

РОЗДІЛ II

Неорганічна хімія

УДК 536.42:548.3:546.56'289'22'23

Л. П. Марушко – старший викладач кафедри органічної та біологічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Л. В. Піскач – кандидат хімічних наук, доцент 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;
І. Д. Олексеюк – доктор хімічних наук, професор кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
В. І. Пехньо – член-кореспондент НАНУ, заступник директора Інституту загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського

Фазові рівноваги у системі $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{--Cu}_2\text{GeSe}_3$

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

Методами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів досліджено та побудовано фазову діаграму системи $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{--Cu}_2\text{GeSe}_3$. Система є перитектичного типу з координатами нонваріантної точки: 41 мол. % Cu_2GeSe_3 , 1140 К. Установлено межі існування твердих розчинів на основі компонентів системи.

Ключові слова: тернарна сполука, фазові рівноваги, твердий розчин, диференційно-термічний аналіз, рентгенівська порошкова дифрактометрія.

Марушко Л. П., Піскач Л. В., Парасюк О. В., Олексеюк І. Д., Пехньо В. І. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{--Cu}_2\text{GeSe}_3$. Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа изучено и построено фазовую диаграмму системы $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{--Cu}_2\text{GeSe}_3$. Система есть перитектического типа, координаты нонвариантной точки: 41 мол. % Cu_2GeSe_3 , 1140 К. Определено границы существования твердых растворов на основе компонентов системы.

Ключевые слова: тернарное соединение, фазовые равновесия, твердый раствор, дифференциально-термический анализ, рентгеновская порошковая дифрактометрия.

Marushko L. P., Piskach L. V., Parasyuk O. V., Oleksevuk I. D., Pekhnyo V. I. Phase Equilibria in the $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{--Cu}_2\text{GeSe}_3$ System. The $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{--Cu}_2\text{GeSe}_3$ system was investigated using differential thermal and X-ray phase analysis methods. The diagram is of peritectic type with an invariant point at 41 mol. % Cu_2GeSe_3 , 1140 K. The boundaries of the solid solution ranges of the system components were determined.

Key words: ternary compound, phase equilibria, solid solution, differential thermal analysis, X-ray powder diffraction.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Сучасний науково-технічний прогрес вимагає урізноманітнення спектра матеріалів, що мають напівпровідникові та оптико-електронні властивості. Важливу роль у поповненні ряду таких речовин відіграють складні (тернарні і тетрарні) сполуки, що містять у своєму складі халькогени, наприклад CuInSe_2 , CuInS_2 , $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ [1–4]. Пошук нових матеріалів з перспективними для практичного застосування властивостями здійснюється шляхом вивчення складних халькогенідних систем.

Так, об'єктом нашого дослідження є обмінна система $\text{Cu}_2\text{GeS}_3 + 3\text{CdSe} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + 3\text{CdS}$. Система $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{--Cu}_2\text{GeSe}_3$, яка є обмежуючою у цій обмінній системі, раніше не вивчалась і тому потребує детального дослідження.

Тернарні сполуки Cu_2GeS_3 і Cu_2GeSe_3 вивчені досить повно, вони утворюються у системах $\text{Cu}_2\text{S--GeS}_2$ та $\text{Cu}_2\text{Se--GeSe}_2$ відповідно. Зокрема система $\text{Cu}_2\text{S--GeS}_2$ досліджувалась у роботах [5; 6]. Згідно з [5], Cu_2GeS_3 утворюється у даній системі за перитектичною реакцією при 1213 К. У

роботі [6] встановлено, що Cu_2GeS_3 плавиться конгруентно при 1248 К. Кристалічна структура Cu_2GeS_3 вивчалась у роботах [5; 7; 8]. За даними [8] Cu_2GeS_3 кристалізується у моноклінній сингонії (ПГ Cc) з параметрами елементарної комірки: $a = 0,6449$, $b = 1,1319$, $c = 0,6424$ нм, $\beta = 108,37^\circ$, $Z = 4$.

Дослідження фазових рівноваг у системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ проведено у роботах [9–11]. За даними [9] Cu_2GeSe_3 плавиться інконгруентно при 1037 К. У роботі [10] повідомляється про конгруентний характер плавлення цієї сполуки при 1056 К та про властиве для неї поліморфне перетворення при 893–938 К. Конгруентний характер плавлення Cu_2GeSe_3 при 1033 К та наявність фазового переходу при 1013 К встановлено також у роботі [11]. Кристалічна структура Cu_2GeSe_3 вивчалась в роботах [12; 13]. Згідно з [12], Cu_2GeSe_3 кристалізується в орторомбічній сингонії (ПГ $Imm2$) з параметрами елементарної комірки: $a = 1,1860$, $b = 0,3960$, $c = 0,5485$ нм, $Z = 2$.

Матеріали і методи. Для дослідження системи $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ було виготовлено 22 зразки. Компонування шихти проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. %, використовуючи аналітичні терези ВЛР-200.

Синтез відбувався у дві стадії. Перша – при локальному нагріві вакуумованих (0,1 Па) кварцових ампул із шихтою в полум'ї киснево-газового пальника з візуальним спостереженням за ходом реакції (до повного зв'язування сірки). Другу стадію синтезу здійснювали в шахтній печі шляхом нагрівання шихти зі швидкістю 50 К/год. Максимальна температура синтезу становила 1250 К.

Витримка при максимальній температурі – 3 год. Охолодження проводилось зі швидкістю 10–20 К/год до 670 К, при якій здійснювався гомогенізуючий відпал проягом 500 год. Після цього ампули зі зразками загартовували у холодній воді. В результаті отримували компактні полікристалічні зразки, придатні для дослідження фізико-хімічних властивостей.

Вивчення отриманих сплавів здійснювали методами диференційного термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів. ДТА здійснювали на установці, що складалася з печі регульованого нагріву “Термодект” ($Pt/Pt-Rh$ термопара) та двокоординатного самописця Н307/1. РФА зразків проводили методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK_α -випромінювання; Ni -фільтр; 2/22-сканування в діапазоні кутів $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$; крок – $0,05^\circ$; час експозиції – 1 с, для уточнення кристалічної структури твердих розчинів складу ‘ $\text{Cu}_2\text{GeS}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ ’ та ‘ $\text{Cu}_2\text{GeS}_{0,6}\text{Se}_{2,4}$ ’ – 10 с). Розраховували періоди елементарних комірок для досліджуваних зразків з використанням пакету програм PDWin-2 (для уточнення кристалічної структури твердих розчинів – повнопрофільним методом Рітвельда за допомогою пакету програм CSD [14]).

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. За результатами РФА та ДТА вперше побудовано діаграму стану системи $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ (рис. 1).

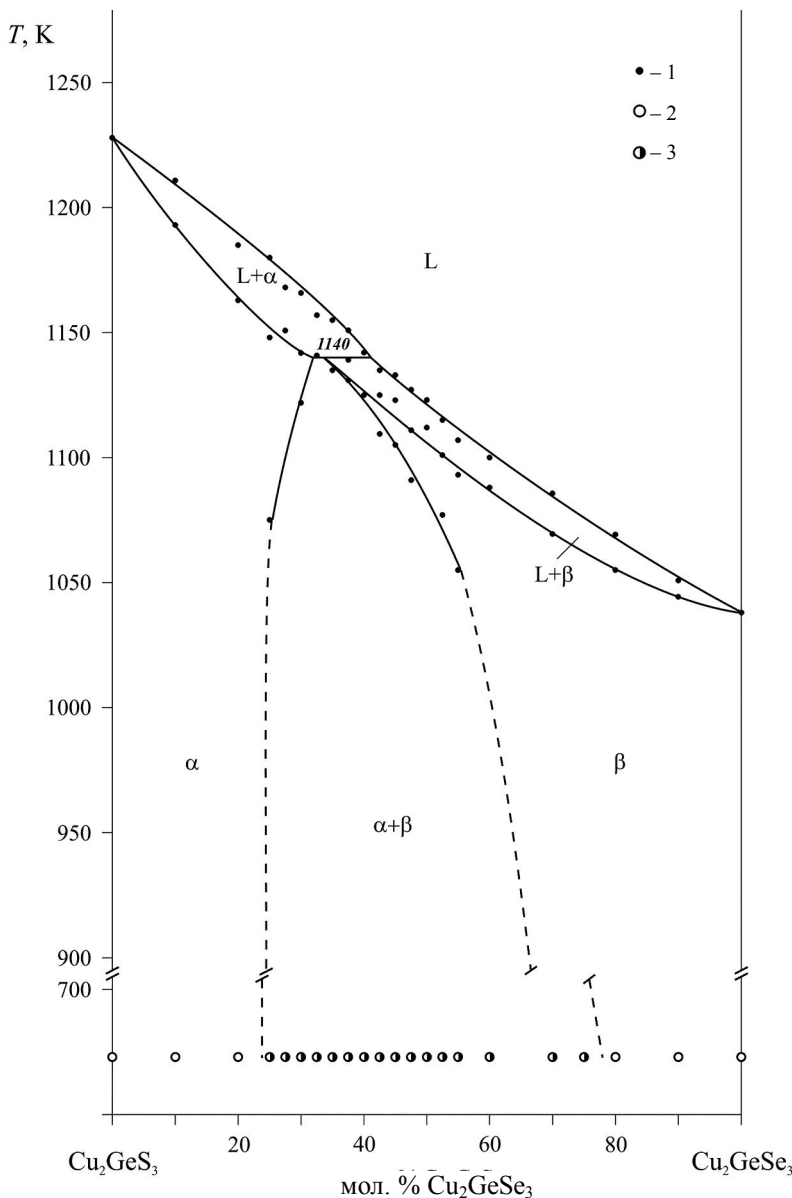


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ (1 – результати ДТА; 2 – однофазні зразки; 3 – двофазні зразки)

Як видно з рис. 1, у системі при ~ 1140 К у концентраційному інтервалі 32–41 мол. % Cu_2GeSe_3 відбувається перитектична взаємодія $L + \alpha \Leftrightarrow \beta$.

На основі компонентів системи утворюються α - і β -тверді розчини зі значними областями гомогенності, протяжність яких при 670 К становить 0–24 та 78–100 мол. % Cu_2GeSe_3 .

Cu_2GeS_3 кристалізується в моноклінній сингонії (ПГ Cc , $a = 0,64385$, $b = 1,13066$, $c = 0,64203$ нм, $\beta = 108,358^\circ$), а Cu_2GeSe_3 – у ромбічній (ПГ $Imm2$, $a = 1,1865$, $b = 0,3953$, $c = 0,54917$ нм), що добре узгоджується з літературними даними [8; 12].

На рис. 2 наведено зміну параметрів елементарних комірок зразків досліджуваної системи, яка добре корелює з величиною іонних радіусів халькогенів, що взаємно замінюються.

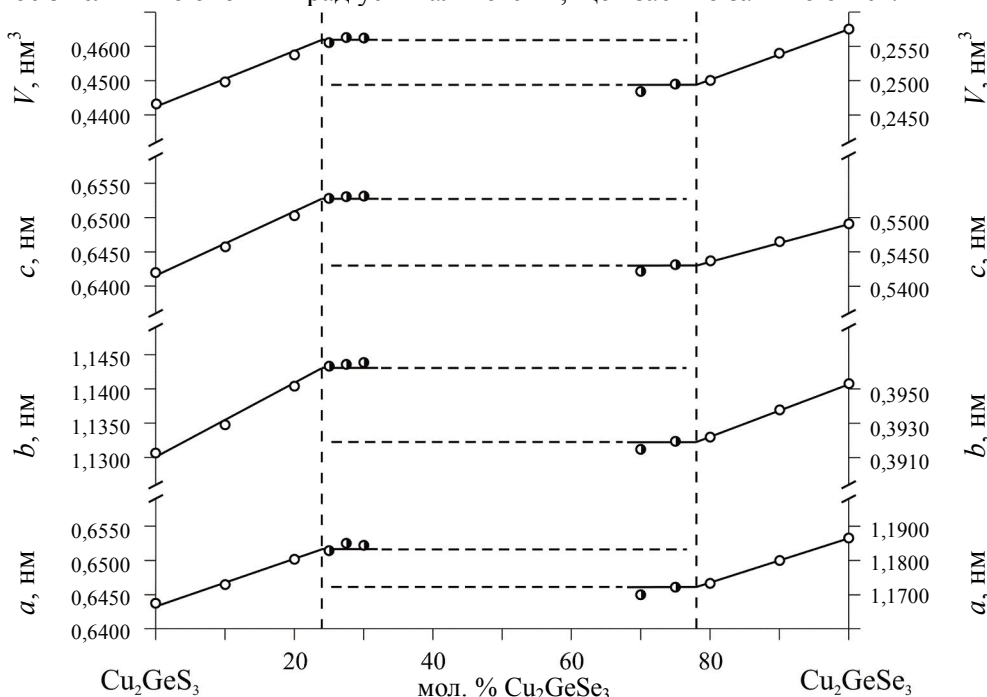


Рис. 2. Зміна параметрів та об'єму елементарних комірок зразків системи Cu_2GeS_3 – Cu_2GeSe_3

Межі твердих розчинів уточнювалися для сплавів складу 20 та 80 мол. % Cu_2GeSe_3 . Умови рентгенівського методу порошку та результати уточнення структури цих складів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати дослідження кристалічної структури сплавів ‘ $\text{Cu}_2\text{GeS}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ ’ та ‘ $\text{Cu}_2\text{GeS}_{0,6}\text{Se}_{2,4}$ ’

Формула	‘ $\text{Cu}_2\text{GeS}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ ’	‘ $\text{Cu}_2\text{GeS}_{0,6}\text{Se}_{2,4}$ ’
Кількість формульних одиниць у комірці	4	2
Просторова група	Cc	$Imm2$
a (нм)	0,6501(1)	1,17341(4)
b (нм)	1,1403(1)	0,39269(1)
c (нм)	0,6503(1)	0,54406(2)
β (°)	108,371(1)	0,25070(2)
Об'єм елементарної комірки (нм ³)	0,4575(2)	–
Кількість атомів у комірці	24	12
Розрахована густина (г/см ³)	4,730(2)	5,4296(5)
Коефіцієнт абсорбції (1/см)	342,17	415,71
Випромінювання та довжина хвилі	Cu 0,154185 нм	Cu 0,154185 нм
Дифрактометр	ДРОН 4-13	
Спосіб обрахунку	повнопрофільний	
Кількість атомних позицій	6	4
Кількість вільних параметрів	26	12
2θ і $\sin \theta/\lambda$ (макс.)	99,56 і 0,495	109,65 і 0,530
R_I і R_p	0,0730 і 0,0926	0,0465 і 0,0917
Вісь текстури і параметр	[2 3 2] і 0,3780	[0 0 1] і 1,2804

Як модель для розрахунку кристалічної структури ‘Cu₂GeS_{2,4}Se_{0,6}’ використано структуру сполуки Cu₂GeS₃ [8]. Атоми Селену розміщувалися в положенні атомів Сульфуру як статистична суміш у пропорції 1:4. Розрахований за таких умов рентгенодифракційний спектр показано на рис. 3. Як видно з рис. 3, спостерігається досить добра узгодженість між експериментальним та теоретично розрахованим спектром. Координати атомів та ізотропні теплові параметри наведено в табл. 2.

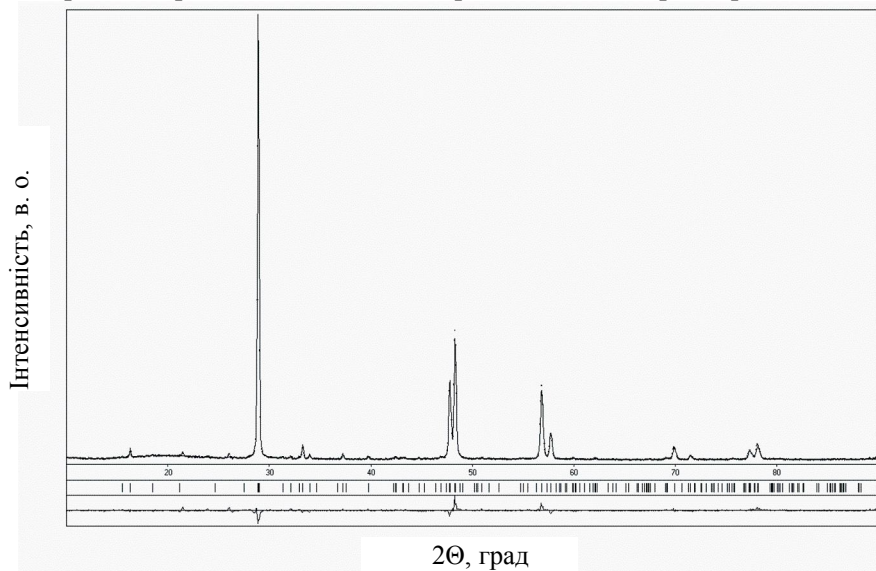


Рис. 3. Експериментальна, розрахована та різницева між ними дифрактограми для твердого розчину ‘Cu₂GeS_{2,4}Se_{0,6}’

Таблиця 2

Координати атомів та ізотропні температурні параметри для сплавів ‘Cu₂GeS_{2,4}Se_{0,6}’ та ‘Cu₂GeS_{0,6}Se_{2,4}’

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	B _{ізо} × 10 ² , нм ²
‘Cu₂GeS_{2,4}Se_{0,6}’					
Cu1	4(a)	0,360(3)	0,2465(11)	0,627(3)	1,0(2)
Cu2	4(a)	0,3926(7)	0,4071(10)	0,1356(10)	0,9(2)
Ge1	4(a)	0,354(2)	0,0849(8)	0,111(2)	0,93(14)
S1*	4(a)	0,000(2)	0,4179(12)	0,000(2)	0,5(2)
S2*	4(a)	0,012(2)	0,0917(14)	0,014(2)	1,1(2)
S3*	4(a)	0,495(3)	0,2492(12)	0,000(3)	1,1(3)
*S1=0,78(1) S+0,23(1) Se					
*S2=0,80(1) S+0,20(1) Se					
*S3=0,79(1) S+0,21(1) Se					
‘Cu₂GeS_{0,6}Se_{2,4}’					
Cu1	4(c)	0,1643(3)	0,00000	0,2426(11)	1,04(10)
Ge1	2(b)	0,00000	0,5	0,7313(11)	1,17(15)
Se1*	4(c)	0,3286(2)	0,00000	-0,008(2)	0,91(10)
Se2*	2(a)	0,00000	0,00000	-0,0128(11)	0,65(13)
*Se1=0,79(1) Se+0,21(1) S					
*Se2=0,84(1) Se+0,16(1) S					

Як модель для розрахунку кристалічної структури ‘Cu₂GeS_{0,6}Se_{2,4}’ використано структуру сполуки Cu₂GeSe₃ [12]. Атоми Сульфуру розміщувалися в положенні атомів Селену як статистична суміш у пропорції 1:4. Розрахований за таких умов рентгенодифракційний спектр (рис. 4) показує досить добре узгодження між експериментальним та теоретично розрахованим спектром. Координати атомів та ізотропні теплові параметри наведено в табл. 2.

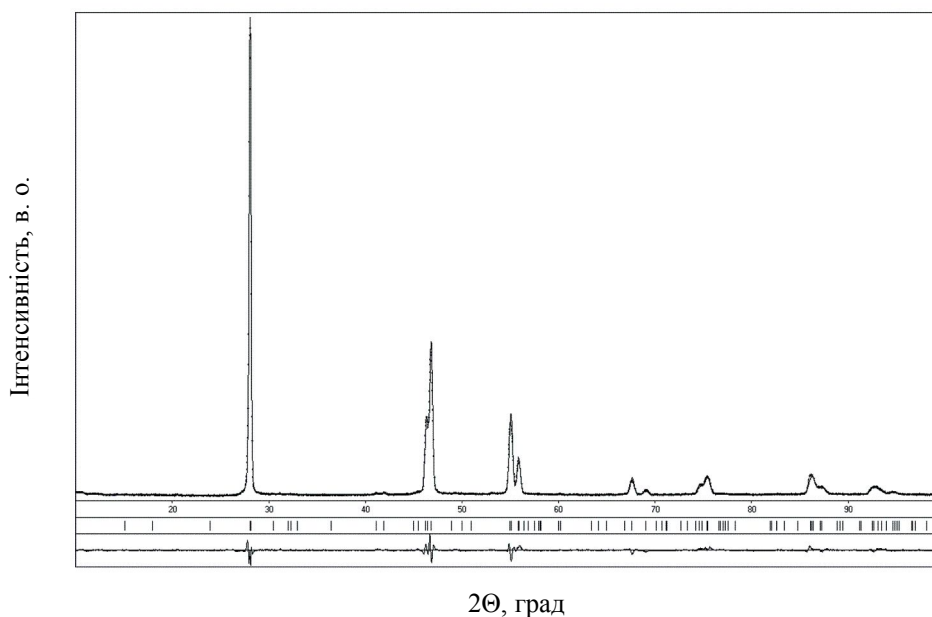


Рис. 4. Експериментальна, розрахована та різницева між ними дифрактограми для твердого розчину $'Cu_2GeS_{0,6}Se_{2,4}'$

Висновки. Побудовано фазову діаграму системи $Cu_2GeS_3-Cu_2GeSe_3$. Система є перитектичного типу з координатами нонваріантної точки: 41 мол. % Cu_2GeSe_3 , 1140 К. Встановлено межі існування твердих розчинів на основі компонентів системи.

Література

1. Мкртчян С. А., Довлетов К., Жуков Э. Г., Меликджанян А. Г., Нуриев С. Электрофизические свойства соединений $Cu_2A^{II}B^{IV}Se_4$ ($A^{II} - Cd, Hg; B^{IV} - Ge, Sn$) // Неорган. материалы.– 1983.– Т. 24, № 7.– С. 1094–1096.
2. Константинова Н. Н., Медведкин Г. А., Полушина И. К., Рудь Ю. В., Смирнова А. Д., Соколова В. И., Таиров М. А. Оптические и электрические свойства кристаллов Cu_2CdGeS_4 и $Cu_2CdGeSe_4$ // Неорган. материалы.– 1989.– Т. 25, № 9.– С. 1445–1448.
3. Филоненко В. В., Нечипорук Б. Д., Новоселецкий Н. Е., Юхимчук В. А., Лаворик Ю. Ф. Получение и некоторые свойства кристаллов Cu_2CdGeS_4 // Неорган. материалы.– 1991.– Т. 27, № 6.– С. 1166–1168.
4. Давидюк Г. Е., Парасюк О. В., Семенюк С. А., Романюк Я. Е. Электрические и оптические свойства монокристаллов Cu_2CdGeS_4 // Неорган. материалы.– 2003.– Т. 39, № 9.– С. 1072–1077.
5. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. Étude du système Cu_2S-GeS_2 . Surstructure du composé Cu_2GeS_3 . Transition de phase de Cu_8GeS_6 // Bul. Soc. Chim. France.– 1973.– № 3.– P. 859–862.
6. Зотова Т. В., Карагодин Ю. А. Исследование характера фазового равновесия в тройных системах $Cu-Ge(Sn)-S$ по разрезам $Ge(Sn)S_2-Cu_2S$ // Сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники. Сер. технология спецматериалов и интегральных схем.– М.: МИЭТ.– 1976.– Вып. XXVIII.– С. 174–181.
7. Палатник Л. С., Комник Ю. Ф., Белова Е. К., Атрошенко Л. В. Исследование тройных полупроводниковых соединений, содержащих медь и элементы IV и VI групп // Кристаллография.– 1961.– Т. 6.– Вып. 6.– С. 960–964.
8. Leticia M. de Chalbaud, Diaz G. de Delgado, Delgado J. M., Mora A. E., Sagredo V. Synthesis and single-crystal structural study of Cu_2GeS_3 // Materials Research Bulletin.– 1997.– Vol. 32, № 10.– P. 1371–1376.
9. Carcaly C., Chézeau N., Rivet J., Flahaut J. Description du système $Cu_2Se-GeSe_2$. Transition de phases du composé Cu_8GeSe_6 // Bul. Soc. Chim. France.– 1973.– № 4.– P. 1191–1195.
10. Зотова Т. В., Карагодин Ю. А. Исследование фазового равновесия в системах $Cu-Ge(Sn)-Se$ по разрезам $Cu_2Se-Ge(Sn)Se_2$ // Сб. науч. тр. по проблемам микроэлектрон.– М.: МИЭТ.– 1975.– Вып. XXI.– С. 57–61.
11. Рогачева Е. И., Мелихова А. Н., Панасенко Н. М. Исследование системы $Cu_2Se-GeSe_2$ // Неорган. материалы.– 1975.– Т. 11, № 5.– С. 839–843.
12. Parté E., Garin J. Zinkblende- und Wurtzitüberstrukturen bei ternären Chalkogeniden der Zusammensetzung 1_246_3 // Monatshefte für Chemie.– 1971.– Bd. 102, H. 5.– S. 1197–1208.
13. Fernández B. J., Henao J. A., Delgado J. M. Synthesis and characterization of some ternary compounds of the $Cu_2-IV-VI_3$ family // Crystal Res. Technol.– 1996.– Vol. 31.– P. 65–68.

14. Aksel'rud L. G., Gryn' Yu. N., Zavalij P. Yu., Pecharsky V. K., Fundamentsky V. K. CSD – Universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Collected Abstracts 12th European Crystallographic Meeting. Moscow, 20–29 August 1989.– M.: Nauka, 1989.– Vol. 3.– P. 155.

Статтю подано до редколегії
17.09.2008 р.