

**І. Д. Олексюк** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Е. М. Кадикало** – старший викладач кафедри органічної та біоорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Л. П. Марушко** – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри органічної та біоорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**О. Ф. Змій** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**О. В. Парасюк** – кандидат хімічних наук, декан хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки

### Квазіподвійна система $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$

*Роботу виконано на кафедрі неорганічної та фізичної хімії ВНУ ім. Лесі Українки*

Методами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів досліджено фазові рівноваги у системі  $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$  та побудовано діаграму стану цієї системи. Діаграма характеризується протіканням двох перитектичних процесів. Перший із них проходить при 1126 К і відповідає утворенню  $\delta$ -твердих розчинів на основі  $\text{AgGaSe}_2$ . Другий пов'язаний із поліморфізмом  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ , протікає при 1162 К.

**Ключові слова:** фазові рівноваги, твердий розчин, диференційно-термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз.

**Олексюк І. Д., Кадикало Е. М., Марушко Л. П., Змій О. Ф., Парасюк О. В. Квазіподвійна система  $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$ .** Методами диференціально-термічного та рентгенофазового аналізу вивчені фазові рівноваги в системі  $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$  і побудована діаграма стану цієї системи. Діаграма характеризується протіканням двох перитектичних процесів. Перший із них проходить при 1126 К і відповідає утворенню  $\delta$ -твердих розчинів на основі  $\text{AgGaSe}_2$ . Другий пов'язаний із поліморфізмом  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ , протікає при 1162 К.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, твердый раствор, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ.

**Oleksyuk I. D., Kadikalo E. M., Marushko L. P., Zmii O. F., Parasiuk O. V. Quasidouble System  $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$ .** Phase equilibria and the phase diagram of the  $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$  system were investigated using differential thermal analysis and X-ray diffraction methods. The diagram is characterized by two peritectic processes. One of these takes place at 1126 K and corresponds to the formation of  $\delta$ -solid solution range of  $\text{AgGaSe}_2$ . The other results from the polymorphism of  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ , and takes place at 1162 K.

**Key words:** phase equilibria, solid solution, differential thermal analysis, X-ray phase analysis.

**Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** Тернарні сполуки  $\text{AgGaSe}_2$  і  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  вивчено досить добре [6; 7; 9], вони утворюються на перерізах  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$  та  $\text{CdSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$  відповідно. Кристалічна структура потрійної сполуки  $\text{AgGaSe}_2$  вивчалася у роботах [1; 2; 10], згідно з якими  $\text{AgGaSe}_2$  має СТ халькопїриту, ПГ  $I\bar{4}2d$ , періоди ґратки за різними даними:  $a = 0,5992$ ,  $c = 1,0880$  нм [2],  $a = 0,59912$ ,  $c = 1,08852$  нм [1],  $a = 0,5838$ ,  $c = 1,1022$  нм [10]. Температура плавлення  $\text{AgGaSe}_2$  становить 1129 К [2] чи 1124 К [7]. Сполука  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  існує у двох поліморфних модифікаціях: НТМ- $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  ( $\eta$ -фаза) має тетрагональну структуру типу тіогалату (ПГ  $I\bar{4}$ ),  $a = 0,5730$ ,  $c = 1,0720$  нм [3; 4],  $a = 0,5743$ ,  $c = 1,0756$  нм [5], а структура її високотемпературної модифікації ( $\zeta$ -фаза) не досліджена. Температура поліморфного перетворення становить 1093 К [9], а за даними [6] – 1103 К.  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  плавиться конгруентно при 1253 К [9], 1238 К [6].

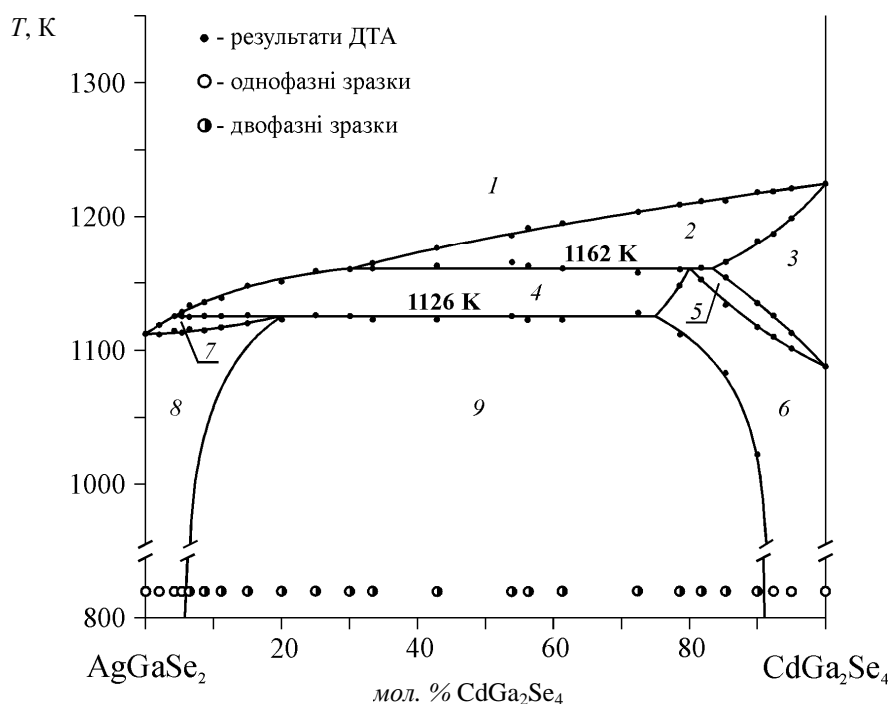
Діаграма стану системи  $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$  досліджувалася у роботі [8], де встановлено, що вона є квазібінарною системою у повному концентраційному й температурному інтервалі. Ліквідус системи складається з трьох ділянок первинної кристалізації фаз:  $\delta$ -твердих розчинів на основі  $\text{AgGaSe}_2$ ,

$\eta$ - і  $\zeta$ -твердих розчинів на основі  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ . У системі встановлено поліморфне перетворення  $\eta \rightarrow \zeta$  (на основі  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ ), яке починається при 1103 К і завершується на перитектичній горизонталі при 1158 К. Протяжність перитектичного процесу 56,3–72,0 мол. %  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ . При температурі 1053 К у системі відбувається евтектичне перетворення  $L \Delta \delta + \zeta$ , евтектична точка відповідає складу 43 мол. %  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ . При 820 К в інтервалі концентрацій 0–5 мол. %  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  існують  $\delta$ -тверді розчини на основі  $\text{AgGaSe}_2$  (СТ халькопіриту, ПГ  $I\bar{4}2d$ ), а в інтервалі концентрацій 79,0–100 мол. %  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  існують  $\eta$ -тверді розчини на основі  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  (СТ тіогалату  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , ПГ  $I\bar{4}$ ). При побудові поверхні ліквідусу системи  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$  виникають певні проблеми, які змусили провести повторне дослідження цього перерізу.

**Матеріали і методи.** Для дослідження системи  $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$  було виготовлено 24 сплави. Компонування шихти проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. %. Синтез проводили одотемпературним методом у вакуумованих кварцових контейнерах у печі шахтного типу. Максимальна температура синтезу становила 1300 К, при якій зразки витримували 3 год. Охолодження здійснювали зі швидкістю 10–20 К/год до 820 К, сплави відпалювали протягом 500 год і загартовували у холодній воді. У результаті отримали компактні полікристалічні сплави, придатні для дослідження фізико-хімічних властивостей.

Дослідження отриманих сплавів здійснювали методами диференційно-термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів. ДТА проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey, контроль температури здійснювали платина-платинородієвою термопарою (Pt/PtRh). РФА зразків проводили методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН 4-13 із використанням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання ( $10 \leq 2\theta \leq 90$ ). Обрахунок параметрів елементарних комірок виконано з використанням пакету програм PDWin-2.0.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Побудовано діаграму стану системи  $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$  і представлено на рисунку 1.



**Рис. 1.** Діаграма стану системи  $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$ : 1 – L; 2 – L +  $\zeta$ ; 3 –  $\zeta$ ; 4 – L +  $\eta$ ; 5 –  $\zeta$  +  $\eta$ ; 6 –  $\eta$ ; 7 – L +  $\delta$ ; 8 –  $\delta$ ; 9 –  $\delta$  +  $\eta$

Ліквідус системи складається з трьох ділянок, що відповідають початкам первинної кристалізації твердих розчинів на основі ВТМ- $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  ( $\zeta$ -твердий розчин), НТМ- $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  ( $\eta$ -твердий розчин) і  $\text{AgGaSe}_2$  ( $\delta$ -твердий розчин). У системі проходять два перитектичні процеси:  $L + \zeta \Delta \eta$  при 1162 К (координата перитектичної точки – 30 мол. %  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ ) та  $L + \eta \Delta \delta$  при 1126 К (координата перитектичної точки – 4 мол. %  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ ).

При температурі відпалу на основі компонентів системи існують тверді розчини:  $\delta$ -твердий розчин на основі  $\text{AgGaSe}_2$  зі структурою халькопіриту, протяжність якого 0–6 мол. %  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ , а в концентраційному інтервалі 91–100 мол. %  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  існує  $\eta$ -твердий розчин на основі  $\text{HTM-CdGa}_2\text{Se}_4$  зі структурою тіогалату (рис. 2). Ці однофазні області розділені полем їх сумісного існування (поле 9).

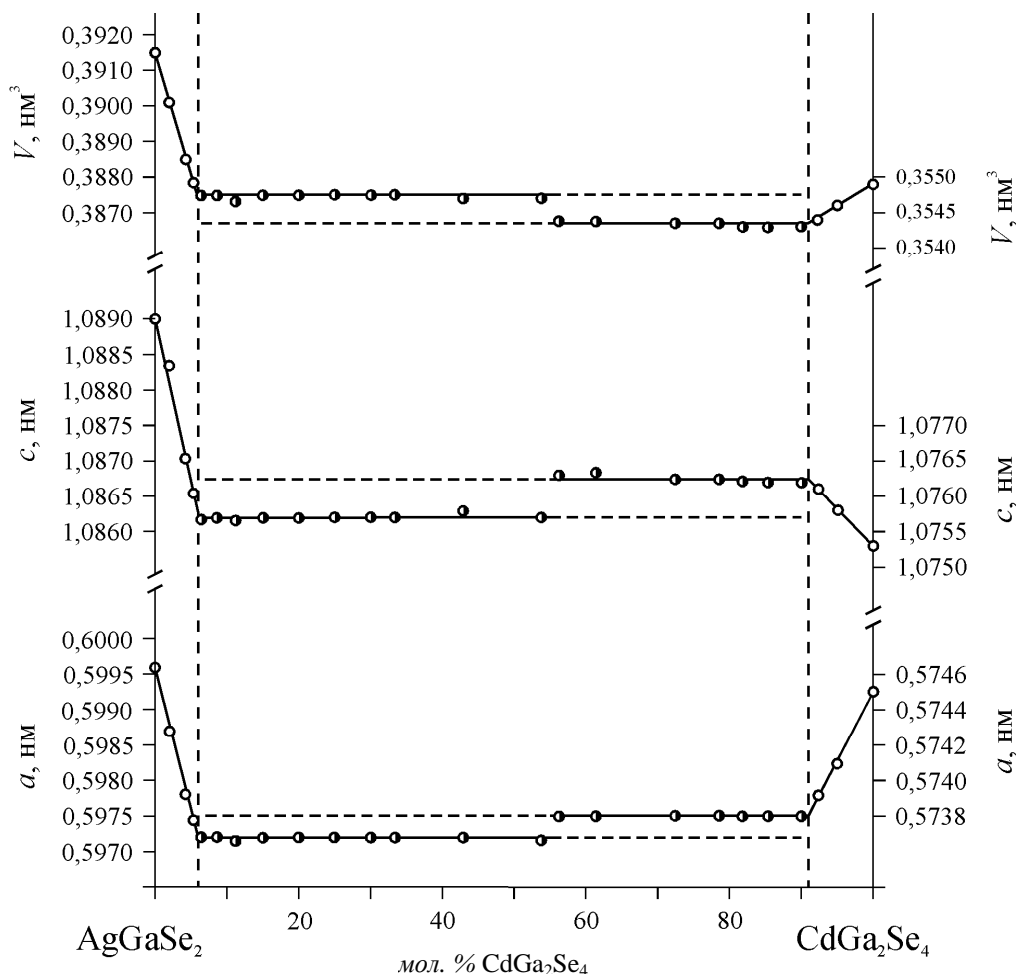


Рис. 2. Зміна параметрів елементарних комірок зразків системи  $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$

**Висновки.** Методами ФХА побудовано діаграму стану системи  $\text{AgGaSe}_2 - \text{CdGa}_2\text{Se}_4$ . Встановлено характер нонваріантних процесів, координати перитектичних точок та межі твердих розчинів на основі компонентів системи.

#### Список використаної літератури

1. Ворошилов Ю. В. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов / Ю. В. Ворошилов, Т. Л. Евстигнеева, И. Я. Некрасов. – М. : Наука, 1989. – 224 с.
2. Палатник Л. С. О тройных халькогенидах галлия типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  / Л. С. Палатник, Е. К. Белова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1967. – Т. 3, № 6. – С. 967–973.
3. Риган М. Ю. Диаграмма состояния системы  $\text{CdSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$  в области образования соединения  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  / М. Ю. Риган, В. И. Ткаченко // VII Всесоюз. сов. по физ.-хим. анализу : тез. докл. – Фрунзе : [б. и.], 1988. – С. 468–469.
4. Тырziu М. П. Физические свойства соединения  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  / М. П. Тырziu, В. Г. Тырziu // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7, № 10. – С. 1855–1856.
5. Kramer V. Structure refinement of cadmium gallium selenide  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  / V. Kramer, D. Siebert, S. Febraro // Z. fur Kristallogr. – 1984. – Vol. 169. – P. 283–287.
6. Loireau-Lozac'h A. M. Diagramme de phase du Systeme  $\text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{CdSe}$  / A. M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard, J. Flahaut // Mat. Res. Bull. – 1985. – Vol. 20. – P. 443–451.
7. Mikkelsen J. C.  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$  pseudobinary phase diagram / J. C. Mikkelsen // Mat. Res. Bull. – 1977. – Vol. 12. – P. 497–502.

8. Olekseyuk I. D. Ag – Cd – Ga – Se / I. D. Olekseyuk, E. M. Kadykalo, O. F. Zmiy // Red Book. Constitutional Data and Phase Diagrams of Metallic System, MSI, Materials Science International Services GmbH, Germany. – 1998 (96). – Vol. 41. – P. 1899–1901.
9. State diagram of CdSe – Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / M. P. Tyrziu, S. I. Radautsan, M. M. Markus, S. M. Kolosenko // Phys. stat. sol. (a). – 1970. – Vol. 3. – K293–K296.
10. Structural and electronic properties of chalcopyrite semiconductors AgXY<sub>2</sub> (X=In, Ga; Y=S, Se, Te) under pressure / [A. Chahed, O. Benhelal, H. Rozale and all.] // Phys. Stat. Solid. – 2007. – Vol. 244. – P. 629–634.

Статтю подано до редколегії  
11.10.2011 р.