

УДК 548.736.5 + 546.56.57.68

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

О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

В. Р. Козер – старший лаборант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах $A^I_2X-B^{II}X-C^{III}_2X_3$ по перерізах $A^IC^{III}Se_2-B^{II}C_2^{III}Se_4$ ($A^I - Ag, Cu$; $B^{II} - Zn, Cd, Hg$; $C^{III} - Ga, In$)

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

Методами ДТА, РФА та РСА аналізів досліджено фазові рівноваги на перерізах $A^IC^{III}Se_2-B^{II}C_2^{III}Se_4$ систем $A^I_2Se-B^{II}Se-C^{III}_2Se_3$. Більшість перерізів є неквазібінарними, що зв'язано з інконгруентним типом плавлення однієї чи обох вихідних сполук. Характерними для них є утворення твердих розчинів різної протяжності на основі вихідних сполук та відсутність проміжних фаз.

Ключові слова: фазова діаграма, твердий розчин, диференційний термічний аналіз, рентенофазовий аналіз.

Олексюк І. Д., Парасюк О. В., Козер В. Р. Фазовые равновесия в квазитройных системах $A^I_2X-B^{II}X-C^{III}_2X_3$ по сечениях $A^IC^{III}Se_2-B^{II}C_2^{III}Se_4$ ($A^I - Ag, Cu$; $B^{II} - Zn, Cd, Hg$; $C^{III} - Ga, In$). Методами ДТА, РФА и РСА анализированы фазовые равновесия на сечениях $A^IC^{III}Se_2-B^{II}C_2^{III}Se_4$ систем $A^I_2Se-B^{II}Se-C^{III}_2Se_3$. Большинство сечений является неквазибинарными, что связано с инконгруентным типом плавления одного или обоих исходных соединений. Характерными для них являются образование твердых растворов разной протяженности на основе исходных соединений и отсутствие промежуточных фаз.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, твердый раствор, дифференциальный термический анализ, рентенофазовый анализ.

Oleksyuk I. D., Parasyuk O. V., Kozer V. R. Phase Equilibria in the Quasi-Ternary System $A^I_2X-B^{II}X-C^{III}_2X_3$ Section $A^IC^{III}Se_2-B^{II}C_2^{III}Se_4$ ($A^I - Ag, Cu$; $B^{II} - Zn, Cd, Hg$; $C^{III} - Ga, In$). The phase equilibria in the section $A^IC^{III}Se_2-B^{II}C_2^{III}Se_4$ systems $A^I_2Se-B^{II}Se-C^{III}_2Se_3$ was investigated using DTA, X-ray phase and XRD analysis. The most section are in-quasi-binary system in consequence of incongruent type melting compound. The distinctive systems are formation solid solution different limited and absent of intermediate phases.

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

Постановка наукової проблеми та її значення. Дослідження властивостей сполук типу $A^IC^{III}X_2$ проводяться ще з кінця 50-х років минулого століття. За цей час вони знайшли широке застосування в напівпровідниковій техніці як матеріали оптоелектроніки та нелінійно-оптичні матеріали для ближньої ІЧ-області електромагнітного спектра. Купрумвмісні сполуки $CuInS_2$, $CuInSe_2$ та $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ є фоточутливими у видимій ділянці спектра та можуть використовуватися як матеріали поглинаючого шару гетеропереходів тонкопліткових сонячних елементів. Зі сполук типу $B^{II}C_2^{III}X_4$ найбільше застосування отримали $CdGa_2S_4$, $CdGa_2Se_4$ і $HgGa_2S_4$ як перспективні нелінійнооптичні, люмінесцентні, фоточутливі, стійкі до дії лазерного та радіаційного випромінювання матеріали.

Усі НТ- $A^IC^{III}X_2$ належать до повновалентних тернарних сполук із тетрагональною структурою типу халькопїриту (ПГ $I\bar{4}2d$). Для більшості фаз властивий поліморфізм. При збільшенні температури вони зазнають трансформації халькопїрит–сфалерит, халькопїрит–сфалерит–вюртцит (γ - $CuInS_2$) або халькопїрит–похідна вюртциту (β - $AgInS_2$).

Більшість сполук типу $B^{II}C_2^{III}X_4$ описуються в структурі типу тіогалату кадмію (ПГ $I\bar{4}$), яка є похідною від структури халькопїриту, що дає передумови утворення твердих розчинів у системах між ними. Катіонодефектність у структурах тіогалату викликає утворення тетраедричних порожот. Для них характерне підвищення симетрії структури при переході від НТ- до ВТ-модифікації.

© Олексюк І. Д., Парасюк О. В., Козер В. Р., 2009

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Дослідження по перерізах типу $A^I C^{III} Se_2 - B^{II} C_2^{III} Se_4$ почалося відносно недавно. На сьогоднішній день досліджено декілька з них, які будуть розглянуті нижче.

Матеріали і методи. Для синтезу сплавів досліджуваних систем використовували прості речовини високого ступеня чистоти. Синтез проводили у вакуумованих кварцових контейнерах. Максимальна температура нагрівання для кожної системи підбиралася індивідуально, виходячи з температур плавлення вихідних сполук, та складала 1100–1470 К. Гомогенізуючий відпал відбувався при 870 К упродовж 250 год із наступним гартуванням у холодній воді. Дослідження зразків проводили методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та диференційно-термічного аналізу.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Сполуки $A^I C^{III} Se_2$ утворюються по перерізах $A^I_2 Se - C^{III}_2 Se_3$ при еквімолярному співвідношенні. НТ модифікації $A^I C^{III} Se_2$ кристалізується в структурі типу халькопіриту ($I\bar{4}2d$) із тетраедричною катіон-аніонною укладкою. Кристалохімічні та фізико-хімічні характеристики $A^I C^{III} Se_2$ наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалохімічні та фізико-хімічні характеристики сполук типу $A^I C^{III} X_2$

Проміжні фази	$T_{пл}, K$	ПГ	Параметри ґратки, нм		Література
			a	c	
CuGaSe ₂	1361 (і)	$I\bar{4}2d$	0,5596	1,1003	[1]
α -CuInSe ₂	<1083	$I\bar{4}2d$	0,5782	1,1620	[1; 2]
β -CuInSe ₂	1263 (к)	$F\bar{4}3m$	0,508	–	[1]
AgGaSe ₂	1123 (к)	$I\bar{4}2d$	0,5992	1,0886	[1]
α -AgInSe ₂	<968	$I\bar{4}2d$	0,6091	1,1722	[1]
β -AgInSe ₂	1060 (к)	$F\bar{4}3m$	0,606	–	[1]

і – інконгруентний тип утворення; к – конгруентний тип утворення.

Для індієвих сполук характерний поліморфізм, при збільшенні температури НТ-модифікації халькопіриту зазнають трансформації в кубічну структуру сфалериту (ВТ-модифікація). Між параметрами елементарної тетрагональної і кубічної комірки існує залежність $a_h = b_h = a_s$, $c_h \approx 2a_s$.

Для всіх перерізів типу $B^{II} Se - C^{III}_2 Se_3$ характерне утворення сполук загального складу $B^{II} C^{III}_2 Se_4$, які кристалізуються в структурі дефектного халькопіриту (тіогалату кадмію, ПГ $I\bar{4}$) або в структурі дефектного станіту, ПГ $I\bar{4}2m$, табл. 2. Усі вони, за винятком HgIn₂Se₄ та CdGa₂Se₄, мають інконгруентний тип плавлення.

Таблиця 2

Кристалохімічні та фізико-хімічні характеристики сполук типу $B^{II} C^{III}_2 Se_4$

Сполука	Інтервал існування, К	ПГ	Параметри ґратки, нм		Література
			a	c	
ZnGa ₂ Se ₄	1405 (і)	$I\bar{4}2m$	0,5532	1,0914	[3]
ZnIn ₂ Se ₄	1233 (і)	$I\bar{4}2m$	0,5705	1,1448	[4]
		$I\bar{4}$			[12]
CdGa ₂ Se ₄	< 1090	$I\bar{4}$	0,5756	1,0820	[5]
	1250 (к)	–	–	–	[11]
CdIn ₂ Se ₄	1398 (і)	$P\bar{4}2m$	0,5822	–	[6]
		$I\bar{4}2m$	0,5815	1,163	[7]
α -HgGa ₂ Se ₄	< 933	$I\bar{4}$	0,5693	1,0826	[9; 10]
β -HgGa ₂ Se ₄	1150 (і)	–	–	–	[10]
HgIn ₂ Se ₄	1159 (к)	$I\bar{4}$	0,5764	1,1800	[8]

і – інконгруентний тип утворення; к – конгруентний тип утворення.

Системи $CuGaSe_2-B^{II}Ga_2Se_4$

Фазові діаграми перерізів $CuGaSe_2-ZnGa_2Se_4$ та $CuGaSe_2-HgGa_2Se_4$ показано на рис. 1. Переріз $CuGaSe_2-CdGa_2Se_4$ не досліджений. Обидві діаграми належать до частково квазібінарних систем.

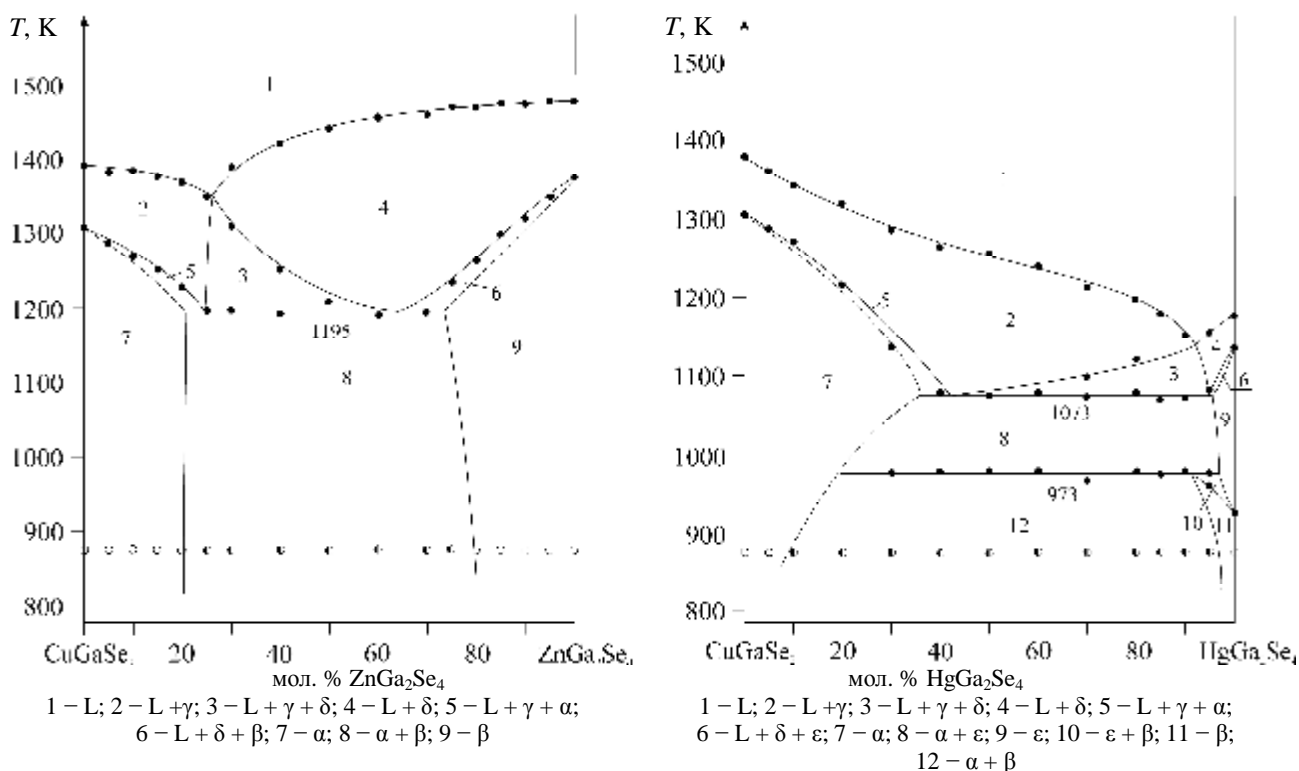


Рис. 1. Фазові діаграми стану систем $CuGaSe_2-B^{II}Ga_2Se_4$: 1.1 – $CuGaSe_2-ZnGa_2Se_4$; 1.2 – $CuGaSe_2-HgGa_2Se_4$

Фазову діаграму перерізу $CuGaSe_2-ZnGa_2Se_4$ подано в першому наближенні. Лінія ліквідусу складається з поля первинної кристалізації γ -фази, стехіометричний склад якої розміщений у системі $Cu_2Se-Ga_2Se_3$ при 75 мол. % Ga_2Se_3 , та поля первинної кристалізації $ZnSe$. Нижче лінії ліквідусу, окрім полів первинної кристалізації, містяться трифазне поле сумісного існування L + γ + $ZnSe$ та дві бінарні перитектики. При температурі нижче 1195 К усі сплави перебувають у твердому стані та містять тверді розчини на основі $CuGaSe_2$ та $ZnGa_2Se_4$, а також поле їх сумісного існування.

За характером взаємодії фаз підліквідусна частина перерізу $CuGaSe_2-HgGa_2Se_4$ є подібною до системи $CuGaSe_2-ZnGa_2Se_4$. При 973 К у системі $CuGaSe_2-HgGa_2Se_4$ відбувається перитектоїдний процес, який пов'язаний із поліморфізмом $HgGa_2Se_4$.

Системи $AgGaSe_2-B^{II}Ga_2Se_4$

Перерізи $AgGaSe_2-ZnGa_2Se_4$ та $AgGaSe_2-CdGa_2Se_4$ досліджено в роботах [13] та [14] відповідно. Переріз $AgGaSe_2-ZnGa_2Se_4$ є квазібінарним лише у твердому стані, що зумовлено перитектичним утворенням $ZnGa_2Se_4$ ($L + Ga_2Se_3 \rightarrow ZnGa_2Se_4$). Переріз $AgGaSe_2-CdGa_2Se_4$ [14] є квазібінарним та характеризується розчинністю на основі $CdGa_2Se_4$ (21 мол. %). Розчинність на основі халькопіриту $AgGaSe_2$ в обох системах не перевищує 5–8 мол. %.

Переріз $AgGaSe_2-HgGa_2Se_4$ є частково квазібінарним, що зумовлено інконгруентним типом утворення селеногалату $HgGa_2Se_4$. Ліквідус складається з ліній первинної кристалізації твердих розчинів на основі $AgGaSe_2$ зі структурою халькопіриту та Ga_2Se_3 . Нижче ліній ліквідуса, окрім полів первинної кристалізації, присутнє трифазне поле L + Ga_2Se_3 + $AgGaSe_2$ та поле вторинної кристалізації бінарної перитектики. При 963 К відбувається перитектоїдний процес.

Тверда розчинність на основі вихідних сполук є незначною, на основі халькопіриту не перевищує 5 мол. %, розчинність на основі $HgGa_2Se_4$ – у межах 6–8 мол. %.

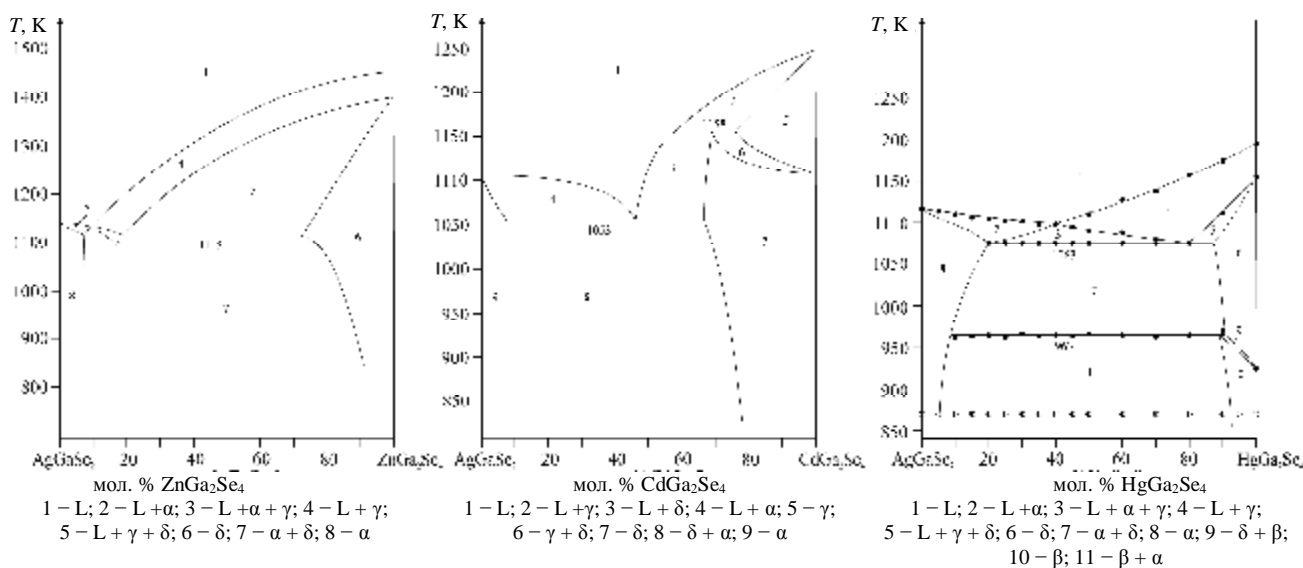


Рис. 2. Фазові діаграми стану систем $AgGaSe_2-B^{II}Ga_2Se_4$: 2.1 - $AgGaSe_2-ZnGa_2Se_4$ [13];
 2.2 - $AgGaSe_2-CdGa_2Se_4$ [14]; 2.3 - $AgGaSe_2-HgGa_2Se_4$

Систему $CuInSe_2-B^{II}In_2Se_4$

Система $CuInSe_2-HgIn_2Se_4$ досліджена в роботі [15], належить до евтектичного типу. Координата евтектики зміщена до $HgIn_2Se_4$, температура евтектичної горизонталі 1121 К. При 999 К відбувається евтектоїдний процес $\beta-CuInSe_2 \leftrightarrow \alpha-CuInSe_2 + HgIn_2Se_4$.

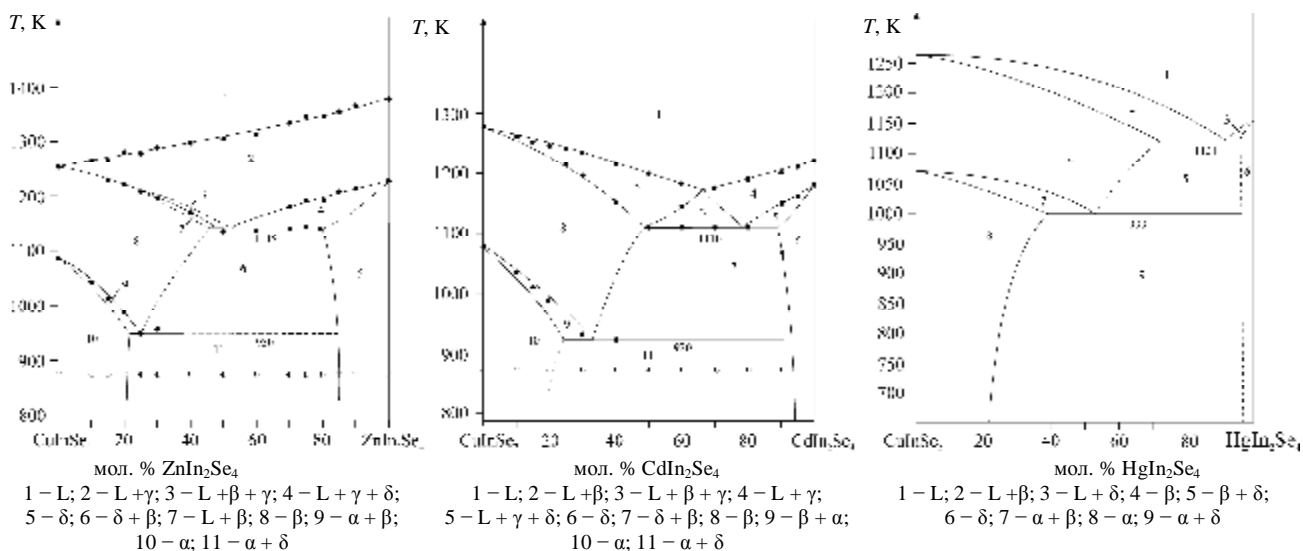


Рис. 3. Фазові діаграми стану систем $CuInSe_2-B^{II}In_2Se_4$: 3.1 - $CuInSe_2-ZnIn_2Se_4$; 3.2 - $CuInSe_2-CdIn_2Se_4$;
 3.3 - $CuInSe_2-HgIn_2Se_4$ [15]

Переріз $CuInSe_2-ZnIn_2Se_4$ є квазібінарним лише у твердому стані. Ліквідус системи містить лише лінію первинної кристалізації γ -твердих розчинів зі структурою типу сфалериту, які займають більшу частину ліквідусу квазіпотрійної системи $Cu_2Se-ZnSe-In_2Se_3$ (рис. 4).

Досліджений раніше переріз $CuInSe_2-ZnSe$, відноситься до I типу за Розебомом та характеризується необмеженою розчинністю між $BT-CuInSe_2$ та $ZnSe$, які є ізоструктурними. Враховуючи, що $ZnIn_2Se_4$ утворюється за перитектикою $L + ZnSe \rightarrow ZnIn_2Se_4$, поле первинної кристалізації γ -твердих розчинів буде повністю накривати площину $CuInSe_2-ZnSe-ZnIn_2Se_4$.

Переріз $CuInSe_2-CdIn_2Se_4$ також є квазібінарним лише у твердому стані, що зумовлено інконгруентним типом плавлення псевдокубічної тернарної фази $CdIn_2Se_4$. Поверхня ліквідусу буде складатися з ліній первинної кристалізації $BT-CuInSe_2$ зі структурою сфалериту та $CdSe$ зі структурою вюрт-

циту. Нижче лінії ліквідусу розміщене трифазне поле сумісного існування $L + \text{BT-CuInSe}_2 + \text{CdSe}$ та поле вторинної кристалізації бінарної перитектики. При 890 K відбувається евтектоїдний розпад BT-CuInSe_2 на HT-CuInSe_2 зі структурою халькопїриту та CdIn_2Se_4 .

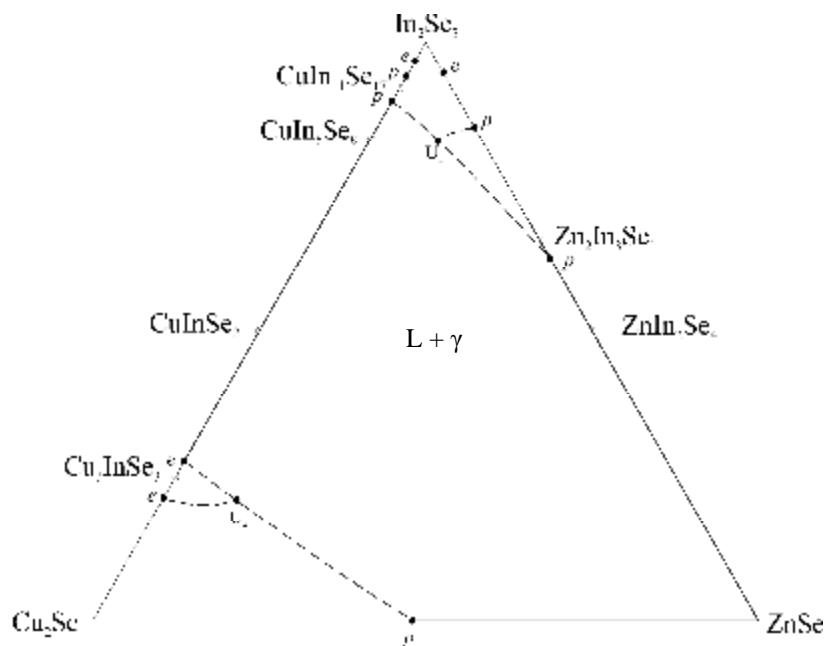


Рис. 4. Область первинної кристалізації γ -твердих розчинів у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe-In}_2\text{Se}_3$

Для цих систем спільним є утворення твердого розчину значної протяжності на основі BT-CuInSe_2 з подальшим евтектоїдним його розпадом на HT-CuInSe_2 та $\text{B}^{\text{II}}\text{In}_2\text{Se}_4$. Розчинність на основі HT-модифікації лежить у межах від 20 мол. % для системи $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ до 25 мол. % у системі $\text{CuInSe}_2\text{-HgIn}_2\text{Se}_4$.

Системи $\text{AgInSe}_2\text{-B}^{\text{II}}\text{In}_2\text{Se}_4$

Системи $\text{AgInSe}_2\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$ та $\text{AgInSe}_2\text{-HgIn}_2\text{Se}_4$ досліджувалися в роботах [16] і [17] відповідно. Переріз $\text{AgInSe}_2\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$ є неквазібінарним, що зумовлено складною взаємодією фаз у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se-CdSe-In}_2\text{Se}_3$. Переріз $\text{AgInSe}_2\text{-HgIn}_2\text{Se}_4$ є типовим прикладом евтектичної взаємодії фаз з евтектоїдним розпадом BT-AgInSe_2 .

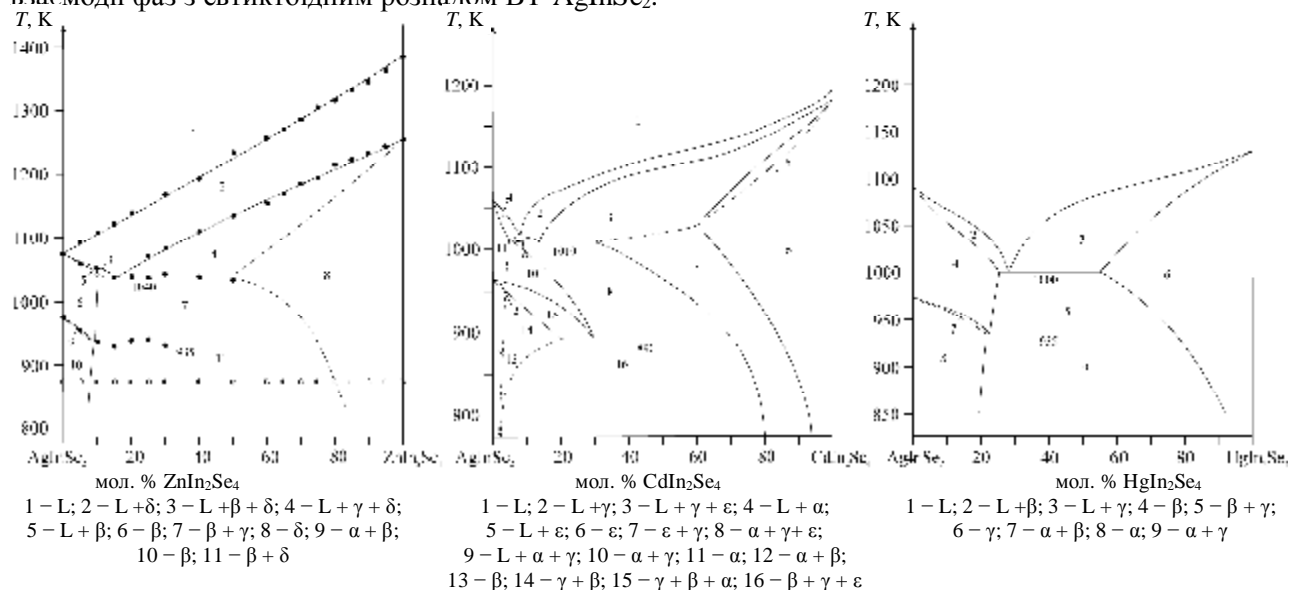


Рис. 5. Фазові діаграми стану систем $\text{AgInSe}_2\text{-B}^{\text{II}}\text{In}_2\text{Se}_4$: 5.1 – $\text{AgInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$; 5.2 – $\text{AgInSe}_2\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$ [16]; 5.3 – $\text{AgInSe}_2\text{-HgIn}_2\text{Se}_4$ [17]

Переріз $\text{AgInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ є квазібінарним лише в твердому стані, що зумовлено інконгруентним типом плавлення ZnIn_2Se_4 ($\text{L} + \text{ZnSe} \rightarrow \text{ZnIn}_2\text{Se}_4$). Лінія ліквідусу подана однією суцільною лінією первинної кристалізації γ -твердих розчинів зі структурою сфалериту. Природа її утворення є та ж сама, що і в раніше розглянутому перерізі $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$.

При 975 К відбувається поліморфне перетворення ВТ $\alpha\text{-AgInSe}_2$ в тетрагональну $\beta\text{-AgInSe}_2$ зі структурою халькопіриту (ПГ $I\bar{4}2d$). Зі збільшенням вмісту ZnIn_2Se_4 температура фазового переходу AgInSe_2 зменшується до 935 К. При 935 К відбувається евтектоїдний процес $\alpha\text{-AgInSe}_2 \rightarrow \beta\text{-AgInSe}_2 + \text{ZnIn}_2\text{Se}_4$. Розчинність НТ- $\beta\text{-AgInSe}_2$ при температурі відпаалу 873 К досягає 8 мол. %, а на основі ZnIn_2Se_4 – 20 мол. %.

Класифікація перерізів $A^I C^{III} Se_2 - B^{II} C_2^{III} Se_4$

Для перерізів $A^I C^{III} Se_2 - B^{II} C_2^{III} Se_4$ характерна відсутність тетрарних фаз. За квазібінарністю ці перерізи можна розділити на три типи (рис. 6).

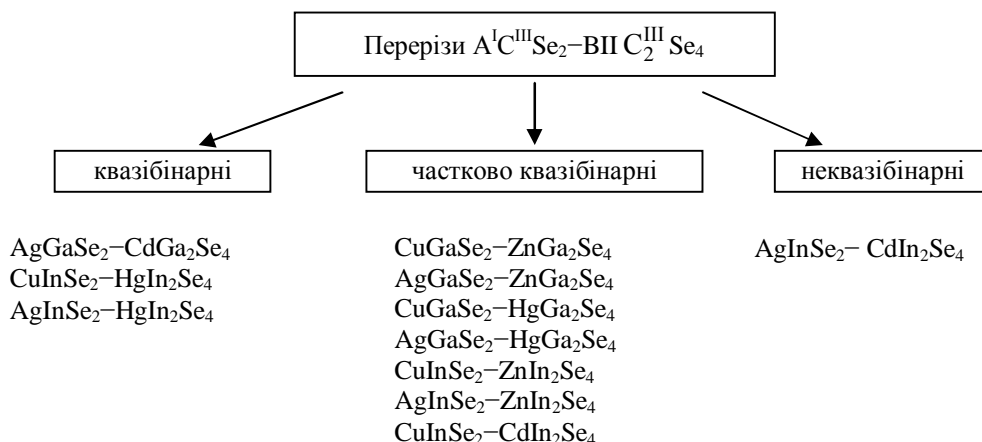


Рис. 6. Класифікація перерізів $A^I C^{III} Se_2 - B^{II} C_2^{III} Se_4$ за квазібінарністю

1. Квазібінарні перерізи евтектичного типу (V тип за класифікацією Розебома). Сюди можна віднести три перерізи: $\text{AgGaSe}_2\text{-CdGa}_2\text{Se}_4$, $\text{CuInSe}_2\text{-HgIn}_2\text{Se}_4$ та $\text{AgInSe}_2\text{-HgIn}_2\text{Se}_4$.

2. Частково квазібінарні перерізи (квазібінарні лише у твердому стані). До них належать сім перерізів: $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnGa}_2\text{Se}_4$, $\text{AgGaSe}_2\text{-ZnGa}_2\text{Se}_4$, $\text{CuGaSe}_2\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$, $\text{AgGaSe}_2\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$, $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$, $\text{AgInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ та $\text{CuInSe}_2\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$. Наявність цього типу зумовлена інконгруентним типом плавлення однієї чи двох вихідних сполук.

3. Неквазібінарні перерізи. Сюди відноситься лише один переріз $\text{AgInSe}_2\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$, який є більше винятком для даних систем унаслідок складної взаємодії фаз AgInSe_2 , CdIn_2Se_4 та CdS у потрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-CdSe}$.

Усі десять досліджених систем, окрім $\text{AgInSe}_2\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$, у твердому стані відносяться до квазібінарних. На дифрактограмах зразків цих систем є рентгенодифракційні відбиття трьох типів: рефлекси, які відповідають структурі халькопіриту (ПГ $I\bar{4}2d$), рефлекси, які відповідають тетрагональній структурі $B^{II} C_2^{III} Se_4$, та рефлекси їх сумішей.

Кристалічна структура твердих розчинів

Кристалічні структури халькопіриту та дефектного халькопіриту є похідними від структури сфалериту ZnSe . Структуру халькопіриту можна розглядати як подвоєну комірку сфалериту (ZnSe), у якій при заміні однотипних атомів цинку на різносортні (A^I і C^{III}) відбувається пониження сингонії (кубічна \rightarrow тетрагональна). У випадку дефектного халькопіриту $B^{II} C_2^{III} Se_4$, окрім подвоєння комірки сфалериту, зростає дефектність по металу внаслідок збільшення зарядів їх атомів. При цьому координація атомів залишається тетраедричною. На рис. 7 зображено розташування катіонів у кристалічній структурі ZnSe , AgInSe_2 та HgIn_2Se_4 .

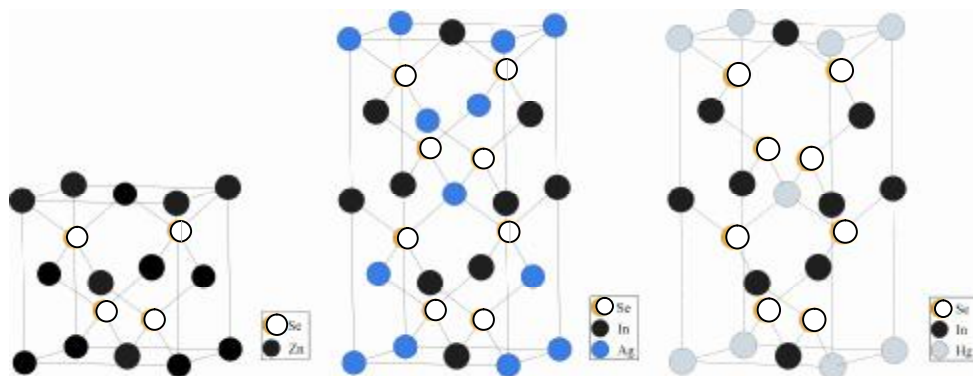


Рис. 7. Розташування катіонів у кристалічній структурі сфалериту ($ZnSe$), халькопіриту ($AgInSe_2$) та дефектному халькопіриту ($HgIn_2Se_4$)

Для розглянутих нами систем властива відсутність тетраерних фаз, для більшості з них характерне утворення протяжних твердих розчинів на основі вихідних сполук, рис. 8.

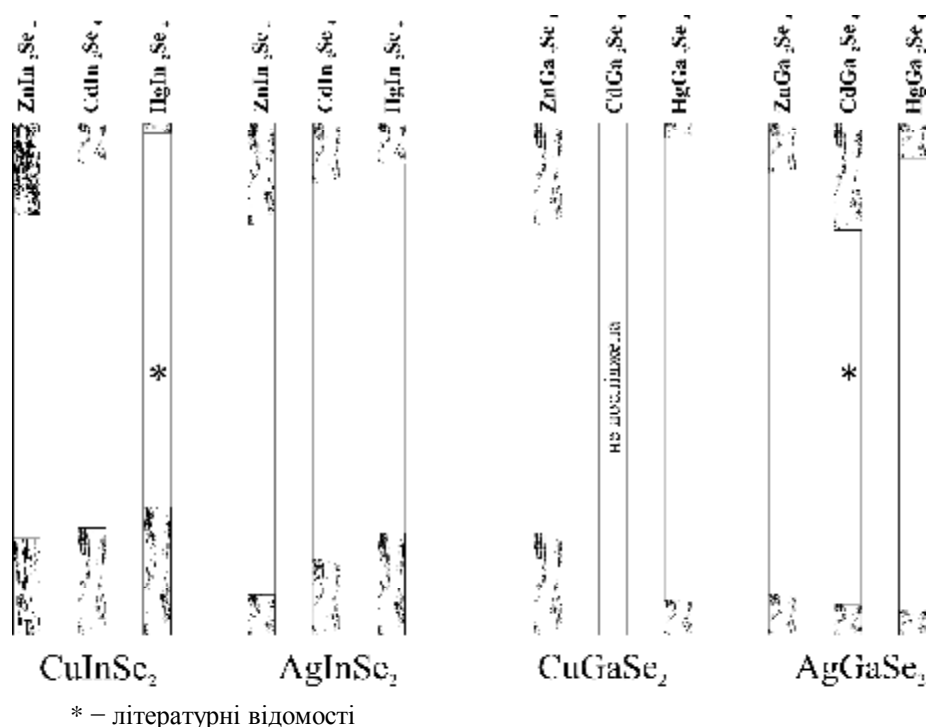


Рис. 8. Графічне зображення протяжності твердих розчинів у мол. % у системах $A^I C^{III} Se_2 - B^{II} C_2^{III} Se_4$

Розглядати механізм утворення твердого розчину в системах $A^I C^{III} Se_2 - B^{II} C_2^{III} Se_4$ потрібно, виходячи з особливостей кристалічної структури цих фаз. У структурі халькопіриту $A^I C^{III} Se_2$ співвідношення катіон:аніон є 4:4, у той час як у структурі сполук $B^{II} C_2^{III} Se_4$ існує катіонна дефектність, викликана співвідношенням катіон:аніон 3:4.

Уточнення кристалічної структури граничних твердих розчинів на основі халькопіриту показує, що атоми B^{II} заміщують атоми A^I у їх кристалографічних позиціях $4a$. Унаслідок цього заміщення у структурі халькопіриту виникає катіонна дефектність, яка викликає появу у структурі тетраедричних пустот, кількість яких пропорційна вмісту атомів B^{II} . Координати атомів у кристалічній ґратці твердого розчину халькопіриту такі: Se в $8d (x \frac{1}{4} \frac{1}{4})$, $x \approx 0,26$; M ($A^I + B^{II} +$) в $4a (0\ 0\ 0)$; C^{III} в $4b (0\ 0\ 0,5)$.

Гетеровалентне заміщення атомів B^{II} на атоми A^I у твердому розчині на основі дефектного халькопіриту $B^{II} C_2^{III} X_4$ викликає появу надлишку катіонів в аніонній підґратці, кристалічна ґратка стає катіонадлишковою. Один із найпростіших способів утворення твердого розчину на основі $B^{II} C_2^{III} X_4$ буде полягати в заселенні кристалографічних позицій, які відповідають тетраедричним пус-

тотам, надлишком катіонів. На місці атомів B^{II} утворюється статистична суміш з атомів $B^{II} + A^I$, кристалографічна заповненість буде повна (рівна 1). Надлишок атомів A^I входить у тетраедричні пустоти, що існують у кристалічній ґратці дефектного халькопіриту. Координати атомів у кристалічній структурі твердого розчину дефектного халькопіриту такі: Se в $8d$ ($x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$), $x \approx 0,26$; M ($B^{II} + A^I$) в $2a$ (0 0 0); C^{III1} в $2b$ (0 0 0,5); C^{III2} в $2c$ (0 0,5 0,25), надлишок атомів B^{II} входить у $2d$ (0 0,5 0,75). Співвідношення атомів у статистичній суміші M та заповненість $2d$ буде залежати від величини протяжності твердого розчину.

Висновки і перспективи подальших досліджень. Дослідження систем $A^I C^{III} Se_2 - B^{II} C_2^{III} Se_4$ показало утворення в окремих системах твердих розчинів значної протяжності на основі вихідних сполук. Незважаючи на складну взаємодію в підліквідусній частині цих перерізів, усе ж таки залишається можливість отримати тверді розчини у вигляді компактного матеріалу для подальшого вивчення їх властивостей.

Література

1. Сложные халькогениды в системах $A^{II} - B^{III} - C^{VI}$ / В. Б. Лазарев, З. З. Киш, Е. Ю. Переш, Е. Е. Семрад ; под ред. В. Б. Лазарева. – М. : Металлургия, 1993. – 140 с.
2. Honle W. Crystal structures of two quenched Cu–In–Se phases / W. Honle, G. Kuhn, U. Boonke // Cryst. Res. Technol. – 1988. – Vol. 23. – P. 1347–1354.
3. Lowe-Ma C. K. Structure of $ZnGa_2S_4$, a defect sphalerite derivative / C. K. Lowe-Ma, T. A. Vanderah // Acta Cryst. C. – 1991. – Vol. 47C. – P. 919–924.
4. Marsh R. E. On the structure of $ZnIn_2Se_4$ / R. E. Marsh, V. R. Robinson // J. Solid State Chem. – 1988. – Vol. 73. – P. 591–592.
5. Temperature dependence of the energy gaps in $CdGa_2Se_4$ and $CdGa_2Se_4:Co^{2+}$ single crystals / C. D. Kim, T. S. Cho, W. T. Kim, H. L. Park // Solid State Commun. – 1987. – Vol. 63. – P. 871–872.
6. Haeuseler H. X-ray investigations in the system $CdIn_2S_4 - CdIn_2Se_4$ / H. Haeuseler // J. Solid State Chem. – 1979. – Vol. 29. – P. 121–123.
7. Przedmojski J. X-ray investigation of needle-like crystals of $CdIn_2Se_4$ / J. Przedmojski, B. Paloz // Phys. Stat. Sol. – 1979. – Vol. 51. – P. 11–13.
8. Hahn H. Über Ternäre Chalkogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums mit Zink, Cadmium und Quecksilber / H. Hahn, G. Frank, W. Klingler // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1955. – Vol. 279. – P. 241–270.
9. Gastaldi L. Croissance cristalline et affinement de la structure de $HgGa_2Se_4$ / L. Gastaldi, M.-L. Pardo // Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. – 1984. – Vol. 298(2). – P. 37–38.
10. Диаграмма состояния системы $HgSe - Ga_2Se_3$ / Н. Н. Метлинский, В. Г. Тырziu, М. М. Маркус, О. П. Дерид // Монокристаллы и техника. – 1973. – Вып. 1(8). – С. 52–56.
11. Sosovska S. M. The $CdSe - Ga_2Se_3 - Sb_2Se_3$ system / S. M. Sosovska, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk // Polish J. Chem. – 2007. – Vol. 81. – P. 505–513.
12. Gastaldi L. Structure refinement of $ZnIn_2Se_4$ / L. Gastaldi, M. G. Simeone, S. Viticoli // Journal of Solid State Chemistry. – 1987. – Vol. 66(2). – P. 251–255
13. Переріз $AgGaSe_2 - ZnGa_2Se_4$ квазіпотрійної системи $Ag_2Se - ZnSe - Ga_2Se_3$ / В. Р. Козер, І. Д. Олексеюк, В. П. Сачанюк, О. В. Парасюк // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2007. – № 15. – С. 3–6.
14. Kadykalo E. M. An isothermal section of the $Ag_2Se - CdSe - Ga_2Se_3$ system at 820 K and the projection of liquidus surface / E. M. Kadykalo, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. – 1999. – Vol. 7. – P. 9–10.
15. Halka V. O. The $Cu_2Se - HgSe - In_2Se_3$ quasi-ternary system : I. Description of the quadrangle $Cu_2Se - CuInSe_2 - HgIn_2Se_4 - HgSe$ / V. O. Halka, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk // Journal of Alloys and Compounds. – 2000. – Vol. 309 (1). – P. 165–171.
16. Ivashenko I. A. Phase equilibria in the quasiternary system $Ag_2Se - CdSe - In_2Se_3$ / I. A. Ivashenko, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // Chemistry of Metals and Alloys. – 2008. – Vol. 1 (3–4). – P. 274–282.
17. Козер В. Р. Фазовые равновесия в системах $AgInSe_2 - HgIn_2Se_4$ и $AgInSe_2 - HgSe$ / В. Р. Козер, И. Д. Олексеюк, О. В. Парасюк // Журн. неорган. химии. – 2010, в печати.

Статтю подано до редколегії
21.12.2009 р.

УДК 548.736.5 + 546.56.57.68

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

О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

В. Р. Козер – старший лаборант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах $A^I_2X-B^{II}X-C^{III}_2X_3$ по перерізах $A^IC^{III}Se_2-B^{II}C_2^{III}Se_4$ ($A^I - Ag, Cu$; $B^{II} - Zn, Cd, Hg$; $C^{III} - Ga, In$)

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

Методами ДТА, РФА та РСА аналізів досліджено фазові рівноваги на перерізах $A^IC^{III}Se_2-B^{II}C_2^{III}Se_4$ систем $A^I_2Se-B^{II}Se-C^{III}_2Se_3$. Більшість перерізів є неквазібінарними, що зв'язано з інконгруентним типом плавлення однієї чи обох вихідних сполук. Характерними для них є утворення твердих розчинів різної протяжності на основі вихідних сполук та відсутність проміжних фаз.

Ключові слова: фазова діаграма, твердий розчин, диференційний термічний аналіз, рентенофазовий аналіз.

Олексюк І. Д., Парасюк О. В., Козер В. Р. Фазовые равновесия в квазитройных системах $A^I_2X-B^{II}X-C^{III}_2X_3$ по сечениях $A^IC^{III}Se_2-B^{II}C_2^{III}Se_4$ ($A^I - Ag, Cu$; $B^{II} - Zn, Cd, Hg$; $C^{III} - Ga, In$). Методами ДТА, РФА и РСА анализированы фазовые равновесия на сечениях $A^IC^{III}Se_2-B^{II}C_2^{III}Se_4$ систем $A^I_2Se-B^{II}Se-C^{III}_2Se_3$. Большинство сечений является неквазибинарными, что связано с incongruent типом плавления одного или обоих исходных соединений. Характерными для них являются образование твердых растворов разной протяженности на основе исходных соединений и отсутствие промежуточных фаз.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, твердый раствор, дифференциальный термический анализ, рентенофазовый анализ.

Oleksyuk I. D., Parasyuk O. V., Kozer V. R. Phase Equilibria in the Quasi-Ternary System $A^I_2X-B^{II}X-C^{III}_2X_3$ Section $A^IC^{III}Se_2-B^{II}C_2^{III}Se_4$ ($A^I - Ag, Cu$; $B^{II} - Zn, Cd, Hg$; $C^{III} - Ga, In$). The phase equilibria in the section $A^IC^{III}Se_2-B^{II}C_2^{III}Se_4$ systems $A^I_2Se-B^{II}Se-C^{III}_2Se_3$ was investigated using DTA, X-ray phase and XRD analysis. The most section are in-quasi-binary system in consequence of incongruent type melting compound. The distinctive systems are formation solid solution different limited and absent of intermediate phases.

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

Постановка наукової проблеми та її значення. Дослідження властивостей сполук типу $A^IC^{III}X_2$ проводяться ще з кінця 50-х років минулого століття. За цей час вони знайшли широке застосування в напівпровідниковій техніці як матеріали оптоелектроніки та нелінійно-оптичні матеріали для ближньої ІЧ-області електромагнітного спектра. Купрумвмісні сполуки $CuInS_2$, $CuInSe_2$ та $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ є фоточутливими у видимій ділянці спектра та можуть використовуватися як матеріали поглинаючого шару гетеропереходів тонкопліткових сонячних елементів. Зі сполук типу $B^{II}C_2^{III}X_4$ найбільше застосування отримали $CdGa_2S_4$, $CdGa_2Se_4$ і $HgGa_2S_4$ як перспективні нелінійнооптичні, люмінесцентні, фоточутливі, стійкі до дії лазерного та радіаційного випромінювання матеріали.

Усі НТ- $A^IC^{III}X_2$ належать до повновалентних тернарних сполук із тетрагональною структурою типу халькопіриту (ПГ $I\bar{4}2d$). Для більшості фаз властивий поліморфізм. При збільшенні температури вони зазнають трансформації халькопірит–сфалерит, халькопірит–сфалерит–вюрцит (γ - $CuInS_2$) або халькопірит–похідна вюрциту (β - $AgInS_2$).

Більшість сполук типу $B^{II}C_2^{III}X_4$ описуються в структурі типу тіогалату кадмію (ПГ $I\bar{4}$), яка є похідною від структури халькопіриту, що дає передумови утворення твердих розчинів у системах між ними. Катіонодефектність у структурах тіогалату викликає утворення тетраедричних порожот. Для них характерне підвищення симетрії структури при переході від НТ- до ВТ-модифікації.

© Олексюк І. Д., Парасюк О. В., Козер В. Р., 2009

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Дослідження по перерізах типу $A^I C^{III} Se_2 - B^{II} C_2^{III} Se_4$ почалося відносно недавно. На сьогоднішній день досліджено декілька з них, які будуть розглянуті нижче.

Матеріали і методи. Для синтезу сплавів досліджуваних систем використовували прості речовини високого ступеня чистоти. Синтез проводили у вакуумованих кварцових контейнерах. Максимальна температура нагрівання для кожної системи підбиралася індивідуально, виходячи з температур плавлення вихідних сполук, та складала 1100–1470 К. Гомогенізуючий відпал відбувався при 870 К упродовж 250 год із наступним гартуванням у холодній воді. Дослідження зразків проводили методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та диференційно-термічного аналізу.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Сполуки $A^I C^{III} Se_2$ утворюються по перерізах $A^I_2 Se - C^{III}_2 Se_3$ при еквімолярному співвідношенні. НТ модифікації $A^I C^{III} Se_2$ кристалізується в структурі типу халькопїриту ($I\bar{4}2d$) із тетраедричною катіон-аніонною укладкою. Кристалохімічні та фізико-хімічні характеристики $A^I C^{III} Se_2$ наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалохімічні та фізико-хімічні характеристики сполук типу $A^I C^{III} X_2$

Проміжні фази	$T_{пл}, K$	ПГ	Параметри ґратки, нм		Література
			a	c	
CuGaSe ₂	1361 (і)	$I\bar{4}2d$	0,5596	1,1003	[1]
α -CuInSe ₂	<1083	$I\bar{4}2d$	0,5782	1,1620	[1; 2]
β -CuInSe ₂	1263 (к)	$F\bar{4}3m$	0,508	–	[1]
AgGaSe ₂	1123 (к)	$I\bar{4}2d$	0,5992	1,0886	[1]
α -AgInSe ₂	<968	$I\bar{4}2d$	0,6091	1,1722	[1]
β -AgInSe ₂	1060 (к)	$F\bar{4}3m$	0,606	–	[1]

і – інконгруентний тип утворення; к – конгруентний тип утворення.

Для індієвих сполук характерний поліморфізм, при збільшенні температури НТ-модифікації халькопїриту зазнають трансформації в кубічну структуру сфалериту (ВТ-модифікація). Між параметрами елементарної тетрагональної і кубічної комірки існує залежність $a_h = b_h = a_s$, $c_h \approx 2a_s$.

Для всіх перерізів типу $B^{II} Se - C^{III}_2 Se_3$ характерне утворення сполук загального складу $B^{II} C^{III}_2 Se_4$, які кристалізуються в структурі дефектного халькопїриту (тіогалату кадмію, ПГ $I\bar{4}$) або в структурі дефектного станіту, ПГ $I\bar{4}2m$, табл. 2. Усі вони, за винятком HgIn₂Se₄ та CdGa₂Se₄, мають інконгруентний тип плавлення.

Таблиця 2

Кристалохімічні та фізико-хімічні характеристики сполук типу $B^{II} C^{III}_2 Se_4$

Сполука	Інтервал існування, К	ПГ	Параметри ґратки, нм		Література
			a	c	
ZnGa ₂ Se ₄	1405 (і)	$I\bar{4}2m$	0,5532	1,0914	[3]
ZnIn ₂ Se ₄	1233 (і)	$I\bar{4}2m$	0,5705	1,1448	[4]
		$I\bar{4}$			[12]
CdGa ₂ Se ₄	< 1090	$I\bar{4}$	0,5756	1,0820	[5]
	1250 (к)	–	–	–	[11]
CdIn ₂ Se ₄	1398 (і)	$P\bar{4}2m$	0,5822	–	[6]
		$I\bar{4}2m$	0,5815	1,163	[7]
α -HgGa ₂ Se ₄	< 933	$I\bar{4}$	0,5693	1,0826	[9; 10]
β -HgGa ₂ Se ₄	1150 (і)	–	–	–	[10]
HgIn ₂ Se ₄	1159 (к)	$I\bar{4}$	0,5764	1,1800	[8]

і – інконгруентний тип утворення; к – конгруентний тип утворення.

Системи $CuGaSe_2-B^{II}Ga_2Se_4$

Фазові діаграми перерізів $CuGaSe_2-ZnGa_2Se_4$ та $CuGaSe_2-HgGa_2Se_4$ показано на рис. 1. Переріз $CuGaSe_2-CdGa_2Se_4$ не досліджений. Обидві діаграми належать до частково квазібінарних систем.

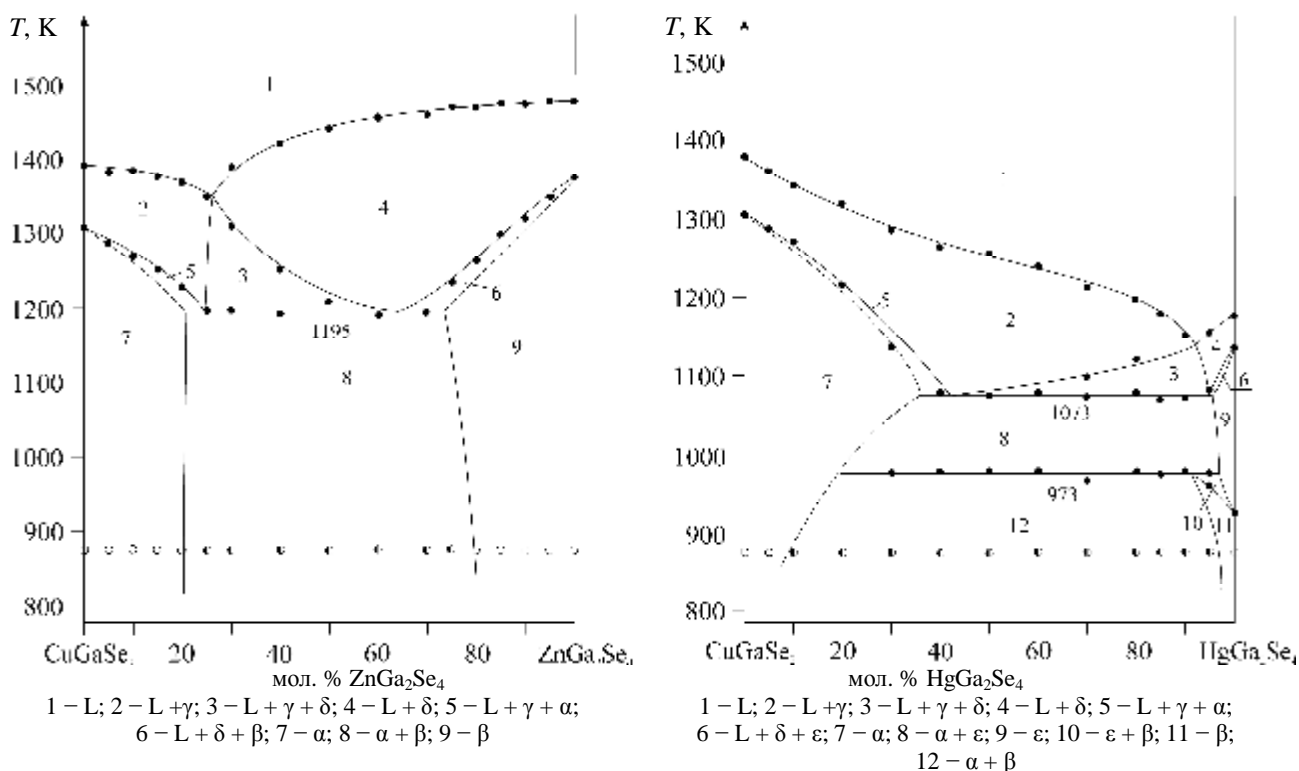


Рис. 1. Фазові діаграми стану систем $CuGaSe_2-B^{II}Ga_2Se_4$: 1.1 – $CuGaSe_2-ZnGa_2Se_4$; 1.2 – $CuGaSe_2-HgGa_2Se_4$

Фазову діаграму перерізу $CuGaSe_2-ZnGa_2Se_4$ подано в першому наближенні. Лінія ліквідусу складається з поля первинної кристалізації γ -фази, стехіометричний склад якої розміщений у системі $Cu_2Se-Ga_2Se_3$ при 75 мол. % Ga_2Se_3 , та поля первинної кристалізації $ZnSe$. Нижче лінії ліквідусу, окрім полів первинної кристалізації, містяться трифазне поле сумісного існування L + γ + $ZnSe$ та дві бінарні перитектики. При температурі нижче 1195 K усі сплави перебувають у твердому стані та містять тверді розчини на основі $CuGaSe_2$ та $ZnGa_2Se_4$, а також поле їх сумісного існування.

За характером взаємодії фаз підліквідусна частина перерізу $CuGaSe_2-HgGa_2Se_4$ є подібною до системи $CuGaSe_2-ZnGa_2Se_4$. При 973 K у системі $CuGaSe_2-HgGa_2Se_4$ відбувається перитектоїдний процес, який пов'язаний із поліморфізмом $HgGa_2Se_4$.

Системи $AgGaSe_2-B^{II}Ga_2Se_4$

Перерізи $AgGaSe_2-ZnGa_2Se_4$ та $AgGaSe_2-CdGa_2Se_4$ досліджено в роботах [13] та [14] відповідно. Переріз $AgGaSe_2-ZnGa_2Se_4$ є квазібінарним лише у твердому стані, що зумовлено перитектичним утворенням $ZnGa_2Se_4$ ($L + Ga_2Se_3 \rightarrow ZnGa_2Se_4$). Переріз $AgGaSe_2-CdGa_2Se_4$ [14] є квазібінарним та характеризується розчинністю на основі $CdGa_2Se_4$ (21 мол. %). Розчинність на основі халькопіриту $AgGaSe_2$ в обох системах не перевищує 5–8 мол. %.

Переріз $AgGaSe_2-HgGa_2Se_4$ є частково квазібінарним, що зумовлено інконгруентним типом утворення селеногалату $HgGa_2Se_4$. Ліквідус складається з ліній первинної кристалізації твердих розчинів на основі $AgGaSe_2$ зі структурою халькопіриту та Ga_2Se_3 . Нижче ліній ліквідуса, окрім полів первинної кристалізації, присутнє трифазне поле L + Ga_2Se_3 + $AgGaSe_2$ та поле вторинної кристалізації бінарної перитектики. При 963 K відбувається перитектоїдний процес.

Тверда розчинність на основі вихідних сполук є незначною, на основі халькопіриту не перевищує 5 мол. %, розчинність на основі $HgGa_2Se_4$ – у межах 6–8 мол. %.

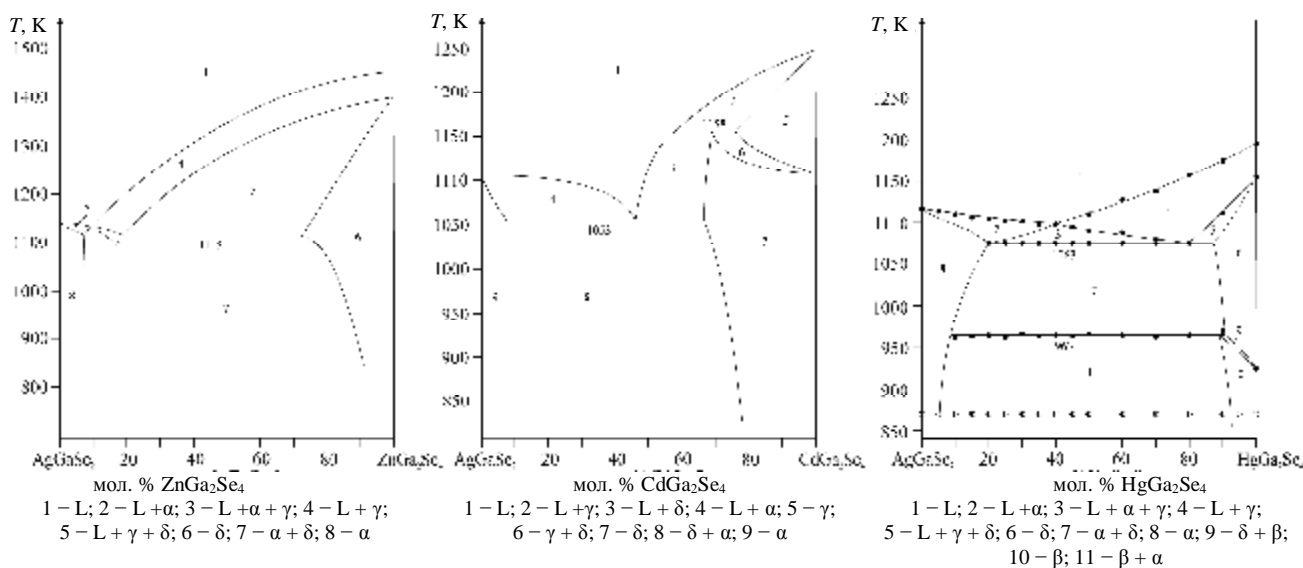


Рис. 2. Фазові діаграми стану систем $AgGaSe_2-B^{II}Ga_2Se_4$: 2.1 – $AgGaSe_2-ZnGa_2Se_4$ [13]; 2.2 – $AgGaSe_2-CdGa_2Se_4$ [14]; 2.3 – $AgGaSe_2-HgGa_2Se_4$

Систему $CuInSe_2-B^{II}In_2Se_4$

Система $CuInSe_2-HgIn_2Se_4$ досліджена в роботі [15], належить до евтектичного типу. Координата евтектики зміщена до $HgIn_2Se_4$, температура евтектичної горизонталі 1121 К. При 999 К відбувається евтектоїдний процес $\beta-CuInSe_2 \leftrightarrow \alpha-CuInSe_2 + HgIn_2Se_4$.

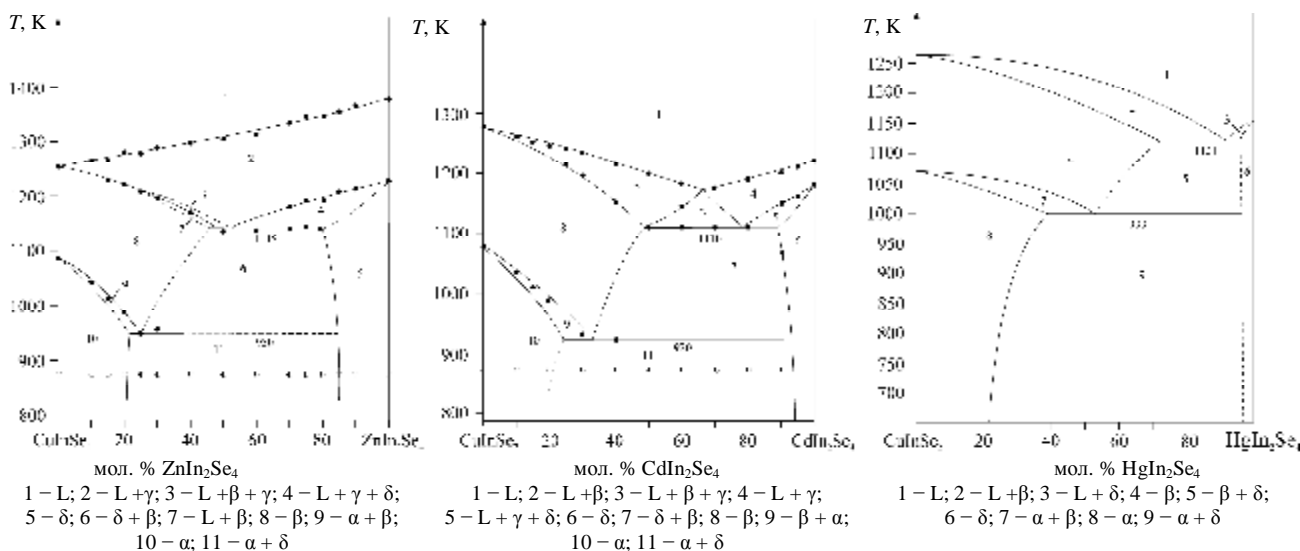


Рис. 3. Фазові діаграми стану систем $CuInSe_2-B^{II}In_2Se_4$: 3.1 – $CuInSe_2-ZnIn_2Se_4$; 3.2 – $CuInSe_2-CdIn_2Se_4$; 3.3 – $CuInSe_2-HgIn_2Se_4$ [15]

Переріз $CuInSe_2-ZnIn_2Se_4$ є квазібінарним лише у твердому стані. Ліквідус системи містить лише лінію первинної кристалізації γ -твердих розчинів зі структурою типу сфалериту, які займають більшу частину ліквідусу квазіпотрійної системи $Cu_2Se-ZnSe-In_2Se_3$ (рис. 4).

Досліджений раніше переріз $CuInSe_2-ZnSe$, відноситься до I типу за Розебомом та характеризується необмеженою розчинністю між $BT-CuInSe_2$ та $ZnSe$, які є ізоструктурними. Враховуючи, що $ZnIn_2Se_4$ утворюється за перитектикою $L + ZnSe \rightarrow ZnIn_2Se_4$, поле первинної кристалізації γ -твердих розчинів буде повністю накривати площину $CuInSe_2-ZnSe-ZnIn_2Se_4$.

Переріз $CuInSe_2-CdIn_2Se_4$ також є квазібінарним лише у твердому стані, що зумовлено інконгруентним типом плавлення псевдокубічної тернарної фази $CdIn_2Se_4$. Поверхня ліквідусу буде складатися з ліній первинної кристалізації $BT-CuInSe_2$ зі структурою сфалериту та $CdSe$ зі структурою вюрт-

циту. Нижче лінії ліквідусу розміщене трифазне поле сумісного існування $L + \text{BT-CuInSe}_2 + \text{CdSe}$ та поле вторинної кристалізації бінарної перитектики. При 890 K відбувається евтектоїдний розпад BT-CuInSe_2 на HT-CuInSe_2 зі структурою халькопїриту та CdIn_2Se_4 .

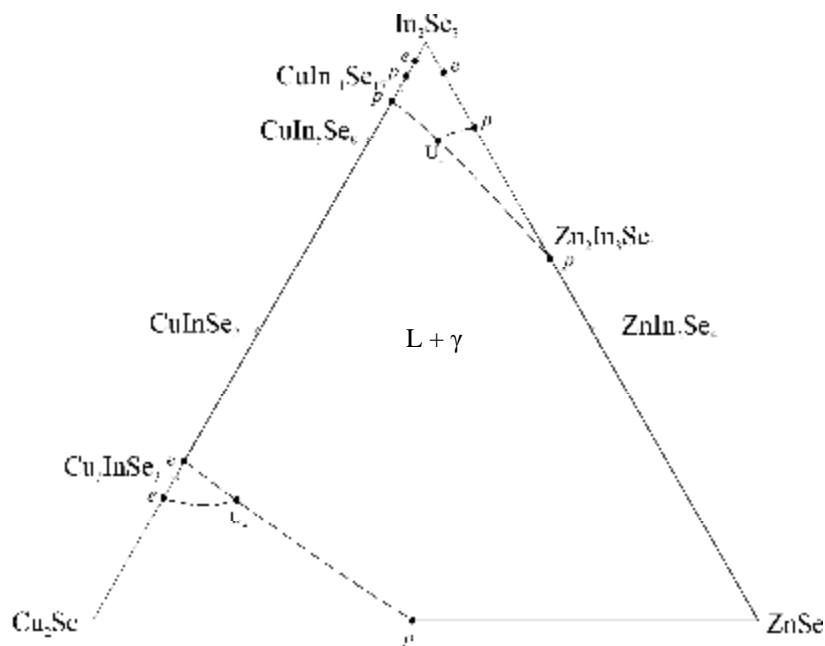


Рис. 4. Область первинної кристалізації γ -твердих розчинів у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe-In}_2\text{Se}_3$

Для цих систем спільним є утворення твердого розчину значної протяжності на основі BT-CuInSe_2 з подальшим евтектоїдним його розпадом на HT-CuInSe_2 та $\text{B}^{\text{II}}\text{In}_2\text{Se}_4$. Розчинність на основі HT-модифікації лежить у межах від 20 мол. % для системи $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ до 25 мол. % у системі $\text{CuInSe}_2\text{-HgIn}_2\text{Se}_4$.

Системи $\text{AgInSe}_2\text{-B}^{\text{II}}\text{In}_2\text{Se}_4$

Системи $\text{AgInSe}_2\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$ та $\text{AgInSe}_2\text{-HgIn}_2\text{Se}_4$ досліджувалися в роботах [16] і [17] відповідно. Переріз $\text{AgInSe}_2\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$ є неквазібінарним, що зумовлено складною взаємодією фаз у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se-CdSe-In}_2\text{Se}_3$. Переріз $\text{AgInSe}_2\text{-HgIn}_2\text{Se}_4$ є типовим прикладом евтектичної взаємодії фаз з евтектоїдним розпадом BT-AgInSe_2 .

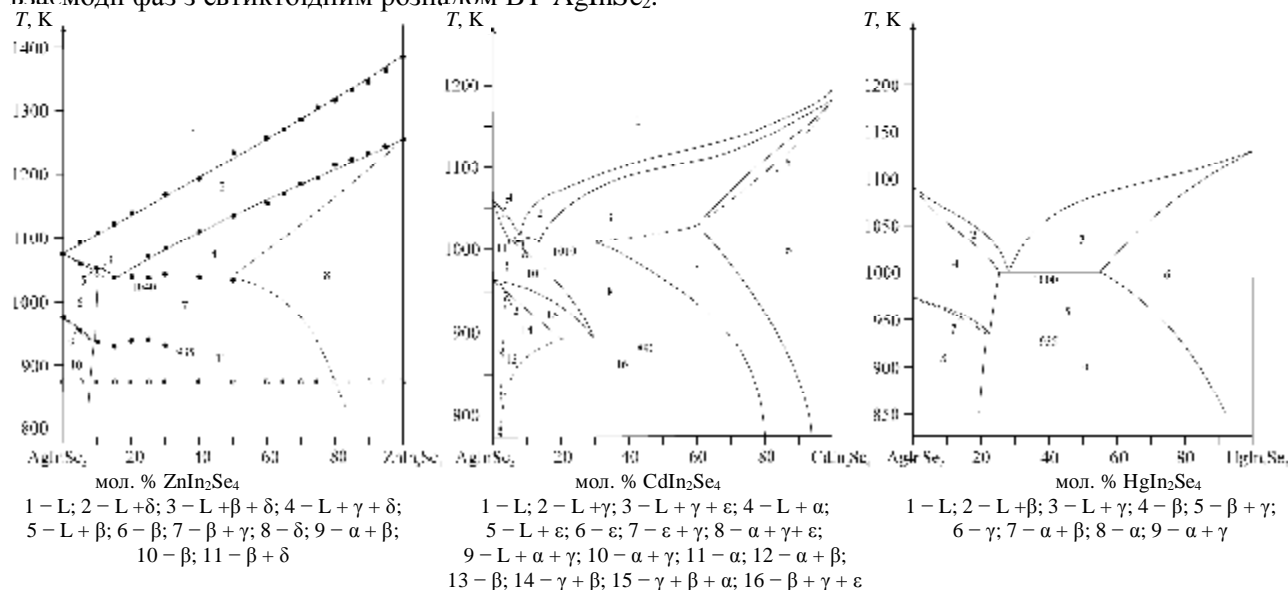


Рис. 5. Фазові діаграми стану систем $\text{AgInSe}_2\text{-B}^{\text{II}}\text{In}_2\text{Se}_4$: 5.1 - $\text{AgInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$; 5.2 - $\text{AgInSe}_2\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$ [16]; 5.3 - $\text{AgInSe}_2\text{-HgIn}_2\text{Se}_4$ [17]

Переріз $\text{AgInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ є квазібінарним лише в твердому стані, що зумовлено інконгруентним типом плавлення ZnIn_2Se_4 ($\text{L} + \text{ZnSe} \rightarrow \text{ZnIn}_2\text{Se}_4$). Лінія ліквідусу подана однією суцільною лінією первинної кристалізації γ -твердих розчинів зі структурою сфалериту. Природа її утворення є та ж сама, що і в раніше розглянутому перерізі $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$.

При 975 К відбувається поліморфне перетворення ВТ $\alpha\text{-AgInSe}_2$ в тетрагональну $\beta\text{-AgInSe}_2$ зі структурою халькопіриту (ПГ $I\bar{4}2d$). Зі збільшенням вмісту ZnIn_2Se_4 температура фазового переходу AgInSe_2 зменшується до 935 К. При 935 К відбувається евтектоїдний процес $\alpha\text{-AgInSe}_2 \rightarrow \beta\text{-AgInSe}_2 + \text{ZnIn}_2\text{Se}_4$. Розчинність НТ- $\beta\text{-AgInSe}_2$ при температурі відпаалу 873 К досягає 8 мол. %, а на основі ZnIn_2Se_4 – 20 мол. %.

Класифікація перерізів $A^I C^{III} Se_2\text{-}B^{II} C_2^{III} Se_4$

Для перерізів $A^I C^{III} Se_2\text{-}B^{II} C_2^{III} Se_4$ характерна відсутність тетрарних фаз. За квазібінарністю ці перерізи можна розділити на три типи (рис. 6).

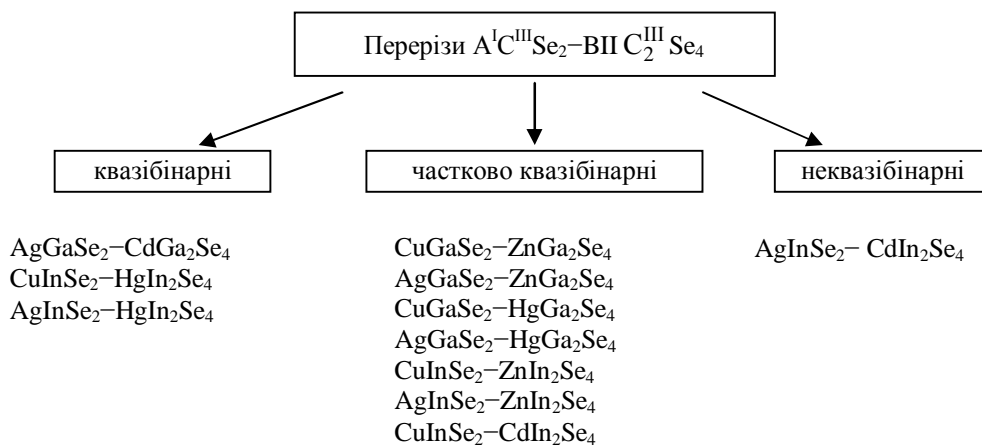


Рис. 6. Класифікація перерізів $A^I C^{III} Se_2\text{-}B^{II} C_2^{III} Se_4$ за квазібінарністю

1. Квазібінарні перерізи евтектичного типу (V тип за класифікацією Розебома). Сюди можна віднести три перерізи: $\text{AgGaSe}_2\text{-CdGa}_2\text{Se}_4$, $\text{CuInSe}_2\text{-HgIn}_2\text{Se}_4$ та $\text{AgInSe}_2\text{-HgIn}_2\text{Se}_4$.

2. Частково квазібінарні перерізи (квазібінарні лише у твердому стані). До них належать сім перерізів: $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnGa}_2\text{Se}_4$, $\text{AgGaSe}_2\text{-ZnGa}_2\text{Se}_4$, $\text{CuGaSe}_2\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$, $\text{AgGaSe}_2\text{-HgGa}_2\text{Se}_4$, $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$, $\text{AgInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ та $\text{CuInSe}_2\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$. Наявність цього типу зумовлена інконгруентним типом плавлення однієї чи двох вихідних сполук.

3. Неквазібінарні перерізи. Сюди відноситься лише один переріз $\text{AgInSe}_2\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$, який є більше винятком для даних систем унаслідок складної взаємодії фаз AgInSe_2 , CdIn_2Se_4 та CdS у потрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-CdSe}$.

Усі десять досліджених систем, окрім $\text{AgInSe}_2\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$, у твердому стані відносяться до квазібінарних. На дифрактограмах зразків цих систем є рентгенодифракційні відбиття трьох типів: рефлекси, які відповідають структурі халькопіриту (ПГ $I\bar{4}2d$), рефлекси, які відповідають тетрагональній структурі $B^{II} C_2^{III} Se_4$, та рефлекси їх сумішей.

Кристалічна структура твердих розчинів

Кристалічні структури халькопіриту та дефектного халькопіриту є похідними від структури сфалериту ZnSe . Структуру халькопіриту можна розглядати як подвоєну комірку сфалериту (ZnSe), у якій при заміні однотипних атомів цинку на різносортні (A^I і C^{III}) відбувається пониження сингонії (кубічна \rightarrow тетрагональна). У випадку дефектного халькопіриту $B^{II} C_2^{III} Se_4$, окрім подвоєння комірки сфалериту, зростає дефектність по металу внаслідок збільшення зарядів їх атомів. При цьому координація атомів залишається тетраедричною. На рис. 7 зображено розташування катіонів у кристалічній структурі ZnSe , AgInSe_2 та HgIn_2Se_4 .

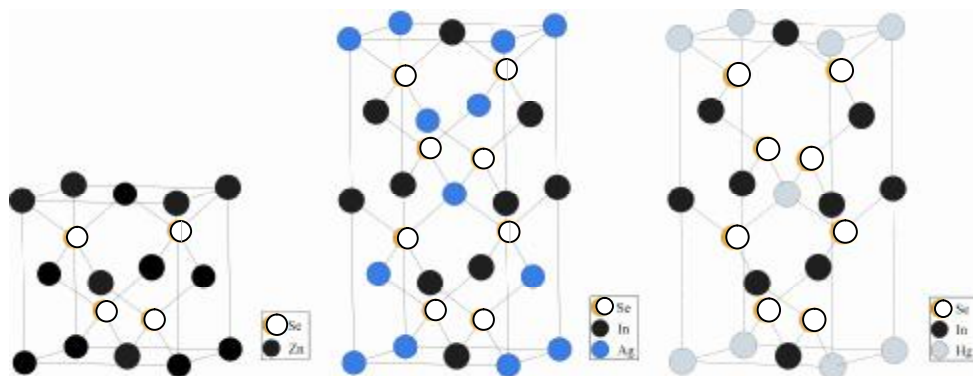


Рис. 7. Розташування катіонів у кристалічній структурі сфалериту ($ZnSe$), халькопіриту ($AgInSe_2$) та дефектному халькопіриту ($HgIn_2Se_4$)

Для розглянутих нами систем властива відсутність тетраєрних фаз, для більшості з них характерне утворення протяжних твердих розчинів на основі вихідних сполук, рис. 8.

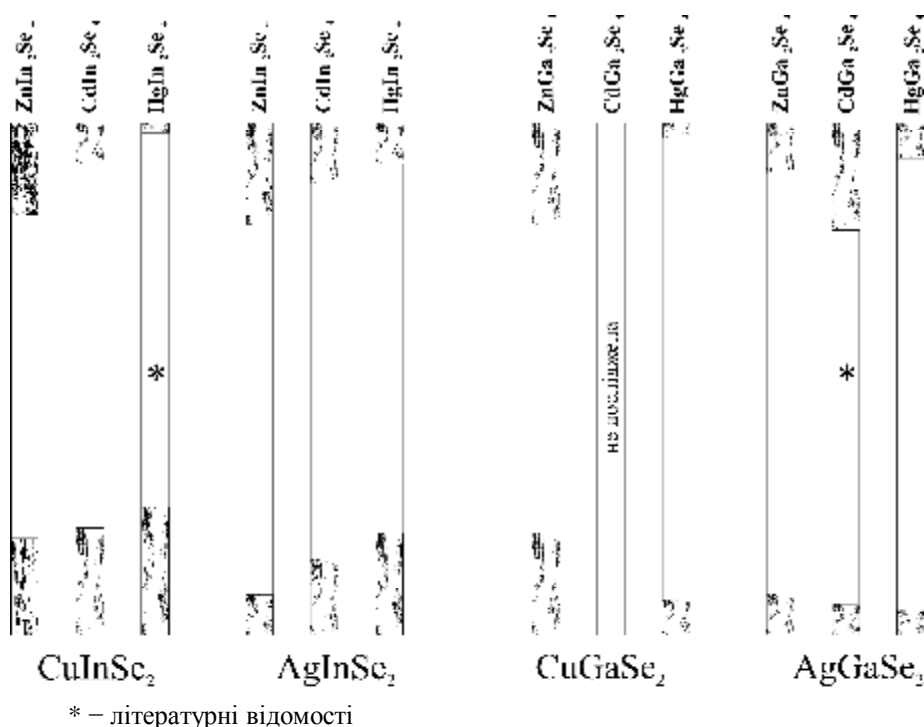


Рис. 8. Графічне зображення протяжності твердих розчинів у мол. % у системах $A^I C^{III} Se_2 - B^{II} C_2^{III} Se_4$

Розглядати механізм утворення твердого розчину в системах $A^I C^{III} Se_2 - B^{II} C_2^{III} Se_4$ потрібно, виходячи з особливостей кристалічної структури цих фаз. У структурі халькопіриту $A^I C^{III} Se_2$ співвідношення катіон:аніон є 4:4, у той час як у структурі сполук $B^{II} C_2^{III} Se_4$ існує катіонна дефектність, викликана співвідношенням катіон:аніон 3:4.

Уточнення кристалічної структури граничних твердих розчинів на основі халькопіриту показує, що атоми B^{II} заміщують атоми A^I у їх кристалографічних позиціях $4a$. Унаслідок цього заміщення у структурі халькопіриту виникає катіонна дефектність, яка викликає появу у структурі тетраєдричних пустот, кількість яких пропорційна вмісту атомів B^{II} . Координати атомів у кристалічній ґратці твердого розчину халькопіриту такі: Se в $8d (x \frac{1}{4} \frac{1}{4})$, $x \approx 0,26$; M ($A^I + B^{II} +$) в $4a (0\ 0\ 0)$; C^{III} в $4b (0\ 0\ 0,5)$.

Гетеровалентне заміщення атомів B^{II} на атоми A^I у твердому розчині на основі дефектного халькопіриту $B^{II} C_2^{III} X_4$ викликає появу надлишку катіонів в аніонній підґратці, кристалічна ґратка стає катіонадлишковою. Один із найпростіших способів утворення твердого розчину на основі $B^{II} C_2^{III} X_4$ буде полягати в заселенні кристалографічних позицій, які відповідають тетраєдричним пус-

тотам, надлишком катіонів. На місці атомів B^{II} утворюється статистична суміш з атомів $B^{II} + A^I$, кристалографічна заповненість буде повна (рівна 1). Надлишок атомів A^I входить у тетраедричні порожнини, що існують у кристалічній ґратці дефектного халькопіриту. Координати атомів у кристалічній структурі твердого розчину дефектного халькопіриту такі: Se в $8d$ ($x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$), $x \approx 0,26$; M ($B^{II} + A^I$) в $2a$ (0 0 0); C^{III1} в $2b$ (0 0 0,5); C^{III2} в $2c$ (0 0,5 0,25), надлишок атомів B^{II} входить у $2d$ (0 0,5 0,75). Співвідношення атомів у статистичній суміші M та заповненість $2d$ буде залежати від величини протяжності твердого розчину.

Висновки і перспективи подальших досліджень. Дослідження систем $A^I C^{III} Se_2 - B^{II} C_2^{III} Se_4$ показало утворення в окремих системах твердих розчинів значної протяжності на основі вихідних сполук. Незважаючи на складну взаємодію в підліквідусній частині цих перерізів, усе ж таки залишається можливість отримати тверді розчини у вигляді компактного матеріалу для подальшого вивчення їх властивостей.

Література

1. Сложные халькогениды в системах $A^{II} - B^{III} - C^{VI}$ / В. Б. Лазарев, З. З. Киш, Е. Ю. Переш, Е. Е. Семрад ; под ред. В. Б. Лазарева. – М. : Металлургия, 1993. – 140 с.
2. Honle W. Crystal structures of two quenched Cu–In–Se phases / W. Honle, G. Kuhn, U. Boonke // Cryst. Res. Technol. – 1988. – Vol. 23. – P. 1347–1354.
3. Lowe-Ma C. K. Structure of $ZnGa_2S_4$, a defect sphalerite derivative / C. K. Lowe-Ma, T. A. Vanderah // Acta Cryst. C. – 1991. – Vol. 47C. – P. 919–924.
4. Marsh R. E. On the structure of $ZnIn_2Se_4$ / R. E. Marsh, V. R. Robinson // J. Solid State Chem. – 1988. – Vol. 73. – P. 591–592.
5. Temperature dependence of the energy gaps in $CdGa_2Se_4$ and $CdGa_2Se_4:Co^{2+}$ single crystals / C. D. Kim, T. S. Cho, W. T. Kim, H. L. Park // Solid State Commun. – 1987. – Vol. 63. – P. 871–872.
6. Haeuseler H. X-ray investigations in the system $CdIn_2S_4 - CdIn_2Se_4$ / H. Haeuseler // J. Solid State Chem. – 1979. – Vol. 29. – P. 121–123.
7. Przedmojski J. X-ray investigation of needle-like crystals of $CdIn_2Se_4$ / J. Przedmojski, B. Paloz // Phys. Stat. Sol. – 1979. – Vol. 51. – P. 11–13.
8. Hahn H. Über Ternäre Chalkogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums mit Zink, Cadmium und Quecksilber / H. Hahn, G. Frank, W. Klingler // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1955. – Vol. 279. – P. 241–270.
9. Gastaldi L. Croissance cristalline et affinement de la structure de $HgGa_2Se_4$ / L. Gastaldi, M.-L. Pardo // Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. – 1984. – Vol. 298(2). – P. 37–38.
10. Диаграмма состояния системы $HgSe - Ga_2Se_3$ / Н. Н. Метлинский, В. Г. Тырziu, М. М. Маркус, О. П. Дерид // Монокристаллы и техника. – 1973. – Вып. 1(8). – С. 52–56.
11. Sosovska S. M. The $CdSe - Ga_2Se_3 - Sb_2Se_3$ system / S. M. Sosovska, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk // Polish J. Chem. – 2007. – Vol. 81. – P. 505–513.
12. Gastaldi L. Structure refinement of $ZnIn_2Se_4$ / L. Gastaldi, M. G. Simeone, S. Viticoli // Journal of Solid State Chemistry. – 1987. – Vol. 66(2). – P. 251–255
13. Переріз $AgGaSe_2 - ZnGa_2Se_4$ квазіпотрійної системи $Ag_2Se - ZnSe - Ga_2Se_3$ / В. П. Козер, І. Д. Олексеюк, В. П. Сачанюк, О. В. Парасюк // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. – 2007. – № 15. – С. 3–6.
14. Kadykalo E. M. An isothermal section of the $Ag_2Se - CdSe - Ga_2Se_3$ system at 820 K and the projection of liquidus surface / E. M. Kadykalo, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. – 1999. – Vol. 7. – P. 9–10.
15. Halka V. O. The $Cu_2Se - HgSe - In_2Se_3$ quasi-ternary system : I. Description of the quadrangle $Cu_2Se - CuInSe_2 - HgIn_2Se_4 - HgSe$ / V. O. Halka, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk // Journal of Alloys and Compounds. – 2000. – Vol. 309 (1). – P. 165–171.
16. Ivashenko I. A. Phase equilibria in the quasiternary system $Ag_2Se - CdSe - In_2Se_3$ / I. A. Ivashenko, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // Chemistry of Metals and Alloys. – 2008. – Vol. 1 (3–4). – P. 274–282.
17. Козер В. П. Фазовые равновесия в системах $AgInSe_2 - HgIn_2Se_4$ и $AgInSe_2 - HgSe$ / В. П. Козер, И. Д. Олексеюк, О. В. Парасюк // Журн. неорган. химии. – 2010, в печати.

Статтю подано до редколегії
21.12.2009 р.