

7. Рудь В. Ю., Рудь Ю. В. Создание и свойства гетероструктур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ // ФТП.– 1999.– Т. 33, № 7.– С. 801–804.
8. Zhang L., Jiang F. D., Feng J. Y. Formation of CuInSe_2 and $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ films by electrodeposition and vacuum annealing treatment // Solar Energy Mater. and Solar Cells.– 2003.– Vol. 80, № 4.– P. 483–490.
9. Гременок В. Ф., Боднар І. В., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Schock H.-W. Солнечные элементы на основе пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, полученных импульсным лазерным испарением // ФТП.– 2002.– Т. 36, № 2.– С. 360–363.
10. Miles R. W., Ramakrishna Reddy K. T., Forbes I. Formation of polycrystalline thin film of CuInS_2 by a two step process // J. Cryst. Growth.– 1999.– Vol. 198/199.– P. 316–320.
11. Bär M., Ennaoui A., Klaer J., Sáez-Araoz R., Kropp T., Weinhardt L., Heske C., Schock H.-W., Fischer Ch.-H., Lux-Steiner M. C. The electronic structure of the $[\text{Zn}(\text{S}, \text{O})/\text{ZnS}]/\text{CuInS}_2$ heterointerface – Impact of post-annealing // Chem. Phys. Let.– 2006.– Vol. 433.– P. 71–74.
12. Walter T., Content A., Velthaus K. O., Schock H.-W., Solar cells based on $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$ // Solar Energy Mater. Solar Cell.– 1992.– Vol. 26.– P. 357–368.
13. Djordjevic J., Pietzker C., Scheer R. In situ XRD study of mixed CuInSe_2 – CuInS_2 formation // J. Phys. Chem. Sol.– 2003.– Vol. 64.– P. 1843–1848.
14. Probst V., Palm J., Visbeck S., Niesen T., Tölle R., Lerchenberger A., Wendl M., Vogt H., Calwer H., Stetter W., Karg F. New developments in $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ thin film modules formed by rapid thermal processing of stacked elemental layers // Solar Energy Mater. & Solar Cells.– 2006.– Vol. 90.– P. 3115–3123.
15. Glatzel Th., Steigert H., Sadewasser S., Klenk R., Lux-Steiner M. Ch. Potential distribution of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ -solar cell cross-sections measured by Kelvin probe force microscopy // Thin Solid Films.– 2005.– Vol. 480–481.– P. 177–182.
16. Beach J. D., McCandless B. E. Materials challenges for CdTe and CuInSe_2 photovoltaics // MRS Bul.– 2007.– Vol. 32.– P. 225–229.
17. Meyer E. L., van Dyk E. E., Analysis of degradation in CuInSe_2 photovoltaic modules // Phys. Stat. Sol. (a).– 2004.– Vol. 201.– P. 2245–2250.
18. Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Zaremba V. I., Dzham O. A., Lavrynyuk Z. V., Piskach L. V., Yanko O. G., Volkov S. V., Pekhnyo V. I. The reciprocal $\text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe} \rightleftharpoons \text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS}$ system. Part II. Liquid-solid equilibria in the system // J. Sol. State Chem.– 2006.– Vol. 179.– P. 2998–3006.
19. Romanyuk Y. E., Yu K. M., Walukiewicz W., Lavrynyuk Z. V., Pekhnyo V. I., Parasyuk O. V. Single crystal growth and properties of γ -phase in the $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS} \rightleftharpoons \text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe}$ reciprocal system // Solar Energy Mater. & Solar Cells.– 2008.– Vol. 92, № 11.– P. 1495–1499.

Статтю подано до редколегії
30.09.2008 р.

УДК 546:544.016:543.442.2:546.22/.24
(546.64+546.654+ 546.682)

І. В. Пашинський – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

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

Л. Д. Гулай – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки

Ізотермічні перерізи систем $\text{Y}(\text{La})_2\text{Se}_3$ – In_2Se_3 – PbSe при 870 К

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

Взаємодію між компонентами в системах $\text{Y}(\text{La})_2\text{Se}_3$ – In_2Se_3 – PbSe при 870 К досліджено методом рентгенівської порошкової дифрактометрії. В системах не виявлено існування тетрарних сполук.

Ключові слова: халькогеніди, сполуки РЗМ, сполуки Pb, сполуки In, ізотермічний перетин, кристалічна структура.

Пашинский И. В., Алексеюк И. Д., Гулай Л. Д. Изотермические разрезы систем $Y(La)_2Se_3-In_2Se_3-PbSe$ at 870 К. Взаимодействие между компонентами в системах $Y_2Se_3-In_2Se_3-PbSe$ и $La_2Se_3-In_2Se_3-PbSe$ при 870 К исследовано методами порошковой дифрактометрии. В системах не образуются тетрарные соединения.

Ключевые слова: халькогениды, соединения РЗМ, соединения Pb, соединения In, изотермический разрез, кристаллическая структура.

Pashynskij I. V., Olekseyuk I. D., Gulay L. D. Isothermal sections of the systems $Y(La)_2Se_3-In_2Se_3-PbSe$ at 870 К. The interactions between the components in the $Y_2Se_3-In_2Se_3-PbSe$ and $La_2Se_3-In_2Se_3-PbSe$ system at 870 К were determined using X-ray powder diffraction. No quaternary compounds exist in the investigated systems.

Key words: chalcogenides, rare earth compounds, Pb compounds, In compounds, isothermal section, crystal structure.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.

Кристалічну структуру сполуки Y_2Se_3 (структурний тип Th_3P_4 , просторова група $I\bar{4}3d$, $a = 0,86626$ нм) визначено в роботі [1], сполуки La_2Se_3 (структурний тип Th_3P_4 , просторова група $I\bar{4}3d$, $a = 0,90521$ нм) описано в роботі [2]. Сполука $PbSe$ при нормальних умовах кристалізується в структурному типі $NaCl$ (просторова група $Fm\bar{3}m$, $a = 0,61213$ нм) [3]. Відомі інші модифікації цієї сполуки, отримані при високих тисках – структурний тип GeS (просторова група $Pnma$, $a = 1,161$ нм, $b = 0,400$ нм, $c = 0,439$ нм [4]), структурний тип $CsCl$ (просторова група $Pm\bar{3}m$, $a = 0,3379$ нм [5]). Для In_2Se_3 встановлено існування декількох модифікацій. Так, у роботі [6] досліджено кристалічну структуру $\alpha-In_2Se_3$ (власний структурний тип, просторова група $R\bar{3}m$, $a = 0,4025$ нм, $c = 2,8762$ нм), $\beta-In_2Se_3$ (структурний тип Bi_2Te_3 , просторова група $R\bar{3}m$, $a = 0,4000$ нм, $c = 2,833$ нм), $\gamma-In_2Se_3$ (структурний тип Al_2S_3 , просторова група $P6_122$, $a = 0,713$ нм, $c = 1,958$ нм), $\delta-In_2Se_3$ кристалізується в гексагональній сингонії ($a = 0,4014$ нм, $c = 0,964$ нм).

Діаграма стану для системи $Y_2Se_3-In_2Se_3$ не досліджена. В літературі [7] є лише відомості про існування сполуки $YInSe_3$, яка кристалізується в кубічній сингонії ($a = 1,1375$ нм).

Діаграма стану системи $La_2Se_3-In_2Se_3$ також не побудована. В системі виявлено існування сполук складу $LaInSe_3$ (гексагональна сингонія, $a = 0,685$ нм, $c = 0,400$ нм), $La_3In_{1,67}Se_7$ (структурний тип $Se_3Al_{1,67}S_7$, просторова група $P6_3$, $a = 1,050$ нм, $c = 0,650$ нм) [7], $La_4In_{4,72}Se_{13}$ (просторова група $Pbam$, $a = 1,2442$ нм, $b = 2,2146$ нм, $c = 0,41969$ нм) [8].

Діаграма стану системи Y_2Se_3-PbSe не досліджувалась. У системі виявлено сполуку Y_2PbSe_4 , структура якої невідома [9]. В роботах [10; 11] встановлено існування сполук: $Y_{4,2}Pb_{0,7}Se_7$ (структурний тип Y_5Se_7 , просторова група Cm , $a = 1,3357$ нм, $b = 0,40469$ нм, $c = 1,22356$ нм, $\beta = 104,529(3)^\circ$) та $Y_6Pb_2Se_{11}$ (власний структурний тип, просторова група $Cmcm$, $a = 0,40620$ нм, $b = 1,3467$ нм, $c = 3,7624$ нм) відповідно.

Діаграму стану системи La_2Se_3-PbSe досліджено в роботі [12] (рис. 1). Утворення сполуки La_2PbSe_4 , що належить до структурного типу Th_3P_4 (просторова група $I\bar{4}3d$, $a = 0,9106$ нм), описано в [9; 12], а $La_2Pb_4Se_7$ – в [12].

У системі $PbSe-In_2Se_3$ утворюється сполука складу $Pb_{7,12}In_{18,88}Se_{34}$, яка кристалізується в орторомбичній сингонії (просторова група $Pbam$, $a = 2,378$ нм, $b = 1,5781$ нм, $c = 0,4052$ нм) [13]. У роботі [14] встановлено також існування сполук $PbIn_2Se_4$ (просторова група $Pbam$, $a = 2,368$ нм, $b = 1,578$ нм, $c = 0,405$ нм), $Pb_2In_6Se_{11}$ (просторова група $P2_1$, $a = 1,368$ нм, $b = 0,406$ нм, $c = 2,908$ нм).

Предметом нашого дослідження є ізотермічні перерізи систем $La_2Se_3-In_2Se_3-PbSe$ і $Y_2Se_3-In_2Se_3-PbSe$ при 870 К.

Матеріали і методи. Для дослідження фазових рівноваг у системах $La_2Se_3-In_2Se_3-PbSe$ і $Y_2Se_3-In_2Se_3-PbSe$ синтезовано 25 та 20 зразків

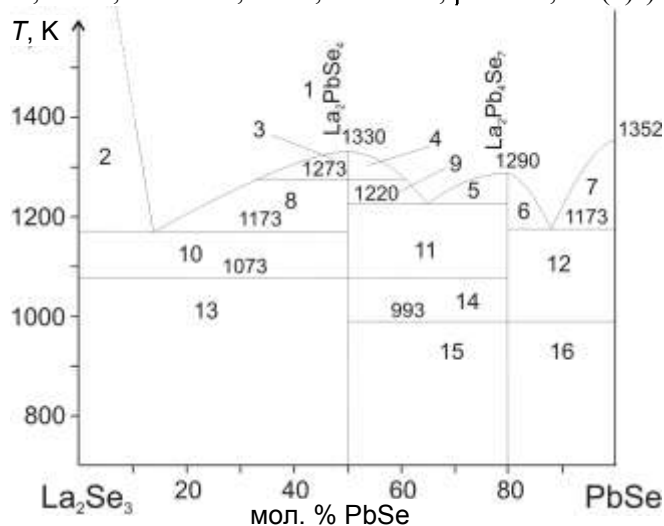


Рис. 1. Діаграма стану системи La_2Se_3-PbSe : 1 – L; 2 – L + La_2Se_3 ; 3 – L + $\alpha-La_2PbSe_4$; 4 – L + $\alpha-La_2PbSe_4$; 5 – L + $\alpha-La_2Pb_4Se_7$; 6 – L + $\alpha-La_2Pb_4Se_7$; 7 – L + PbSe; 8 – L + $\beta-La_2PbSe_4$; 9 – L + $\beta-La_2PbSe_4$; 10 – La_2Se_3 + $\beta-La_2PbSe_4$; 11 – $\beta-La_2PbSe_4$ + $\alpha-La_2Pb_4Se_7$; 12 – $\alpha-La_2Pb_4Se_7$ + PbSe; 13 – La_2Se_3 + $\gamma-La_2PbSe_4$; 14 – $\gamma-La_2PbSe_4$ + $\alpha-La_2Pb_4Se_7$; 15 – $\gamma-La_2PbSe_4$ + $\beta-La_2Pb_4Se_7$; 16 – $\beta-La_2Pb_4Se_7$ + PbSe

відповідно. Зразки виготовляли сплавленням високочистих елементів (чистота є більше ніж 99,9 ваг. %) у вакуумованих і запаяних кварцових ампулах. Синтез проводився в печі шахтного типу. Ампули нагрівали до максимальної температури 1420 К зі швидкістю 30 К/год. При максимальній температурі зразки витримувалися 4 год. Гомогенізаційний відпал проводили при температурі 870 К протягом 240 год. Після відпалу ампули зі зразками загартовували у холодній воді і досліджували методом рентгенівської порошкової дифрактометрії.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Система $\text{La}_2\text{Se}_3\text{--PbSe}$. При дослідженні фазових рівноваг у системі $\text{La}_2\text{Se}_3\text{--PbSe}$ при 870 К існує твердий розчин $\text{La}_{2(1-x)}\text{Pb}_x\text{Se}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0,5$) (структурний тип Th_3P_4 , просторова група $I\bar{4}3d$, $a = 0,90521\text{--}0,91100$ нм). Зміну періодів та об'єму елементарної комірки для твердого розчину $\text{La}_2\text{Se}_3\text{--La}_2\text{PbSe}_4$ показано в табл. 1. Існування сполуки $\text{La}_2\text{Pb}_4\text{Se}_7$ не підтвердилося.

Таблиця 1

Зміна періодів та об'єму елементарної комірки для твердих розчинів $\text{La}_2\text{Se}_3\text{--La}_2\text{PbSe}_4$

Склад, мол. % La_2Se_3	a , нм	V , нм ³
80	0,90600(3)	0,74370(3)
60	0,90696(3)	0,74604(7)
40	0,90746(4)	0,7473(1)
20	0,90884(3)	0,75070(7)
0	0,91100(3)	0,75606(7)

Система $\text{La}_2\text{Se}_3\text{--In}_2\text{Se}_3$. При дослідженні фазових рівноваг у системі $\text{La}_2\text{Se}_3\text{--In}_2\text{Se}_3$ при 870 К підтверджено існування тернарних сполук $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{Se}_7$ та $\text{La}_4\text{In}_{4,72}\text{Se}_{13}$. Зразок складу LaInSe_3 виявився двофазним.

Система $\text{Y}_2\text{Se}_3\text{--PbSe}$. У системі $\text{Y}_2\text{Se}_3\text{--PbSe}$ підтверджено існування тернарних сполук $\text{Y}_{4,2}\text{Pb}_{0,7}\text{Se}_7$ та $\text{Y}_6\text{Pb}_2\text{Se}_{11}$. Дослідження зразка складу Y_2PbSe_4 показало, що він не однофазний і існування цієї сполуки не підтвердилось. У системі присутня розчинність на основі вихідних компонентів і тернарних сполук.

Система $\text{Y}_2\text{Se}_3\text{--In}_2\text{Se}_3$. У результаті проведених досліджень встановлено, що в системі $\text{Y}_2\text{Se}_3\text{--In}_2\text{Se}_3$

тернарні сполуки не утворюються. Існування відомої з літератури сполуки складу YInSe_3 [7] не підтвердилось.

Система $\text{PbSe--In}_2\text{Se}_3$. У результаті досліджень встановлено існування твердого розчину $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_{2(1+x)}\text{Se}_{2(2+x)}$, де $0 \leq x \leq 0,12$ ($\text{PbIn}_2\text{Se}_4\text{--Pb}_{7,12}\text{In}_{18,88}\text{Se}_{34}$) (просторова група $Pbam$, $a = 2,375\text{--}2,378$ нм, $b = 1,5803\text{--}1,5781$ нм, $c = 0,4053\text{--}0,4052$ нм). Відому із літературних даних сполуку складу $\text{Pb}_2\text{In}_6\text{Se}_{11}$ ідентифікувати не вдалося. У системі існує розчинність PbSe в In_2Se_3 (0,05 мол. част. PbSe).

Ізотермічний переріз системи $\text{Y}_2\text{Se}_3\text{--PbSe--In}_2\text{Se}_3$. Результати фазового аналізу системи $\text{Y}_2\text{Se}_3\text{--PbSe--In}_2\text{Se}_3$ при 870 К наведено на рис. 2. У цій системі існують чотири трифазні поля (10–13), дев'ять двофазних (1–9) та шість однофазних на основі компонентів системи на тернарних фаз.

Ізотермічний переріз системи $\text{La}_2\text{Se}_3\text{--PbSe--In}_2\text{Se}_3$. Результати фазового аналізу системи $\text{La}_2\text{Se}_3\text{--PbSe--In}_2\text{Se}_3$ при 870 К наведено на рис. 3. У цій системі

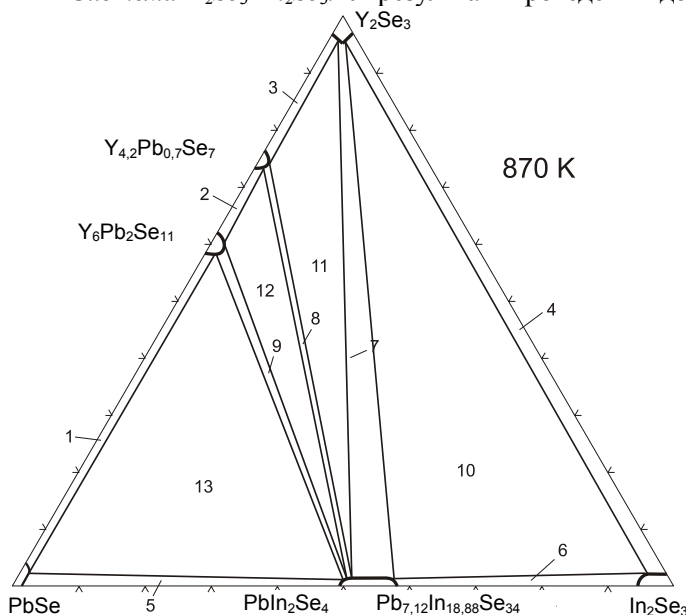


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Y}_2\text{Se}_3\text{--PbSe--In}_2\text{Se}_3$ при 870 К: 1 – $\text{PbSe} + \text{Y}_6\text{Pb}_2\text{Se}_{11}$; 2 – $\text{Y}_6\text{Pb}_2\text{Se}_{11} + \text{Y}_{4,2}\text{Pb}_{0,7}\text{Se}_7$; 3 – $\text{Y}_{4,2}\text{Pb}_{0,7}\text{Se}_7 + \text{Y}_2\text{Se}_3$; 4 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{In}_2\text{Se}_3$; 5 – $\text{PbSe} + \text{PbIn}_2\text{Se}_4$; 6 – $\text{Pb}_{7,12}\text{In}_{18,88}\text{Se}_{34} + \text{In}_2\text{Se}_3$; 7 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{PbIn}_2\text{Se}_4$; 8 – $\text{Y}_{4,2}\text{Pb}_{0,7}\text{Se}_7 + \text{PbIn}_2\text{Se}_4$; 9 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{In}_2\text{Se}_3 + \text{PbIn}_2\text{Se}_4$; 10 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{In}_2\text{Se}_3 + \text{PbIn}_2\text{Se}_4$; 11 – $\text{Y}_2\text{Se}_3 + \text{PbIn}_2\text{Se}_4 + \text{Y}_{4,2}\text{Pb}_{0,7}\text{Se}_7$; 12 – $\text{Y}_{4,2}\text{Pb}_{0,7}\text{Se}_7 + \text{PbIn}_2\text{Se}_4 + \text{Y}_6\text{Pb}_2\text{Se}_{11}$; 13 – $\text{Y}_6\text{Pb}_2\text{Se}_{11} + \text{PbIn}_2\text{Se}_4 + \text{PbSe}$

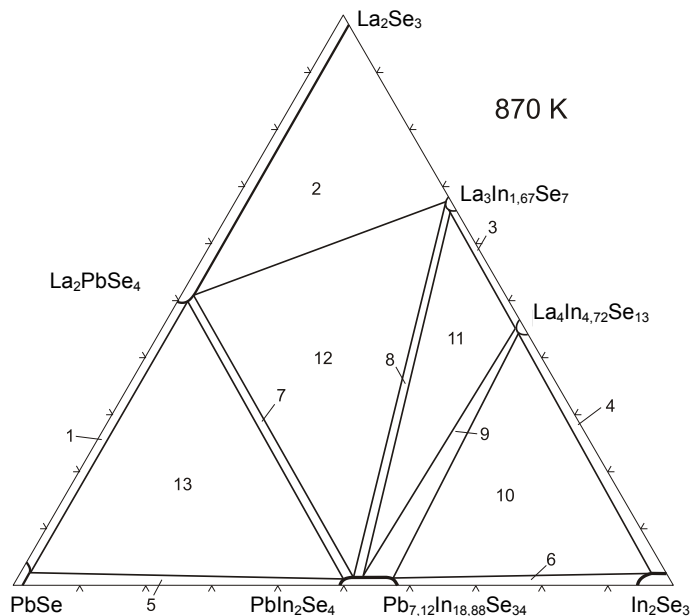


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи La_2Se_3 – $PbSe$ – In_2Se_3 при 870 К: 1 – $PbSe + La_2PbSe_4$; 2 – $La_{2(1-x)}Pb_xSe_{3-x} + La_3In_{1,67}Se_7$; 3 – $La_3In_{1,67}Se_7 + La_4In_{4,72}Se_{13}$; 4 – $La_4In_{4,72}Se_{13} + In_2Se_3$; 5 – $PbSe + PbIn_2Se_4$; 6 – $Pb_{7,12}In_{18,88}Se_{34} + In_2Se_3$; 7 – $La_2PbSe_4 + PbIn_2Se_4$; 8 – $La_3In_{1,67}Se_7 + PbIn_2Se_4$; 9 – $La_4In_{4,72}Se_{13} + PbIn_2Se_4$; 10 – $La_4In_{4,72}Se_{13} + In_2Se_3 + Pb_{7,12}In_{18,88}Se_{34}$; 11 – $La_4In_{4,72}Se_{13} + PbIn_2Se_4 + La_3In_{1,67}Se_7$; 12 – $La_3In_{1,67}Se_7 + PbIn_2Se_4 + La_2PbSe_4$; 13 – $La_2PbSe_4 + PbIn_2Se_4 + PbSe$

існують чотири трифазні поля (10–13), дев'ять двофазних (1–9) та шість однофазних полів на основі бінарних та тернарних сполук.

Висновки. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $Y(La)_2Se_3$ – $PbSe$ – In_2Se_3 при 870 К. У системі La_2Se_3 – $PbSe$ встановлено існування твердого розчину $La_{2(1-x)}Pb_xSe_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0,5$), а в системі $PbSe$ – In_2Se_3 – твердого розчину на основі $PbIn_2Se_4$ ($PbIn_2Se_4$ – $Pb_{7,12}In_{18,88}Se_{34}$). Встановлено також, що в досліджуваних системах тетрарні сполуки не утворюються.

Література

1. Eatough N. L., Webb A. W., Hall H. T. High-Pressure Th_3P_4 -Type Polymorphs of Rare Earth Sesquiselenides // *Inorg. Chem.*– 1970.– Vol. 9.– P. 417–418.
2. Folchmandt M., Schleid T. Single Crystals of C– La_2Se_3 , C– Pr_2Se_3 , and C– Gd_2Se_3 with Cation-Deficient Th_3P_4 -Type Structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.*– 2001.– Vol. 627.– P. 1411–1413.
3. Noda Y., Masumoto K., Ohba S., Saito Y., Toriumi K., Iwata Y., Shibuya I. Temperature dependence of atomic thermal parameters of lead chalcogenides PbS, PbSe and PbTe // *Acta Cryst.*– 1987.– C. 43.– P. 1443–1445.
4. Marian A. N., Chopra K. L. Polymorphism in some IV–VI compounds induced by high pressure and twin-film epitaxial growth // *Applied Physics Letters.*– 1967.– Vol. 10.– P. 282–284.
5. Chattopadhyay T., Schnering H. G., Grosshans W. A., Holzapfel W. B. High pressure X-ray diffraction study on the structural phase transitions in PbS, PbSe and PbTe with synchrotron radiation // *Physica B and C.*– 1986.– Vol. 139–140.– P. 356–360.
6. Popović S., Tonejc A., Gržeta-Plenković B., Čelustka B., Trojko R. Revised and new crystal data for indium selenides // *J. Appl. Cryst.* 1979.– Vol. 12.– P. 416.
7. Eliseev A. A., Kuzmichyeva G. M. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Phase equilibrium and crystal chemistry in rare earth ternary systems with chalcogenide elements.– Elsevier Science Publishers B. V.– 1990.– Vol. 13.– Ch. 89.– P. 191–281.
8. Gulay L. D., Huch M. R., Olekseyuk I. D., Pietraszko A. Crystal structures of the $R_4In_{4,72}Se_{13}$ (R = La and Ce) compounds // *Journal of Alloys and Compounds.*–2007.– Vol. 429.– P. 216–220.
9. Patrie M., Guittard M., Pardo M. P. № 655.– *Systèmes L_2X_3 – PbX* (L = lanthanides, X = S, Se, Te) // *Bull. Soc. Chim. Fr.*– 1969.– № 11.– P. 3832–3834.
10. Shemet V. Ya., Gulay L. D., Olekseyuk I. D. Isothermal sections of the Y_2Se_3 – Cu_2Se – $Sn(Pb)Se$ systems at 870 K and crystal structure of the $Y_{4,2}Pb_{0,7}Se_7$ compound // *Polish J. Chem.*– 2005.– Vol. 79.– P. 1315–1326.
11. Gulay L. D., Shemet V. Ya., Stepień-Damm J., Pietraszko A., Olekseyuk I. D. Crystal structure of the $R_6Pb_2Se_{11}$ (R = Y, Dy and Ho) compounds // *J. Alloys Comp.*– 2005.– Vol. 403.– P. 206–210.
12. Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb).– М.: Наука, 1991.– 369 с.
13. Eddike D., Ramdani A., Brun G., Liautard B., Tedenac J. C., Tillard M., Belin C. Crystal structure of $Pb_{7,12}In_{18,88}Se_{34}$ // *European J. Solid State Inorg. Chem.*– 1997.– Vol. 34.– P. 309–316.
14. Tedenac J. C., Brun G., Liautard B., Marin-Ayral R. M., Haidoux A. Phase equilibria in multicomponent chalcogenides. Application of phase diagrams in semiconductor science // *Powder Metall. Met. Ceram.*– 1997.– Vol. 36.– P. 3–14.

Статтю подано до редколегії
30.09.2008 р.