

УДК 546.711.87.23

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Mn-Bi₂Se₃
**Д.С. Аждарова, Т.Ф. Максудова, Ш.Г. Мамедов, В.М. Рагимова,
Э.С. Гусейнова, Ш.А. Гамидова**

*Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М. Нагиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г. Джавида, 113; e-mail: chemistry@science.az*

Поступила в редакцию 18.08.19

Методами физико-химического анализа (дифференциально-термического, рентгено-фазового, металлографического) изучены фазовые равновесия политермического сечения Mn-Bi₂Se₃. Построена фазовая диаграмма состояния разреза Mn-Bi₂Se₃ тройной системы Mn-Bi-Se. Установлено, что разрез неквазибинарный и пересекает поля двух подчиненных систем: Mn-MnSe-Bi, MnSe-Bi-Bi₂Se₃. На диаграмме состояния в интервале концентраций 0-57.6 мол% Bi₂Se₃ сплавы MnBi, MnSe, Mn совместно кристаллизуются при температуре 200⁰С. Вторая часть диаграммы состояния Mn-Bi₂Se₃ (интервал концентрации 57.6-100 мол%Bi₂Se₃) более сложная. В этой части диаграммы состояния отражены тройные соединения Mn₃Bi₂Se₆, MnBi₂Se₄, а также бинарные BiSe и Bi₂Se₃. Сплавы MnBi₂Se₄, BiSe, MnSe кристаллизуются в тройной невариантной эвтектической точке при температуре 240⁰С. Твердые растворы на основе исходных компонентов практически отсутствуют.

Ключевые слова: диаграмма состояния, эвтектика, перитектика, система.

DOI: 10.32737/2221-8688-2020-1-113- 117

Введение

Известно, что халькогениды 850⁰С и MnSe₂, который плавится инконгруэнтно по перитектической реакции.

В системе Mn-Bi одно соединение MnBi, образующееся по перитектической реакции t=445⁰С. Периоды гексагональной решетки для MnBi равны: a=4.25; c=6.126Å.

В системе Bi-Se образуется одно конгруэнтно плавящееся (Bi₂Se₃) и два инконгруэнтно плавящихся соединения BiSe, Bi₃Se₂.

Bi₂Se₃ плавится при 706⁰С и кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии с параметрами a=4.138, c=28.6Å.

Публикаций по тройной системе Mn-Bi-Se недостаточно. Известны сведения по внутренним сечениям: MnSe-Bi₂Se₃[8], MnSe-Bi [10].

Авторы [8] методами физико-химического анализа исследовали разрез MnSe-Bi₂Se₃ и построили диаграмму состояния, установив образование двух промежуточных тройных перитектических соединений при соотношении компонентов 1:1 и 1:3 MnBi₂Se₄, Mn₃Bi₂Se₆

В литературе имеются сведения по бинарным боковым системам, составляющим тройную систему Mn-Bi-Se, Mn-Bi, Mn-Se, Bi-Se [8-9].

Известно, что марганец с селеном образует два соединения - MnSe, конгруэнтно-плавящийся при t=1240⁰С с полиморфными превращениями при 650⁰С,

соответственно. Эти соединения образуются по перитектическим реакциям:



Рассчитанные параметры элементарных ячеек для $\text{Mn}_3\text{Bi}_2\text{Se}_6$ составляют $a=4.36$; $c=30.37\text{Å}$, а для MnBi_2Se_4 : $a=5.78$; $c=9.90\text{Å}$. Эти соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии.

Разрез MnSe-Bi квазибинарный эвтектического типа [10]. Координаты эвтектики: состав 98 мол% Bi , температура 250°C . Растворимость на основе исходных компонентов практически отсутствует.

Поскольку полученные в тройной системе тройные соединения MnBi_2Se_4 и

$\text{Mn}_3\text{Bi}_2\text{Se}_6$ перитектического характера, они в триангуляции не участвуют. Триангуляция тройной системы Mn-Bi-Se проходит по двум квазибинарным сечениям: $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-MnSe}$ и MnSe-Bi . Эти два разреза делят тройную систему на три подчиненных треугольника: Mn-MnSe-Bi , $\text{MnSe-Bi-Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{MnSe-Bi}_2\text{Se}_3\text{-Se}$.

Целью настоящего исследования является изучение фазовых равновесий в тройной системе Mn-Bi-Se по внутреннему сечению $\text{Mn-Bi}_2\text{Se}_3$.

Экспериментальная часть

При исследовании системы $\text{Mn-Bi}_2\text{Se}_3$ были использованы: висмут марки В-4; селен выпрямительный, марганец электролитический.

Синтез сплавов системы $\text{Mn-Bi}_2\text{Se}_3$ проводился из лигатуры Bi_2Se_3 и элементарного марганца прямым методом при $t=800\text{-}1200^\circ\text{C}$.

Поскольку получение сложных селенидов марганца представляет экспериментальные трудности из-за высокой реакционной способности марганца с материалом контейнера, синтез сплавов

осуществляется в кварцевых графитизированных ампулах, откачанных до остаточного давления 10^{-3} мм.рт.ст.

Контроль за наступлением равновесия осуществлялся измерением микротвёрдости по её неизменным значениям.

Нагрев ампул производился в однотемпературной печи вертикально при температурах на 100°C выше ликвидуса, с последующим отжигом в течение одного месяца при температурах на 50°C ниже солидуса.

Результаты и их обсуждение

Синтезированные сплавы с повышением содержания марганца имеют коричневатый оттенок. Сплавы с большим содержанием висмута, компактные и обладают большой устойчивостью по отношению к воде, растворяются в минеральных кислотах, а органические растворители на них не действуют.

Исследование отожжённых сплавов системы $\text{Mn-Bi}_2\text{Se}_3$ проводили методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализа и измерением микротвёрдости.

ДТА проводили на термографе «Termoskon 2». В качестве эталона

использовали Al_2O_3 , скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

РФА проводили на диффрактометре «D-2 PHASER». Микротвёрдость определяли на микротвердомере «Thixomet SmartDrive» при нагрузках, выбранных в результате изучения микротвёрдости каждой фазы.

Термический анализ сплавов характеризуется кривыми нагревания, наличием трех и более эндотермических эффектов. По данным МСА, РФА и микротвёрдости в солидусной части системы трехфазные области.

На основании полученных данных была построена диаграмма

References

1. Yamaka S.H., Kesuka A., Korosaki K. Thermoelectric properties of Tl_9BiT_4 . *Alloys Comp.* 2003, vol. 325, pp. 275-278.
2. Zemskov V.S., Shelimova L.E., Konstantinov P.P., Avilov E.S., Kretova M.A., Nyhezina M.U. Thermoelectric materials based on layered bismuth and lead chalcogenides. *Materialovedeniye - Material Science*. 2011, no. 9, pp. 19 -26. (In Russian).
3. Shelimova L.E., Karpinsky P.P., Avinov E.S. et al. Thermoelectric materials in systems formed by bismuth chalcogenides. *Perspektivnye materialy*. 2009, no.5, pp. 5-13. (In Russian).
4. Shevelkov A.V. Chemical aspects of creating thermoelectric materials. *Russian Chem.Rev.* 2008, vol. 77, no.1, pз. 3-21.
5. Kane C.L. and Moore J.F. Topological Insulators. *Physics World*. 2001, pp. 32-36.
6. Zhang Z.M., Ming W., Huang Z., Liu B. Stability electronic and magnetic properties of the magnetically doped topological insulators Bi_2Se_3 . *Phys Rev. B*. 2013, vol. 88, p. 235131.
7. Okamoto K., Kurado K., Miyara H., Miyoto K. Et al observation of a highly spin polarized topological surface state $CaBi_2Te_4$. *Phys Rev. B*. 2012, vol. 86, p.195304.
8. Rustamov P.G., Sadikhova S.A., Safarov M.G. MnSe-Bi₂Se₃ system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1979, no. 5, pp.14171420.
9. State diagrams of binary metal systems. Handbook under. ed. Lyakisheva N.P. Moscow: Mashinostroenie Publ., 2001, p. 664.
10. Ajdarova D.S., Maksudova T.F., Aliev I.I., Ragimova V.M. Phase equilibrium in system MnSe-Bi, $MnBi_2Se_4$ -Sb. *The reports of National Academy of Sciences of Azerbaijan*. 2017, no. 1, pp. 18-22.

PHASE EQUILIBRIA IN Mn-Bi₂Se₃ SYSTEM

D.S. Ajdarova, T.F. Maksudova, Sh.H. Mammadov, V.M. Rahimova,
E.S. Huseynova, Sh.A. Hamidova

Acad. M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
National Academy of Sciences of Azerbaijan

113, G.Javid ave., Baku, AZ 1143, Azerbaijan; e-mail: chemistry@science.az

Abstract: Phase equilibria of polythermal cross-section Mn-Bi₂Se₃ were studied through the use of physical and chemical analysis methods (differential-thermal, X-ray phase, metallographic). Phase state diagram of the section Mn-Bi₂Se₃ of triple system Mn-Bi-Se was constructed. It revealed that the section is non-quasibinary and crosses fields of two subordinate systems. Mn-MnSe-Bi, MnSe-Bi-Bi₂Se₃. Alloys MnBi, MnSe, Mn were jointly crystallized at 200⁰C in the concentration range of 0 – 57.6 mol% Bi₂Se₃ on state diagrams. The second part of the state diagram of Mn-Bi₂Se₃ (concentration range of 57.6 - 100 mol% Bi₂Se₃) is more complex. Triple peritectic compounds of $Mn_3Bi_2Se_6$, $MnBi_2Se_4$, as well as binary compounds BiSe and Bi₂Se₃ were reflected in this part of the state diagram. Alloys $MnBi_2Se_4$, BiSe, MnSe were crystallized in the triple non-variant eutectic point at 240⁰C. Solid solutions based on initial components were practically absent.

Keywords: phase equilibria, state diagram, triple peritectic compounds, eutectic, alloys

Mn-Bi₂Se₃ SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIĞI

*D.S. Əjdərova, T.F. Maksudova, Ş.H. Məmmədov, E.S. Hüseynova,
V.M. Rəhimova, Ş.A. Həmidova*

*AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: chemistry@science.az*

Fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə Mn-Bi-Se üçlü sistemi Mn-Bi₂Se₃ kəsiyi üzrə öyrənilmiş və onun faza diaqramı qurulmuşdur. Kəsik qeyri-kvazibinar olub, iki alt sistemin kristallaşma sahəsini kəsir: Mn-MnSe-Bi və MnSe-Bi-Bi₂Se₃. Diaqramın 0-57.6 mol% Bi₂Se₃ qatılıq intervalını kəsən hissənin ərintiləri 200⁰C temperaturda üç fazanın (Mn+MnSe+Bi) birlikdə kristallaşması ilə başa çatır. Kəsiyin 57.6-100 mol% Bi₂Se₃ qatılıq intervalını əhatə edən ikinci hissəsi mürəkkəb olub, Mn₃Bi₂Se₆, MnBi₂Se₄ inkonqruent əriyən birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur. Ərintilərin 240⁰C temperaturda üçlü evtektik nonvariant nöqtədə Mn₃Bi₂Se₆, BiSe və MnSe fazaları birlikdə kristallaşırlar. Başlanğıc komponentlər əsasında həllolma praktiki olaraq müşahidə olunmamışdır.

***Açar sözlər:** faza tarazlığı, faza diaqramı, evtektik nonvariant nöqtə, ərinti*