляющие оксиды.

Температурные зависимости энергии Гиббса четырех возможных реакций разложения гексаалюминатов позволили сделать выводы о термодинамической стабильности в области высоких температур.

**Ключевые слова:** гексаалюминаты, магнетоплюмбит, РЗЭ, термодинамика, термобарьерные покрытия

**Источник финансирования:** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 23-13-00051.

**Для цитирования:** Гавричев К. С., Гуськов В. Н., Гагарин П. Г., Гуськов А. В. Оценка термодинамической стабильности гексаалюминатов  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) со структурой магнетоплюмбита в области высоких температур. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 782–788. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12453>

**For citation:** Gavrichev K. S., Guskov V. N., Gagarin P. G., Guskov A. V. Evaluation of the thermodynamic stability of  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) hexaaluminates with a magnetoplumbite structure in the high temperature region. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 782–788. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12453>

✉ Гавричев Константин Сергеевич, e-mail: [gavrich@igic.ras.ru](mailto:gavrich@igic.ras.ru)

© Гавричев К. С., Гуськов В. Н., Гагарин П. Г., Гуськов А. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.



## 1. Введение

Повышение эффективности современных энергетических турбинных установок и авиационных двигателей в значительной мере зависит от создания новых материалов, позволяющих существенно увеличить температуру газов в рабочей зоне. Детали из никель-кобальтовых сплавов, используемых для изготовления ответственных деталей (например, турбинных лопаток), могут эффективно эксплуатироваться, даже при использовании охлаждения не выше 1000–1200 °C [1]. Применение оксидных покрытий металлических деталей при наличии охлаждения внутренних поверхностей дало возможность увеличить температуру рабочих газов на сотни градусов за счет создания большого градиента температуры в оксидном слое [2, 3]. Покрытия, защищающие от воздействия высокой температуры, называют термобарьерными. Еще одной важной функцией оксидных покрытий является защита от химического воздействия с веществами в газовом и конденсированном состоянии, которые образуются при сгорании топлива и в виде взвешенных частиц попадают в турбину с засасываемым воздухом [4].

До последнего времени основным материалом для создания термобарьерных покрытий являлся диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, YSZ [5]. Недостатками этого вещества являются ограничение по температуре применения (около 1200 °C), связанное с наличием фазового перехода [6], и значительная диффузия кислорода при высоких температурах, приводящая к окислению поверхности металлических деталей. В связи с этим был предложен ряд высокотемпературных сложных оксидов РЗЭ – цирконатов  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [7], гафнатов  $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  и  $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$  [8], танталатов  $\text{RETaO}_4$  и  $\text{RE}_3\text{TaO}_7$  [9, 10], ниобатов  $\text{RE}_3\text{NbO}_7$  [11] и др., которые удовлетворяли основным требованиям к термобарьерным покрытиям – имели высокие температуры плавления, отсутствие фазовых переходов в широком температурном диапазоне, низкую теплопроводность, определенный коэффициент термического расширения, механические свойства. В настоящее время проявлен также интерес к гексаалюминатам магния-РЗЭ [12], который обусловлен их меньшей, по сравнению с YSZ, теплопроводностью и потенциальной химической стойкостью к оксидам группы CMAS ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) при высоких температурах [13].

Одним из путей оценки применимости того или иного оксида термобарьерных покрытий в условиях высоких температур и коррозионном действии газов и веществ в конденсированном состоянии (в частности – расплавов) является термодинамическая оценка возможных реакций разложения (распада) сложных оксидов на более простые, а также реакций взаимодействия с веществами окружающей среды в области высоких температур, для чего необходимо определение энергии Гиббса этих реакций.

Опубликованная тройная фазовая диаграмма  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$  [14] характеризуется наличием 4 эвтектик и ряда фаз ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (рис. 1). Можно отметить, что фаза  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  со структурой магнетоблюмбита на ней не показана. Можно предположить, что для других редкоземельных элементов, начиная с тербия, на квазибинарной диаграмме  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  кроме перовскитов  $\text{REAlO}_3$  будут присутствовать и другие соединения: алюмогранаты  $\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  с моноклинной структурой.

Информация об экспериментальном определении термодинамических свойств гексаалюминатов со структурой магнетоблюмбита касаются только данных по теплоемкости и крайне ограничены. В работе [15] теплоемкость  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  определена термоаналитически и представлена в виде мелкого графика. В [16] для определения теплопроводности  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) использовали величины удель-

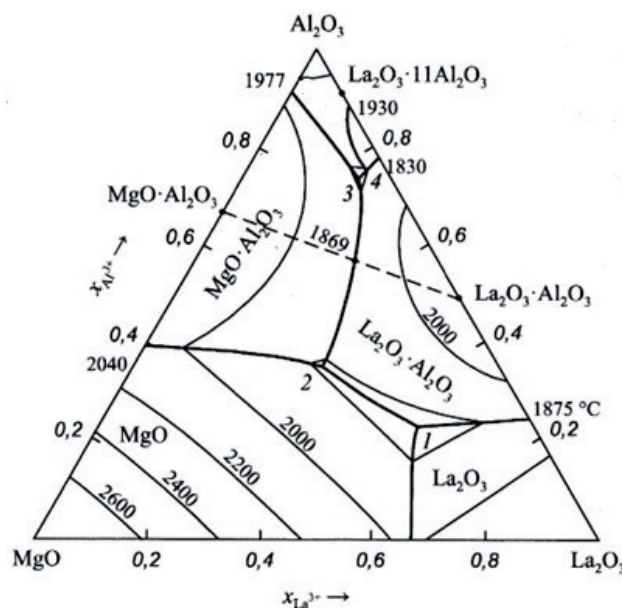


Рис. 1. Фазовая диаграмма  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$  по данным [14]

ной теплоемкости, рассчитанные по правилу Нейманна-Коппа и приведенные в графическом виде. Наиболее достоверные данные были получены измерением теплоемкости LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> и SmMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале высоких температур [17, 18, 19, 20] и представлены в виде уравнения Майера–Келли  $C_p(T) = A + B \times T - C/T^2$ .

По известным соотношениям из данных по теплоемкости могут быть рассчитаны значения энтропии и изменения энтальпии:

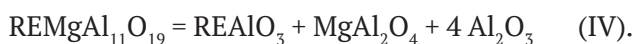
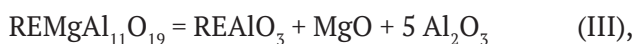
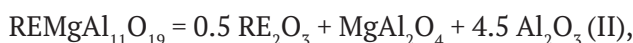
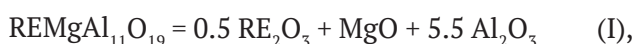
$$S^\circ(T - 298.15) = \int_{298.15}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (1)$$

и

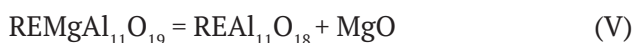
$$H^\circ(T) - H^\circ(298.15) = \int_{298.15}^T C_p dT. \quad (2)$$

## 2. Оценка энергии Гиббса

Для проведения оценки термодинамической стабильности гексаалюминатов REMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (RE=La, Pr, Nd, Sm) в области высоких температур необходимо выполнить расчет энергии Гиббса возможных реакций образования из оксидов, для которых есть данные по энтальпиям образования при 298.15 K, изменениям энтальпии и энтропии в области высоких температур:



Реакции распада на простые оксиды, алюмо-магниевою шпинель и алюминаты REAlO<sub>3</sub> со структурой перовскита выбраны потому, что они присутствуют на тройной фазовой диаграмме, приведенной в [14]. Оценка по реакции



невозможна из-за отсутствия данных для REAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>.

Для четырех приведенных выше реакций температурная зависимость энергии Гиббса, которая рассчитывается как разность величин для продуктов реакции и исходных веществ, может быть записана в виде:

Реакция (I):

$$\Delta_{r(I)} G^\circ(T) = [0.5\Delta_f G^\circ(\text{RE}_2\text{O}_3, T) + \Delta_f G^\circ(\text{MgO}, T) + 5.5\Delta_f G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T)] - \Delta_f G^\circ(\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}, T). \quad (3)$$

Реакция (II):

$$\Delta_{r(II)} G^\circ(T) = [0.5\Delta_f G^\circ(\text{RE}_2\text{O}_3, T) + \Delta_f G^\circ(\text{MgAl}_2\text{O}_4, T) + 4.5\Delta_f G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T)] - \Delta_f G^\circ(\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}, T). \quad (4)$$

Реакция (III):

$$\Delta_{r(III)} G^\circ(T) = [\Delta_f G^\circ(\text{REAlO}_3, T) + \Delta_f G^\circ(\text{MgO}, T) + 5 \times \Delta_f G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T)] - \Delta_f G^\circ(\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}, T). \quad (5)$$

Реакция (IV):

$$\Delta_{r(IV)} G^\circ(T) = [\Delta_f G^\circ(\text{REAlO}_3, T) + \Delta_f G^\circ(\text{MgAl}_2\text{O}_4, T) + 4\Delta_f G^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T)] - \Delta_f G^\circ(\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}, T). \quad (6)$$

Энергия Гиббса реакций (I–IV) может быть записана в виде суммы двух составляющих – энтальпийной и энтропийной.

Реакция (I):

$$\Delta_{r(I)} G^\circ(T) = \{[0.5\Delta_f H^\circ(\text{RE}_2\text{O}_3, T) + \Delta_f H^\circ(\text{MgO}, T) + 5.5\Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T)] - \Delta_f H^\circ(\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}, T)\} - T\{[0.5S^\circ(\text{RE}_2\text{O}_3, T) + S^\circ(\text{MgO}, T) + 5.5S^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T)] - S^\circ(\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}, T)\}. \quad (7)$$

Реакция (II):

$$\Delta_{r(II)} G^\circ(T) = \{[0.5\Delta_f H^\circ(\text{RE}_2\text{O}_3, T) + \Delta_f H^\circ(\text{MgAl}_2\text{O}_4, T) + 4.5\Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T)] - \Delta_f H^\circ(\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}, T)\} - T\{[0.5S^\circ(\text{RE}_2\text{O}_3, T) + S^\circ(\text{MgAl}_2\text{O}_4, T) + 4.5S^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T)] - S^\circ(\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}, T)\}. \quad (8)$$

Реакция (III):

$$\Delta_{r(III)} G^\circ(T) = \{[\Delta_f H^\circ(\text{REAlO}_3, T) + \Delta_f H^\circ(\text{MgO}, T) + 5\Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T)] - \Delta_f H^\circ(\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}, T)\} - T\{[S^\circ(\text{REAlO}_3, T) + S^\circ(\text{MgO}, T) + 5S^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T)] - S^\circ(\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}, T)\}. \quad (9)$$

Реакция (IV):

$$\Delta_{r(IV)} G^\circ(T) = \{[\Delta_f H^\circ(\text{REAlO}_3, T) + \Delta_f H^\circ(\text{MgAl}_2\text{O}_4, T) + 4\Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T)] - \Delta_f H^\circ(\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}, T)\} - T\{[S^\circ(\text{REAlO}_3, T) + S^\circ(\text{MgAl}_2\text{O}_4, T) + 4S^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3, T)] - S^\circ(\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}, T)\}. \quad (10)$$

Для вычисления энтальпийной составляющей в широком температурном диапазоне необходимы данные по энтальпиям соответствующих реакций при 298.15 K и температурные зависимости изменения энтальпии и энтропии для каждого участника реакции.

Необходимые для расчета термодинамические величины были заимствованы из оригинальных статей [17–24] и справочников [25–27]. В литературе имеются величины энтальпии образования для перовскитов LaAlO<sub>3</sub> и PrAlO<sub>3</sub> [28], а данных по температурной зависимости теплоемкости в литературе не найдено, в связи с чем вычисления выполнены только для соединений неодима и самария. Оценочные значения энтальпии образования гексаалюминатов REMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (RE=La, Pr, Nd, Sm) со структурой

магнетоплюмбита получены нами методом калориметрии сброса [29]. Результаты расчетов по энтальпиям и энергиям Гиббса реакций (I–IV) в области температур 298.15–1800 К представлены на рис. 2–5.

Из рис. 2 следует, что величины энергии Гиббса реакции (I) для соединений лантана, празеодима и неодима имеют положительные значения в изученном температурном интервале, в то время как для соединения самария наблюдается изменение знака на отрицательный, что

может свидетельствовать о его термодинамической нестабильности в области ниже 1400 К. Хотя следует заметить, что с учетом ошибки (порядка  $\pm 10$  кДж/моль) определения это значение может сдвинуться в область более низких температур (до 800 К). Также можно отметить общую тенденцию понижения термодинамической стабильности от лантана к самарию.

Значения энергии Гиббса реакции (II) для  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  становятся отрицательными выше 1100 К, что свидетельствует о возможности про-

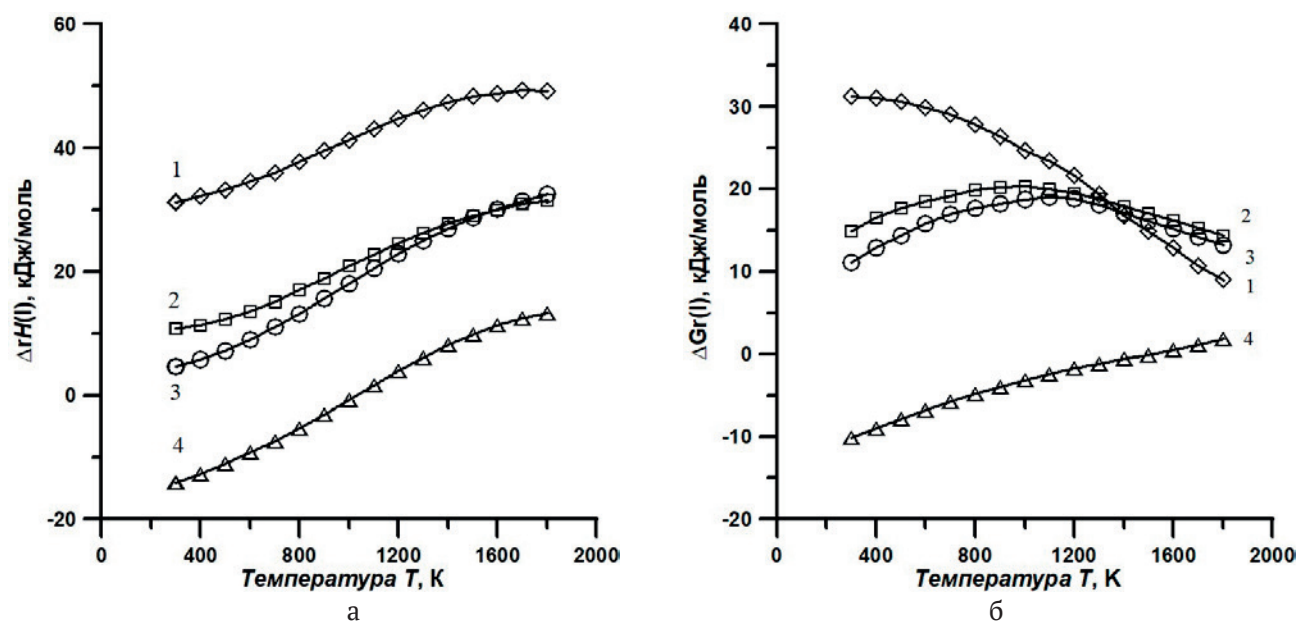


Рис. 2. Температурная зависимость энтальпии (а) и энергии Гиббса (б) реакции (I) для: 1 –  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , 2 –  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , 3 –  $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , 4 –  $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

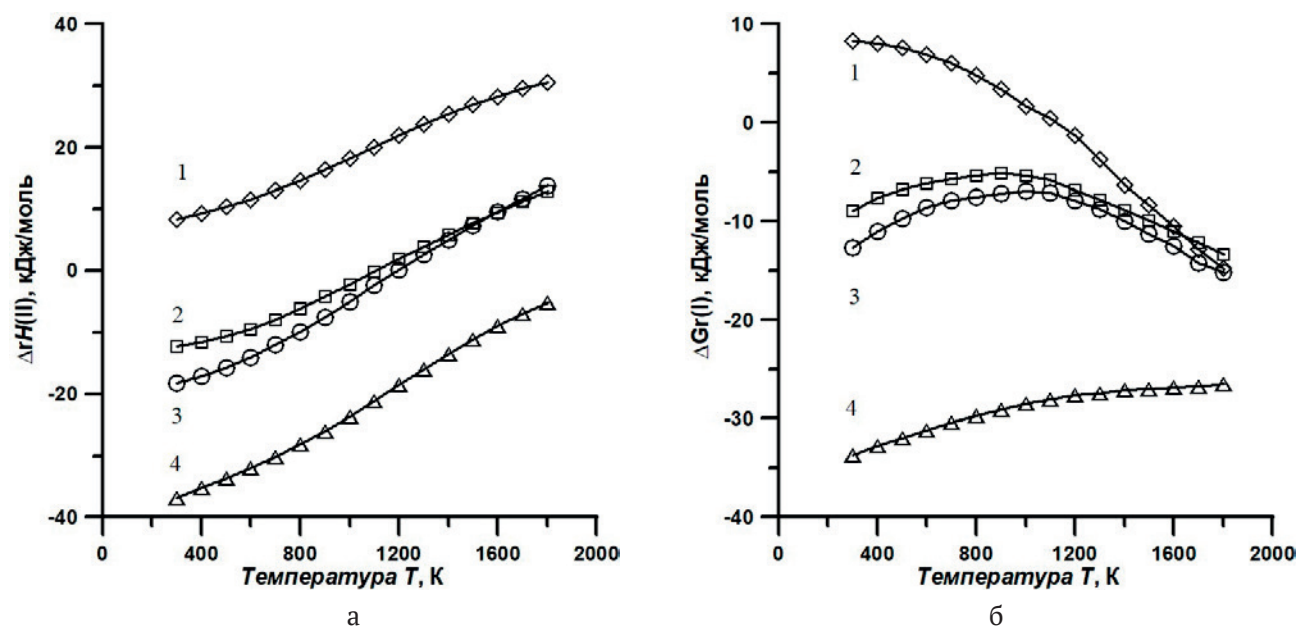


Рис. 3. Температурная зависимость энтальпии (а) и энергии Гиббса (б) реакции (II) для: 1 –  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , 2 –  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , 3 –  $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , 4 –  $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$



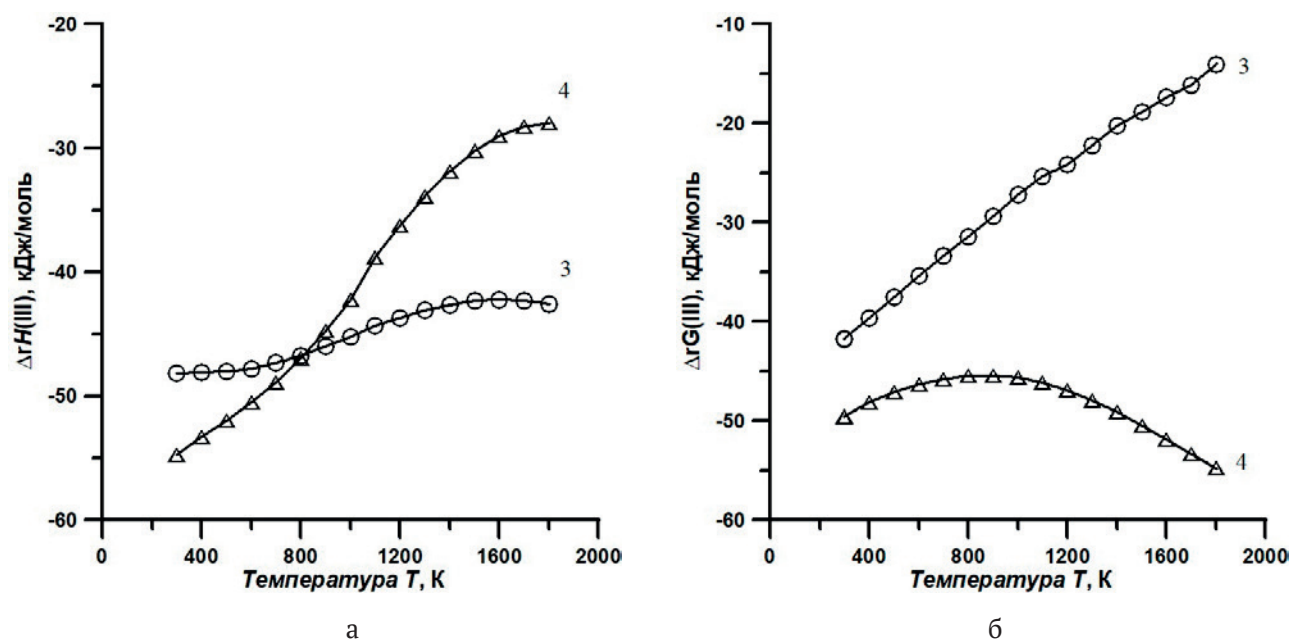


Рис. 4. Температурная зависимость энтальпии (а) и энергии Гиббса (б) реакции (III) для: 3 –  $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , 4 –  $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$

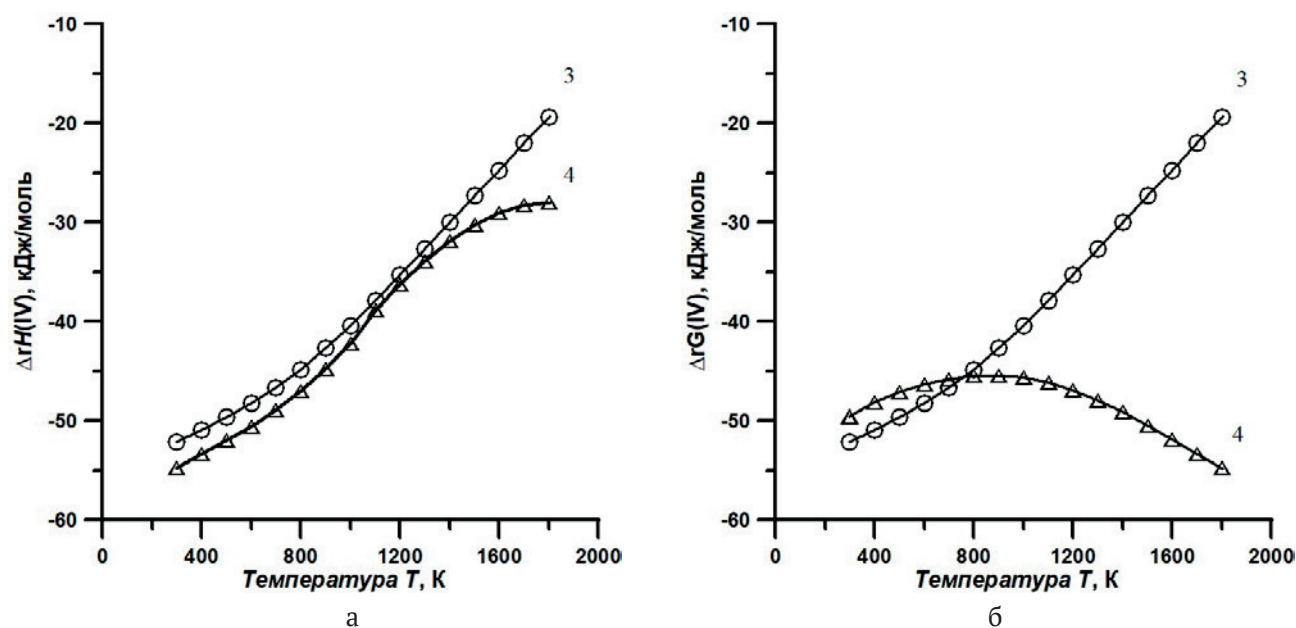


Рис. 5. Температурная зависимость энтальпии (а) и энергии Гиббса (б) реакции (IV) для: 3 –  $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , 4 –  $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ .

текания этой реакции. Судя по температурным зависимостям энергии Гиббса для  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ,  $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  и  $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , приведенным на рис. 3 и имеющим отрицательные значения, реакция (II) для этих соединений возможна во всем диапазоне высоких температур.

Судя по знаку энергии Гиббса для реакции с распадом на оксиды магния и алюминия, а также перовскиты  $\text{REAlO}_3$  ( $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ), протекание этого процесса весьма вероятно.

Существенные отрицательные величины энергии Гиббса свидетельствуют о том, что реакция (IV) получения гексаалюминатов магния-неодима и магния-самария из перовскитов, шпинели и оксида алюминия протекать не должна. Значительное различие вида зависимостей энтальпии и энергии Гиббса реакции (III) и (IV) объясняется влиянием энтропийного фактора.

### 3. Заключение

Анализ термодинамической стабильности гексаалюминатов магния-РЗЭ  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , выполненный на основе расчета энергии Гиббса реакций распада на простые оксиды, алюмо-магниевую шпинель и перовскиты  $\text{REAlO}_3$  позволил определить вероятность их протекания в широком температурном диапазоне. Показано влияние энтальпийного и энтропийного факторов на вид температурной зависимости энергии Гиббса реакций разложения гексаалюминатов на более простые оксиды.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

- Huang E-W., Tung C., Liaw P. K. High-temperature materials for structural applications: New perspectives on high-entropy alloys, bulk metallic glasses, and nanomaterials. *MRS Bulletin*. 2019;44: 847–853. <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.257>
- Lakiza S. M., Grechanyuk M. I., Ruban O. K., ... Prokhorenko S. V. Thermal barrier coatings: current status, search, and analysis. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2018;57(1-2): 82–113. <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9958-0>
- Stiger M. J., Yanar M. M., Topping M. G., Pettit F. S., Meier G. H. Thermal barrier coatings for the 21<sup>st</sup> century. *International Journal of Materials Research*. 1999;90(12): 1069–1078. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1999-901218>
- Tejero-Martin D., Bennett C., T. Hussain T. A review on environmental barrier coatings: History, current state of the art and future developments. *Journal of European Ceramic Society*. 2021;41(3): 1747–1768. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057>
- Poliarus O., Morgiel J., Żórawski W., ... Cherniushok O. Microstructure, mechanical and thermal properties of YSZ thermal barrier coatings deposited by axial suspension plasma spraying. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. 2023;23: 89(1-11). <https://doi.org/10.1007/s43452-023-00616-8>
- Горелов В. П., Беяков С. А., Абдурахимова Р. К. Фазовые переходы в моноклинном  $\text{ZrO}_2$ . *Физика твердого тела*. 2023;65(3): 472. <https://doi.org/10.21883/pss.2023.03.55589.541>
- Frommherz M., Scholz A., Oechsner M., Bakan E., Vaßen R. Gadolinium zirconate/YSZ thermal barrier coatings: Mixed-mode interfacial fracture toughness and sintering behavior. *Surface and Coating Technologies*. 2016;286: 119–128. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.012>
- Каблов Е. Н., Доронин О. Н., Артеменко Н. И., Стехов П. А., Мараховский П. С., Столярова В. Л. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  для разработки перспективных теплозащитных покрытий. *Журнал неорганической химии*. 2020;65(6): 846–855. <https://doi.org/10.31857/s0044457x20060070>
- Chen L., Hu M., Guo J., Chong X., Feng J. Mechanical and thermal properties of  $\text{RETaO}_4$  ( $\text{RE} = \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ) ceramics with monoclinic-prime phase. *Journal of Materials Science and Technology*. 2020;52: 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.051>
- Chen L., Song P., Feng J. Influence of  $\text{ZrO}_2$  alloying effect on the thermophysical properties of fluorite-type  $\text{Eu}_3\text{TaO}_7$  ceramics. *Scripta Materialia*. 2018;152: 117–121. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.03.042>
- Chen L., Guo J., Zhu Y., Hu M., Feng J. Features of crystal structures and thermo-mechanical properties of weberites  $\text{RE}_3\text{NbO}_7$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) ceramics. *Journal of American Ceramic Society*. 2021;104: 404–412. <https://doi.org/10.1111/jace.17437>
- Gadow R., Lischka M. Lanthanum hexaaluminate – novel thermal barrier coatings for gas turbine applications – materials and process development. *Surface and Coating Technologies*. 2002;151 –152: 392–399. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01642-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01642-5)
- Pitek F. M., Levi C. G. Opportunities for TBCs in the  $\text{ZrO}_2\text{--YO}_{1.5}\text{--TaO}_{2.5}$  system. *Surface and Coating Technologies*. 2007;201: 6044–6050. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.11.011>
- Михайлов Г. Г., Макровец Л. А., Смирнов Л. А. Термодинамика процессов взаимодействия компонентов жидкого металла в системе  $\text{Fe--Mg--Al--La--O}$ . *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2018;61(6): 460–465. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-6-460-465>
- Friedrich C., Gadow R., Schirmer T. Lanthanum hexaaluminate – a new material for atmospheric plasma spraying of advanced thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2001;10(4): 592–598. <https://doi.org/10.1361/105996301770349105>
- Lu H., Wang C.-An, Zhang C., Tong S. Thermo-physical properties of rare-earth hexaaluminates  $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  and  $\text{Gd}$ ) magnetoplumbite for advanced thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015;35: 1297–1306. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.030>
- Гагарин П. Г., Гуськов А. В., Гуськов В. Н., Хорошилов А. В., Рюмин М. А., Гавричев К. С. Синтез и высокотемпературная теплоемкость гексаалюминатов состава  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  и  $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ . *Журнал неорганической химии*. 2023;68(11): 1607–1613. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601062>
- Гагарин П. Г., Гуськов А. В., Гуськов В. Н., Никифорова Г. Е., Гавричев К. С. Теплоемкость и термическое расширение  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ . *Журнал неорганической химии*. 2024;69(6): принята к публикации.
- Гагарин П. Г., Гуськов А. В., Гуськов В. Н., Хорошилов А. В., Ефимов Н. Н., Гавричев К. С. Теплоемкость и

магнитные свойства  $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ . *Журнал физической химии*. 2024; принята к публикации.

20. Гагарин П. Г., Гуськов А. В., Гуськов В. Н., Рюмин М. А., Никифорова Г. Е., Гавричев К. С. Теплоемкость гексаалюмината магния-неодима  $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ . *Журнал физической химии*. 2024; принята к публикации.

21. van der Laan R. R., Konings R. J. M., van Gendren A. C. G., van Miltenburg J. C. The heat capacity of  $\text{NdAlO}_3$  from 0 to 900 K. *Thermochimica Acta*. 1999;329: 1–6 [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00006-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00006-4)

22. Kopan A. R., Gorbachuk M. P., Lakiza S. M., Tishchenko Ya. S. Thermodynamic characteristics of  $\text{SmAlO}_3$  in the range 55–300 K. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2012;51(3–4): 209–216. <https://doi.org/10.1007/s11106-012-9419-0>

23. Konings R. J. M., Beneš O., Kovács A., ... Osina E. The thermodynamic properties of the *f*-elements and their compounds. Part 2. The lanthanide and actinide oxides. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2014;4: 013101-1–013101-95. <https://doi.org/10.1063/1.4825256>

24. Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*. 2007;52: 597–647. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002>

25. Chase M. W. Jr. *NIST-JANAF thermochemical tables. Journal of Physical and Chemical Reference Data Monographs*. Washington DC: American Inst. of Physics; 1998, 1951 p.

26. Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. 3<sup>rd</sup> Edition. Published jointly by G. Platzki. VCH - Weinheim; New York; Base1; Cambridge; Tokyo: VCH. 2003 p.

27. Глушко В. П. *Термические константы веществ*. Справочник. М.: 1965–1982. Режим доступа: [https://www.chem.msu.ru/cgibin/tkv.pl?show=welcom.html&\\_ga](https://www.chem.msu.ru/cgibin/tkv.pl?show=welcom.html&_ga)

28. Zhang Y., Navrotsky A. Thermochemistry of rare-earth aluminate and aluminosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004;341: 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.04.027>

29. Gavrichiev K. S., Guskov V. N., Gagarin P. G., Guskov A. V., Khoroshilov A. V. Heat capacity and thermodynamic

properties of  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (RE = La, Pr, Nd, Sm) hexaaluminates with magnetoplumbite structure. In: *XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT-2024, July 1–5, 2024, Ivanovo, Russia RCCT-2024. Book of abstracts*. Ivanovo: JSC “Ivanovo Publishing House” Publ.; 2024. p. 318. Available at: <https://rcct.isc-ras.ru/sites/default/files/collectionabstracts/56/rcct-2024.pdf>

## Информация об авторах

Гавричев Константин Сергеевич, д. х. н., гл. н. с., заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5304-3555>  
gavrich@igic.ras.ru

Гуськов Владимир Николаевич, д. х. н., вед. н. с. лаборатории термического анализа и калориметрии, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0425-8618>  
guskov@igic.ras.ru

Гагарин Павел Георгиевич, к. х. н., с. н. с. лаборатории термического анализа и калориметрии, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6450-3959>  
gagarin@igic.ras.ru

Гуськов Антон Владимирович, к. х. н., н. с. лаборатории термического анализа и калориметрии, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0826-5495>  
a.gus@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 18.07.2024; одобрена после рецензирования 30.07.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.





# Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Аннотации на английском языке

### Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12367>

#### Complex copper-based chalcogenides: a review of phase equilibria and thermodynamic properties

M. B. Babanly<sup>1,2</sup>, L. F. Mashadiyeva<sup>1</sup>, S. Z. Imamaliyeva<sup>1</sup>, D. M. Babanly<sup>1,3</sup>, D. B. Tagiyev<sup>1</sup>, Yu. A. Yusibov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, 113 H. Javid av., Baku AZ-1143, Azerbaijan

<sup>2</sup>Baku State University, 23 Z. Khalilov st., Baku AZ-1148, Azerbaijan

<sup>3</sup>French-Azerbaijani University 183 Nizami st., Baku AZ-1010, Azerbaijan

<sup>4</sup>Ganja State University, 187 H. Aliyev av., Ganja AZ-2000, Azerbaijan

#### Abstract

Complex copper-based chalcogenides are among the most important functional materials in modern engineering and technology due to their diverse physical and physicochemical properties, environmental safety and availability. The development of new similar materials and the improvement of the applied characteristics of known compounds is largely associated with the use of approaches based on the physicochemical analysis and, in particular, the “composition-structure-property” relationship.

This review summarizes the available data on phase equilibria in ternary systems Cu-Tl(B<sup>IV</sup>, B<sup>V</sup>)-X (B<sup>IV</sup>-Si, Ge, Sn; B<sup>V</sup>-As, Sb, Bi; X-S, Se, Te) and the thermodynamic properties of their intermediate phases. Similar data are also considered for more complex systems forming solid solutions of various types of substitution based on known ternary copper chalcogenides. A significant part of the presented sets of mutually consistent data on phase equilibria and thermodynamic properties of the considered systems was obtained by our group over the past 10-15 years. Although these data cover only a small part of the systems described above, they provide great possibilities for manipulation of composition and structure, including entropic engineering strategies. The authors consider it extremely important to further develop fundamental research on phase equilibria and thermodynamic properties of complex copper chalcogenides and use their results widely in selecting alloy compositions for physical measurements.

**Keywords:** Environmentally friendly materials, Complex copper chalcogenides, Phase diagram, Solid solutions, Thermodynamic properties

**Funding:** The study was supported by the Azerbaijan Science Foundation - Grant No. AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

**For citation:** Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Tagiyev D. B., Yusibov Yu. A. Complex copper-based chalcogenides: a review of phase equilibria and thermodynamic properties. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 579–619. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12367>

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12384>

#### Functional borates and their high-pressure polymorphic modifications. Review

T. B. Bekker<sup>1,2</sup>, A. V. Davydov<sup>1,2</sup>, N. E. Sagatov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 Ac. Koptyuga ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation

<sup>2</sup>Novosibirsk State University 1 Pirogova st., Novosibirsk 630090, Russian Federation

#### Abstract

The article presents the results of many years of studies of the growth of a low-temperature modification of barium borate  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (R3c) crystals in the Na, Ba, B // O, F quaternary reciprocal system. Barium borate  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is the most important nonlinear optical crystal of the UV spectrum. The key factor determining the quality of crystals is the choice of an optimal solvent. The article presents phase diagrams and the results of the growth of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals in several subsystems of the studied quaternary reciprocal system. Using atomistic modeling, we predicted and then experimentally obtained new high-pressure modifications:  $\gamma$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (P2<sub>1</sub>/n), whose structure includes edge-sharing tetrahedra, and d-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with assumed symmetry Pa $\bar{3}$ . In our study, we also focused on a solid solution with an “antizeolite” structure, which also crystallizes in the Na, Ba, B // O, F system.

**Keywords:** Low-temperature modification of barium metaborate, Quaternary reciprocal system, High-temperature solution growth, Borates with “antizeolite” structure

**Funding:** The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 24-19-00252, <https://rscf.ru/project/24-19-00252/>

**For citation:** Bekker T. B., Davydov A. V., Sagatov N. E. Functional borates and their high-pressure polymorphic modifications. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 620–632. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12384>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12396>**Nonstoichiometry of refractory inorganic compounds with a volatile component determined by new methods of physicochemical analysis. Review**

I. G. Vasilyeva

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of Siberian Branch Russian Academy of Sciences 3 Lavrent'ev ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation***Abstract**

The nonstoichiometry of refractory compounds with a volatile component is based on solid-phase and heterophase processes. At the same time, measurements of the parameters of these high-temperature phase transformations are often inaccurate. The inaccuracy results from the instability of the equipment as well as the behavior of themselves samples. To overcome these limitations, we developed three new methods of physicochemical analysis, which were then used in a comprehensive approach to the study of nonstoichiometry and the chemical composition of defective phases at the macro and micro levels. We refer to are high-speed thermal analysis, static tensimetric membrane technique, and stoichiographic differential dissolution method. The methods were used to measure temperatures up to 2400 °C, pressure up to 10 atm, and the degree of nonstoichiometry up to  $10^{-4}$  mol. %.

The review demonstrates the effectiveness of the proposed methodology applied to refractory compounds  $\text{LnS}$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{P3M}$ ),  $\text{Yb}(\text{Ln})_{14}\text{MnSb}_{11}$ ,  $\text{ZrGeO}_4$ ,  $\text{Zr}_3\text{GeO}_8$ ,  $\text{MgO}$ , and  $\text{Mg}(\text{Ru})\text{O}$ , as well as highly volatile REM polychalcogenides and  $\text{ZnMo}(\text{W})\text{O}_4$ , presented in the form of powders, large crystals, ceramics, and films. For each of the studied substances, fundamental knowledge was gained regarding their spatial-temporal evolution responsible for the occurrence and the degree of nonstoichiometry. The data was obtained by studying  $T$ - $x$  and  $p$ - $T$  diagrams and by using of the stoichiographic method to determine the phase purity, microstructural inclusions, and spatial chemical inhomogeneity of individual phases at a micro level.

The obtained new quantitative thermodynamic and physicochemical data regarding the nonstoichiometry of the studied compounds was used as a basis for the choice of the composition and the design of the crystallization process, sintering and chemical deposition of thin films to realize a directed synthesis of materials with the desired properties. The review was initiated by Professor Magomed Babanly, DSc in Chemistry, Associate Member of the Russian Academy of Sciences, and editor of the special issue of the journal *Condensed Matter and Interphases* dedicated to physicochemical analysis in material science.

**Keywords:** Refractory chemically unstable compounds, Physicochemical analysis, Phase diagrams, nonstoichiometry

**Funding:** The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the Government Order by Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (agreement No. 21031700315-2).

**For citation:** Vasilyeva I. G. Nonstoichiometry of refractory inorganic compounds with a volatile component determined by new methods of physicochemical analysis. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 633–645. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12396>

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12398>**Phases with layered (AB) and “defective” ( $\text{A}_2\text{B}_3$ ) structures in  $\text{A}^{\text{III}}\text{--B}^{\text{VI}}$  systems Part 1. Structural uniqueness and properties of bulk samples and films. Review**A. Yu. Zavrazhnev<sup>1</sup>, N. Yu. Brezhnev<sup>2</sup>, I. N. Nekrylov<sup>1</sup>, A. V. Kosyakov<sup>1</sup>, V. F. Kostryukov<sup>1</sup><sup>1</sup>Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State Agricultural University,

1 Michurin st., Voronezh 394087, Russian Federation

**Abstract**

The review analyses and, where possible, reconciles data on two large groups of inorganic substances that are very unusual in terms of structure and properties, designated as  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  compounds. The structures and properties of typical compounds of these systems:  $\text{A}_1^{\text{III}}\text{B}_1^{\text{VI}}$  and  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  were considered. The relationship between the structure and the nature of the chemical bond and the organization of stoichiometric vacancies in crystal lattices is described in detail. The genesis of structures was analyzed for various modifications of  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  sesqui-chalcogenides. The transformations of these compounds into each other were also considered in relation with the ordering/disordering processes of stoichiometric vacancies. The possibilities of forming nanolayer structures, tubulenes, and intercalates were demonstrated for  $\text{A}_1^{\text{III}}\text{B}_1^{\text{VI}}$  layered compounds. The prospects for the application of both nanolayer coatings and bulk single crystals of  $\text{A}_1^{\text{III}}\text{B}_1^{\text{VI}}$  and  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  phases were analyzed. The presented review is based on the analysis of both literary data and the results of the studies of the authors and some other researchers of Voronezh State University.

**Keywords:** Gallium chalcogenides, Indium chalcogenides, Stoichiometric vacancies, Polymorphism, Vacancy ordering, Epitaxy, Layered structure

**For citation:** Zavrazhnev A. Y., Brezhnev N. Y., Nekrylov I. N., Kosyakov A. V., Kostryukov V. F. Phases with layered (AB) and “defective” ( $\text{A}_2\text{B}_3$ ) structures in AIII–BVI systems. Part 1. Structural uniqueness and properties of bulk samples and films. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 646–665. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12398>

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12397>**Phase transformations in systems formed by titanium, silicon, aluminum, and zirconium oxides: Phase diagrams prediction and modeling. Review**V. I. Lutsyk, A. E. Zelenaya<sup>✉</sup>, V. P. Vorob'eva*Institute of Physical Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6 Sakhyanova st., Ulan-Ude 670047, Russian Federation***Abstract**

This paper provides a review of variants of phase diagrams of binary and ternary systems constituting the  $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$  four-component system.

The study involved building spatial (three-dimensional (3D)) computer models of the isobaric phase diagrams for four ternary oxide systems (and their variants, in case of contradicting initial data obtained by different researchers) constituting this quaternary system.

The geometric structure of its phase diagram was also predicted. For this purpose, phase diagram models were constructed as geometric objects in three-dimensional (3D) or four-dimensional (4D) space in the “concentration-temperature” coordinates by assembling (hyper) surfaces (unruled and ruled) and/or phase regions.

As a result:

- For the  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system, it was considered possible variants of the structure of liquidus surfaces. These variations were due to availability of different theories describing the formation of compounds in the  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  binary system ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  can melt congruently or incongruently and either possesses or does not possess the property of polymorphism).
- For the  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  systems, 3D-models of phase diagrams were developed at temperatures above 1,280 and 1,400 °C, respectively. The temperature limits were due to the lack of definitive description of the structure of subsolidus regions in the  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  binary bounding system.
- Since the main contradictions in the  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  system are associated with the type of phase reaction related to zircon formation (peritectic or peritectoid), the 3D model of the phase diagram was built according to the second variant, which involved the formation of the internal field of liquidus corresponding to the primary crystallization of  $\text{ZrSiO}_4$ .

The structure of the phase diagrams in the subsolidus was deduced for all four systems. It was also shown that in these systems at decreasing of temperature triangulation had a place twice.

For the  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  quaternary system, a scheme of phase reactions with the participation of the melt was deduced. This scheme includes six five-phase invariant reactions: two peritectic, two eutectic, and two quasi-peritectic reactions.

**Keywords:** Phase diagrams, Computer modeling, Four-dimensional visualization, Titanium, aluminum, Silicon, and Zirconium oxides

**Funding:** This work was performed under the program of fundamental research of the Institute of Physical Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, project No. 0270-2024-0013.

**For citation:** Lutsyk V. I., Zelenaya A. E., Vorob'eva V. P. Phase transformations in systems formed by titanium, silicon, aluminum, and zirconium oxides: Phase diagrams prediction and modeling. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;25(3): 666–686. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12397>

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12415>

**Sodium fluoride and rare earth trifluorides systems. Review**

**P. P. Fedorov<sup>1</sup>, I. I. Buchinskaya<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilova st., Moscow 119991, Russian Federation

<sup>2</sup>Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Centre “Kurchatov Institute,” 59 Leninskii pr., Moscow 119333, Russian Federation

**Abstract**

$\text{NaF-RF}_3$  systems, which are composed of sodium fluorides and rare earth trifluorides, are sources of many functional materials. Data on phase formation and phase equilibria in these systems were analyzed. The polymorphism and morphotropy of rare earth fluorides were considered taking into account the influence of pyrohydrolysis. A summary series of  $\text{NaF-RF}_3$  phase diagrams are presented and the coordinates of invariant equilibria are tabulated. The data of research by Thoma et al., performed in the sixties of the twentieth century, are now only of historical interest. In these systems,  $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$  (cubic,  $R = \text{Pr-Lu, Y}$ ) and  $\beta\text{-Na}_{3x}\text{R}_{2-x}\text{F}_6$  (hexagonal,  $R = \text{La-Lu, Y}$ ) phases of variable composition with fluorite and gagarinite structures, respectively, are formed. In addition, solid solutions based on rare earth trifluorides with the  $\text{LaF}_3\text{-tysonite}$  ( $R = \text{La-Gd}$ ) structure and the berthollide phase of such a structure in the system with  $\text{TbF}_3$  were identified. Data was presented on the concentration dependence of the lattice parameters of fluorite phases. High temperature  $\alpha$ -phases with maxima on the melting curves allow growing single crystals from the melt. A complex pattern of ordering of these phases with decreasing temperature was observed. Low-temperature syntheses of intermediate phases in these systems led, in accordance with the Ostwald's step rule, to the initial formation of nonequilibrium phases of a fluorite structure, usually designated as “ $\alpha\text{-NaRF}_4$ ”, which were then replaced by equilibrium low-temperature hexagonal phases of “ $\beta\text{-NaRF}_4$ ”. The hexagonal phase in the  $\text{NaF-YF}_3$  system, doped with ytterbium and erbium (“ $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ ”), is one of the most well-known, efficient up-conversion phosphors.

**Keywords:** Sodium fluoride, Rare earth fluorides, Phase diagrams, Fluorite, Gagarinite, Morphotropy

**Funding:** The work was carried out within the framework of state assignments of the General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences and the National Research Centre “Kurchatov Institute”.

**For citation:** Fedorov P. P., Buchinskaya I. I. Sodium fluoride and rare earth trifluorides systems. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 687–705. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12415>

## Original articles

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12428>

**Phase transformations of ternary copper iron sulfide  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$  under temperature variations: thermodynamic and kinetic aspects**

**I. G. Vasilyeva<sup>1</sup>, E. F. Sinyakova<sup>2</sup>, S. A. Gromilov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of Siberian Branch Russian Academy of Sciences 3 Lavrent'ev ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation

<sup>2</sup>VS Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch Russian Academy of Sciences pr. Akademika Koptyuga 3, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

**Abstract**

The article considers ternary sulfide  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_3$  with a metal/sulfur ratio corresponding to the complete stoichiometry of cubanite  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  as an intermediate phase of a solid solution with chemically disordered Cu and Fe cations in the ordered anionic framework. A new approach to determining the nature of the solid solution, its stability and behavior during cooled over a wide temperature and time range is suggested. To synthesize the sample, we used controlled directional solidification of a homogeneous melt with the  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_3$  composition under quasi-equilibrium conditions and obtained a solidified zoned ingot, where the distribution of Cu, Fe, and S elements along its length was quantitatively determined. To detect small-scale structural and chemical changes, we used optical and electron microscopy methods, electron-probe X-ray spectral microanalysis, full-profile X-ray diffraction analysis, and the differential dissolution method, which allowed



to determine the phase and chemical states of the samples both at the macro level and with a high spatial resolution. With this approach, we established the following:  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_3$  is an intermediate phase of a system with end-members of cubanite  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  and chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$ ; a homogeneous solid solution of chalcopyrite with 5 mol. % of cubanite exists near 930 °C with a chaotic distribution of Cu and Fe between the existing crystallographic positions; a solid solution of chalcopyrite with 6 mol. % of cubanite at 900 °C facilitates lattice strain relaxation through the formation of a block nanostructure; there is a solid solution of cubanite with 30 mol. % of chalcopyrite at 900–720 °C, with small-size clusters with a chalcopyrite stoichiometry evenly distributed inside the  $\text{Cu}_{0.94}\text{Fe}_2\text{S}_3$  matrix. The factors determining the evolution and stability of solid solutions are discussed taking into account the polymorphism of chalcopyrite phase. The newly obtained data is important for the synthesis of magnetic nanosized Cu-Fe sulfide materials and can also be used in the processing of sulfide ores rich in copper.

**Keywords:** System Cu-Fe-S, Directional Crystallization, Solid Solutions, Ordering

**Funding:** The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the Government Order by Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (agreement No. 121031700315-2) and V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (agreement No. 122041400237-8).

**Acknowledgements:** Scanning electron microscopy and energy-dispersive spectrometry (SEM/EDS) studies were performed at the Centre for Collective Use of Multielement and Isotope Studies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

**For citation:** Vasilyeva I. G., Sinyakova E. F., Gromilov S. A. Phase transformations of ternary copper iron sulfide  $\text{Cu}_{1.1}\text{Fe}_{1.9}\text{S}_{3.0}$  under temperature variations: thermodynamic and kinetic aspects *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 706–715. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12428>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12435>

#### Physicochemical study of the processes of $\beta$ -cyclodextrin hydrates dehydration

L. N. Zelenina<sup>1,2</sup>, T. V. Rodionova<sup>1</sup>, T. P. Chusova<sup>1</sup>, A. V. Sartakova<sup>1,2</sup>, A. Yu. Manakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 Lavrent'ev ave., Novosibirsk 630090, Russian Federation

<sup>2</sup>Novosibirsk State University, 2 Pirogova st., Novosibirsk 630090, Russian Federation

#### Abstract

The research involved synthesizing  $\beta$ -cyclodextrin hydrates of the  $\beta\text{-CD}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 11.9\text{--}0.9$ ) composition.

The obtained compounds were studied by powder X-ray diffraction (XRD), which revealed the transition from a monoclinic unit cell to an orthorhombic one with a decrease in the water content in the samples. The pressure of saturated vapor of the water in the  $\beta\text{-CD}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 10.6\text{--}7.0$ ) hydrates was measured by static tensimetry with membrane null-manometer over a wide temperature range (293–384 K) under conditions of a quasi-constant hydrate composition. The measured vapor pressure increases in proportion to the increase in the water content of the hydrate samples.

The experimental data reduced to a single composition of  $\beta\text{-CD}\cdot 1\text{H}_2\text{O}$  were approximated by the  $\ln p(1/T)$  equation, from which the thermodynamic parameters ( $\Delta_{\text{pr}}H^\circ$  and  $\Delta_{\text{pr}}S^\circ$ ) of the process of  $\beta$ -cyclodextrin hydrate dehydration were calculated. This information was used to estimate the binding energies of the water molecules to the  $\beta\text{-CD}$  framework.

**Keywords:**  $\beta$ -cyclodextrin hydrates, PXRD, Static tensimetry, Saturated vapor pressure, Dehydration enthalpy and entropy

**Funding:** The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation (project No. 24-23-00237).

**For citation:** Zelenina L. N., Rodionova T. V., Chusova T. P., Sartakova A. V., Manakov A. Yu. Physicochemical study of the processes of  $\beta$ -cyclodextrin hydrates dehydration. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 716–724. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12435>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12446>

#### The solid-phase equilibria in the $\text{GeBi}_2\text{Te}_4\text{-SnBi}_2\text{Te}_4\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ system at 300 K and the characterization of tetradymite-type layered solid solutions

E. R. Nabyev<sup>1</sup>, E. N. Orujlu<sup>2</sup>, A. I. Aghazade<sup>3</sup>, A. A. Hasanov<sup>2</sup>, M. B. Babanly<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Ganja State University, 429 Heydar Aliyev ave., Ganja AZ-2001, Azerbaijan

<sup>2</sup>Azerbaijan State Oil and Industry University, 6/2,1 Azadliq ave., Baku AZ-1010, Azerbaijan

<sup>3</sup>Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, 113 H. Javid ave., Baku, AZ-1143, Azerbaijan

<sup>4</sup>Baku State University, 23 Z. Khalilov, Baku Az-1048, Azerbaijan

#### Abstract

The  $\text{GeTe-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$  system is of great interest due to the potential formation of a series of cation-substituted solid solutions based on ternary layered compounds with a tetradymite-type structure, which have significant potential as valuable thermoelectric materials and topological insulators. This study presents the results of investigating this system in the composition range of  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4\text{-SnBi}_2\text{Te}_4\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  using powder X-ray diffraction analysis. Particular attention is given to obtaining equilibrium alloys.

An isothermal section of the phase diagram at 300 K has been constructed, consisting of four single-phase regions separated by three two-phase regions. The X-ray diffraction patterns of the equilibrium alloys were refined using the Rietveld method. The obtained diffraction results clearly indicate the presence of continuous series of solid solutions along the sections  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4\text{-SnBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7\text{-SnBi}_4\text{Te}_7$ , and  $\text{GeBi}_6\text{Te}_{10}\text{-SnBi}_6\text{Te}_{10}$ . The lattice parameters for all the solid solution series were determined, showing a linear increase with the rise in Sn concentration.

**Keywords:** Solid solutions, Germanium bismuth tellurides, Tin bismuth tellurides, Topological insulators, Isothermal section, XRD

**Funding:** The work was partially supported by the Azerbaijan Science Foundation - Grant № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

**For citation:** Nabyev E. R., Orujlu E. N., Aghazade A. I., Hasanov A. A., Babanly M. B. The solid-phase equilibria in the  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4\text{-SnBi}_2\text{Te}_4\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  system at 300 K and characterization of tetradymite-type layered solid solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 725–731. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12446>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12447>

**The effect of the aging time of the  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  coagel: features of its phase formation and the evolution of its adsorption properties**

Sh. O. Omarov<sup>1</sup>, N. A. Pakhomov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ioffe Institute, 26 ul. Politechnicheskaya, Saint Petersburg 194021, Russian Federation

<sup>2</sup>St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), 26 Moskovskiy pr., Saint Petersburg 190013, Russian Federation

**Abstract**

To date, researchers have failed to provide a physicochemical explanation of the crystallization of low-soluble X-ray amorphous  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  caused by its aging in contact with the mother liquor. Data obtained in previous studies may be erroneous due to the unpredictable effect of  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  impurity ions. This study is aimed at establishing the regularities and features of the phase formation, as well as changes in the adsorption properties of  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and the functional composition of the  $\text{ZrO}_2$  surface depending on the aging time of the  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  coagel in contact with the mother solution and in absence of impurity ions. The research was carried out on  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  obtained by direct precipitation at pH = 10 followed by aging for 6–406 h in a fluoroplastic reactor and on  $\text{ZrO}_2$  obtained by heat treatment of the corresponding  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  at 500 °C.

The properties of  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{ZrO}_2$  were studied by methods of synchronous thermal analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, low-temperature  $\text{N}_2$  sorption, vacuum infrared spectroscopy, infrared spectroscopy, and temperature programmed desorption of molecular probes. It was shown that there is an extremum of the phase composition and adsorption properties of  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{ZrO}_2$  after 24–96 h of aging.

It was established for the first time that the process of decomposition of dense aggregates of primary particles and submicron and micron aggregates and agglomerates of X-ray amorphous  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  accompanied by the appearance of edge OH-groups precedes its crystallization in contact with the mother solution (6–48 h). Further aging (96–406 h) revealed a gradual crystallization of  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  in the form of a mixture of the tetragonal and monoclinic phases of  $\text{ZrO}_2$  in a 1:1 ratio as a result of the attachment of primary particles of  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  with the participation of edge and bridging OH groups. Acid-base properties of the  $\text{ZrO}_2$  surface are in extreme dependence on the aging time. With prolonged aging (more than 213 hours), the acid function of the  $\text{ZrO}_2$  surface begins to prevail due to the participation of the basic edge OH groups in the attachment of the  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  primary particles. The observed changes are discussed from the perspective of the theory of oriented attachment of nanocrystals.

**Keywords:** Zirconium, Dioxide, Hydrated, Phase, Porosity, Morphology, Attachment, Surface, Acidity, Basicity

**Funding:** The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of state order to Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, project No. FFUG-2024-0036

**Acknowledgments:** The authors thank Tenevich M. I. for the study using the scanning electron microscopy method on the equipment of the Engineering Center of St. Petersburg State Technological Institute, as well as Fedorov S. P. and Serazhim M. S. for the study using the low-temperature nitrogen sorption method on the equipment of the Laboratory of Catalytic Technologies of St. Petersburg State Technological Institute.

**For citation:** Omarov Sh. O., Pakhomov N. A. The effect of the aging time of the  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  coagel: features of its phase formation and the evolution of its adsorption properties. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 732–744. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12447>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12450>

**Phase subsolidus separation of the Ge–P–Sn ternary system**

G. V. Semenova, T. P. Sushkova, A. N. Golentsova

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

**Abstract**

2D materials are becoming increasingly attractive for use in modern electronic devices due to new properties that can arise from reduced dimensionality and the quantum confinement of charge carriers. Many studies are aimed at the search for materials characterized by a layered structure, which allows obtaining chemically stable atomic layers without surface broken bonds. Binary compounds of elements of IV (Si, Ge, Sn) and V (P, As) groups form layered structures in which two-dimensional layers with covalent bonds are bound by weak van der Waals forces, and from this point of view they can be considered as being promising 2D materials. However, it should be noted, that obtaining crystals of compounds of this class is associated with significant difficulties due to the high vapor pressure of phosphorus. Attempts have been made to obtain the GeP samples from tin melt solutions, which can significantly soften the synthesis conditions. The study of phase equilibria and the construction of a phase diagram of the Ge–P–Sn ternary system would allow approaching the production of both bulk and two-dimensional samples of germanium phosphide, as well as determining the possibility of alloying them with tin.

In this study, based on the investigation of several alloys of the Ge–P–Sn ternary system using the X-ray phase analysis, it was established that the phase subsolidus separation of the state diagram is carried out by the  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ –Ge,  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ –GeP,  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ –GeP and  $\text{SnP}_3$ –GeP sections. The composition of the alloys corresponded to the figurative points of the intersecting sections. A scheme of phase equilibria in the Ge–P–Sn system was proposed. This scheme assumes the existence of a nonvariant peritectic equilibrium  $\text{L} + \text{Ge} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{GeP}$  and eutectic processes  $\text{L} \leftrightarrow \text{Ge} + \text{Sn} + \text{Sn}_4\text{P}_3$  and  $\text{L} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{GeP} + \text{SnP}_3$ .

The study of alloys using the differential thermal analysis method allowed determining the temperatures of these processes, equal to 795 K, 504 K, and 790 K, respectively. The  $T$ - $x$  diagram of the Sn–GeP polythermal cross section, which experimentally confirms the proposed scheme, was constructed.

**Keywords:** Phase diagrams, Germanium phosphide, Tin phosphides, Ge–P–Sn system, Subsolidus phase separation

**Acknowledgments:** X-ray powder diffraction studies were performed using the equipment of the VSU Centre for Collective Use of Scientific Equipment.

**For citation:** Semenova G. V., Sushkova T. P., Golentsova A. N. Phase subsolidus separation of the Ge–P–Sn ternary system. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 745–754. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12450>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12449>

**Behavior of major and minor elements during directional crystallization of Fe-Ni-Cu-S-(Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag, Au) melt**

**E. F. Sinyakova, K. A. Kokh**

*V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Koptyuga 3, Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

**Abstract**

The Cu-Fe-Ni-S system is unique in terms of the number of crystalline phases with a variety of combinations of properties, which makes it relevant for prospective material studies. The phases of this system compose typical associations of massive zonal sulfide Cu-Ni ores, and their copper-rich zones are characterized by a high content of noble metals. Therefore, this system is among the most important of those used for the geochemistry of sulfides and for the metallurgy of copper and nickel. There is insufficient quantitative information on the equilibrium distribution coefficients of macrocomponents and the behavior of impurities upon crystallization of solid solutions in the region of the solid-melting diagram corresponding to natural ores or intermediate products of metallurgical production. Therefore, the goal of the work was to obtain new data on the phase diagram of the Cu-Fe-Ni-S system and corresponding phases of noble metals (Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag, Au) during the process of fractional crystallization of the melt simulating zonal copper-rich ores of platinum-copper-nickel sulfide deposits.

We conducted quasi-equilibrium directional crystallization of the melt with a composition of (at. %): Fe 29.20, Ni 5.85, Cu 17.60, S 47 with addition of 0.05% of Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag, and Au. The obtained sample was studied using optical and scanning electron microscopy, energy-dispersive spectrometry (SEM/EDS), and X-ray phase analysis. Differential thermal analysis (DTA) was used to determine the liquidus temperatures along the crystallization path.

The distribution of macrocomponents along the cylindrical ingot showed that it consisted of five primary zones. Primary phases and phase associations crystallized from the melt in the following sequence: mss / mss + iss / iss / iss + bnss / bnss + pnss, where mss is monosulfide solid solution  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{S}_{1+x}$ , iss is intermediate solid solution  $(\text{Cu,Fe})\text{S}_{1-x}$ , bnss is bornite solid solution  $\text{Cu}_{5+3x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_{4+3x}$ , and pnss is pentlandite solid solution  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})\text{S}_8$ . This indicated a complex structure of the solid-melting diagram in the studied region. We determined the crystallization temperatures of mss and iss. A new type of secondary (phase) zoning was identified, formed as a result of subsolidus transformations of primary phases, which can be present in Cu-Ni sulfide ores. It was found that impurities can dissolve in the main sulfide phases, form individual microphases in the sulfide matrix, or be present in these microphases in the form of solid solutions. The main concentrators of Pd were pn and sug. Ir, Rh, and Ru were distributed between mss and pn, and Ag preferred bnss. Most impurities of noble metals formed inclusions as independent microphases:  $\text{RuS}_2$ ,  $\text{Pt}_3\text{Fe}$ , Au\* gold-based alloy, Pt-Fe-Au alloy,  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ , and native Ag. The results of the work showed that the behavior of macrocomponents could be described using distribution coefficients, and the behavior of microcomponents did not strictly correspond to the classical theory of fractional crystallization of multicomponent melts with impurities.

**Keywords:** Cu-Fe-Ni-S system, Phase equilibria, Noble metals, Directional crystallization, DTA

**Funding:** The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation under the state assignment of the Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences No. 122041400237-8 and No. 122041400031-2.

**Acknowledgements:** Powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectrometry (SEM/EDS) studies were performed at the Centre for Collective Use of multi-element and isotope studies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

**For citation:** Sinyakova E. F., Kokh K. A. Behavior of major and minor elements during directional crystallization of Fe-Ni-Cu-S-(Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Ag, Au) melt. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 755–771. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12449>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12451>

**Labile states are the basis of functional materials**

**P. P. Fedorov**

*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilova st., Moscow 119991, Russian Federation*

**Abstract**

The available data refute the widespread postulate of thermodynamics, according to which labile states are physically unrealizable, unobservable and, thus, devoid of practical interest, since the transition to a stable state does not require overcoming a potential barrier, and a random fluctuation leads to an accelerated shift of the system from the initial state. The cases when a system remains in a labile state for an indefinite period of time are well known. The corresponding states are not only observable, but can be used to create functional materials.

The article analyses low-temperature phase equilibria and spinodal behavior in a number of binary systems containing solid solutions with a fluorite structure, such as  $\text{CaF}_2$ - $\text{SrF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ - $\text{BaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ - $\text{RF}_3$  ( $\text{R} = \text{La, Nd}$ ),  $\text{SrF}_2$ - $\text{LaF}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ . The investigation of low temperature phase formation in the  $\text{BaF}_2$ - $\text{LaF}_3$  system allowed to reveal the decomposition of the solid solution  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  with a binodal curve. In the  $\text{SrF}_2$ - $\text{LaF}_3$  system the equilibrium solubility curve of lanthanum fluoride in strontium fluoride is expressed at the inflection point on the solvus curve with a practically horizontal tangent, which corresponds to the bifurcation point – the practical coincidence of the critical point of the nonequilibrium binodal/spinodal with the solvus curve. The  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_2$  continuous solid solution obtained by the mechanochemical method and possessing high fluorine-ion conductivity, remains in a labile state for an indefinitely long period of time. Upon heating, it disintegrates with an exothermic effect at 420–450 °C. In all other fluoride systems, single crystals grown from the melt retain the functional characteristics of photonics materials for years and have no signs of degradation.

Obviously, the technological stability of crystalline samples of the listed solid solutions is determined by the extremely low values of the cation diffusion coefficients. The systems are “falling”, but too slowly to detect it. The fine architecture of materials in a labile state is of considerable interest.

**Keywords:** Phase diagrams, Stability, Spinodal, Architecture of spinodal decomposition

**Funding:** The study was funded by a grant Russian Science Foundation No. 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167>

**Acknowledgements:** The author is grateful to A. V. Naumov, A. I. Popov, V. V. Gusarov for discussing the problem, A. A. Alexandrov and A. A. Luginina for conducting the experiments.

**For citation:** Fedorov P. P. Labile states are the basis of functional materials. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 772–781. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12451>



## Short communications

Short communication

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12453>**Evaluation of the thermodynamic stability of  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (RE = La, Pr, Nd, Sm) hexaaluminates with a magnetoplumbite structure in the high temperature region****K. S. Gavrichiev, V. N. Guskov, P. G. Gagarin, A. V. Guskov***Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 31 Leninsky pr., Moscow 119991, Russian Federation***Abstract**

This study is important due to the lack of reliable data about the properties of high temperature materials for energy production and aerospace engineering. The purpose of this article was to evaluate the thermodynamic stability of RE magnesium hexaaluminates  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (RE = La, Pr, Nd, Sm) with a magnetoplumbite structure, which are promising components for thermal barrier coatings. For this, we calculated the values of the Gibbs energy of the decomposition reactions of RE magnesium hexaaluminates into simple oxides and aluminum-magnesium spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{REAlO}_3$  phases in the temperature range of 298–1,800 K. For calculations, we used data on the thermodynamic properties of hexaaluminates calculated from the values of heat capacity measured by differential scanning calorimetry in the range of 300–1,800 K and from values of thermodynamic properties of simple oxides,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , and  $\text{REAlO}_3$  provided in previous research. There is hardly any information about the thermodynamic properties of RE magnesium hexaaluminates, which are promising thermal barrier materials. The purpose of the article is to provide a thermodynamic evaluation of the probability of decomposition reactions of hexaaluminates in the high temperature region.

Previously published data on the high temperature heat capacity of compounds with the composition of  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (RE = La, Pr, Nd, Sm) were used to calculate temperature dependences of entropy and changes in enthalpy, which were used to evaluate the Gibbs energy of the decomposition reactions of hexaaluminates into constituent oxides.

The temperature dependences of the Gibbs energy of the four possible decomposition reactions of hexaaluminates allowed drawing conclusions about thermodynamic stability in the high temperature region.

**Keywords:** Hexaaluminates, Magnetoplumbite, RE, Thermodynamics, Thermal barrier coatings

**Funding:** The study was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 23-13-00051).

**For citation:** Gavrichiev K. S., Guskov V. N., Gagarin P. G., Guskov A. V. Evaluation of the thermodynamic stability of  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (RE=La, Pr, Nd, Sm) hexaaluminates with a magnetoplumbite structure in the high temperature region. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 782–788. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12453>