

УДК 546.56.682.18.23

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ ТА ПОБУДОВА ІЗОТЕРМІЧНОГО ПЕРЕРІЗУ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-“P}_2\text{Se}_4\text{”}$

Мотря С.Ф.¹, Приц І.П.¹, Поторій М.В.², Товт В.В.¹, Милян П.М.¹

¹НДІ фізики і хімії твердого тіла УжНУ, 88000, Ужгород, Підгірна, 46

²Кафедра неорганічної хімії УжНУ, 88000, Ужгород, Підгірна, 46

Для прогнозування характеру взаємодії в квазіпотрійних системах в монографії [1] пропонується двоетапний процес. Перший етап передбачає виявлення загальних закономірностей на основі систематики хімічних речовин, фізико-хімічного критерію та термодинамічних характеристик вихідних сполук. Це дозволяє виключити з подальшого розгляду безперспективні системи, визначити найбільш доцільну послідовність дослідження потрійних систем. Другий етап базується на використанні комплексу кристалохімічних, геометричних фізичних та хімічних критеріїв і визначає, чи буде проміжна фаза хімічною сполукою, чи твердим розчином.

Халькогенідні фази є важливими функціональними напівпровідниковими матеріалами сучасної техніки. Тому для виявлення і реалізації прикладних можливостей тетрарних халькогенідів актуальним є дослідження характеру їх утворення, областей гомогенності, вивчення фізико-хімічних та фізичних властивостей.

В даній роботі проведено дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$, як одного з квазібінарних перерізів системи $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-“P}_2\text{Se}_4\text{”}$, та побудова її ізотермічного перерізу.

При синтезі сплавів системи $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ в ролі вихідних компонентів нами використовувались

попередньо синтезована тернарна сполука CuInSe_2 та елементарні червоний фосфор і селен особливої чистоти, розраховані у стехіометричних кількостях. Одержання інших сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-“P}_2\text{Se}_4\text{”}$ здійснювалось з високочистих елементарних компонентів. Синтез проводили двоштанпературним методом у вакуумованих кварцових ампулах, причому температура порожнього кінця ампули була на 20-30 градусів вище зони синтезу. Це унеможливило сублімацію летких компонентів під час синтезу. Вихідну шихту повільно протягом трьох діб нагрівали до максимальної температури 920-950 К і витримували протягом 2-х тижнів. Потім протягом однієї доби температуру понижували до 670 К і протягом 14 діб проводили гомогенізуючий відпал одержаних сплавів. Синтезовані зразки гартували у льодяній воді. Одержані сплави мали темно-сірий колір з металевим блиском.

Дослідження одержаних сплавів проводили класичними фізико-хімічними методами: диференціально-термічним (ДТА), рентгенофазовим (РФА) аналізами. Ідентифікацію сплавів та визначення періодів комірок проводили з використанням комплексу програм “Karta” та “Latic” [2].

За результатами ДТА побудована діаграма стану системи $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ (рис.1). Досліджувана система характеризується перитектичною взаємодією

з обмеженою взаємною розчинністю вихідних компонентів і відноситься до IV-го типу діаграм стану за Розебомом. При температурі 880 ± 5 К сполука $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ розчиняє ≈ 30 мол.% $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ (α -твердий розчин); а $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ при цих умовах розчиняє ≈ 28 мол.% $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (β -твердий

розчин). З пониженням температури взаємна розчинність сполук зменшується. Між α -твердим розчином на основі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ і рідиною L при температурі 903 ± 5 К проходить перитектична реакція з утворенням β -твердих розчинів.

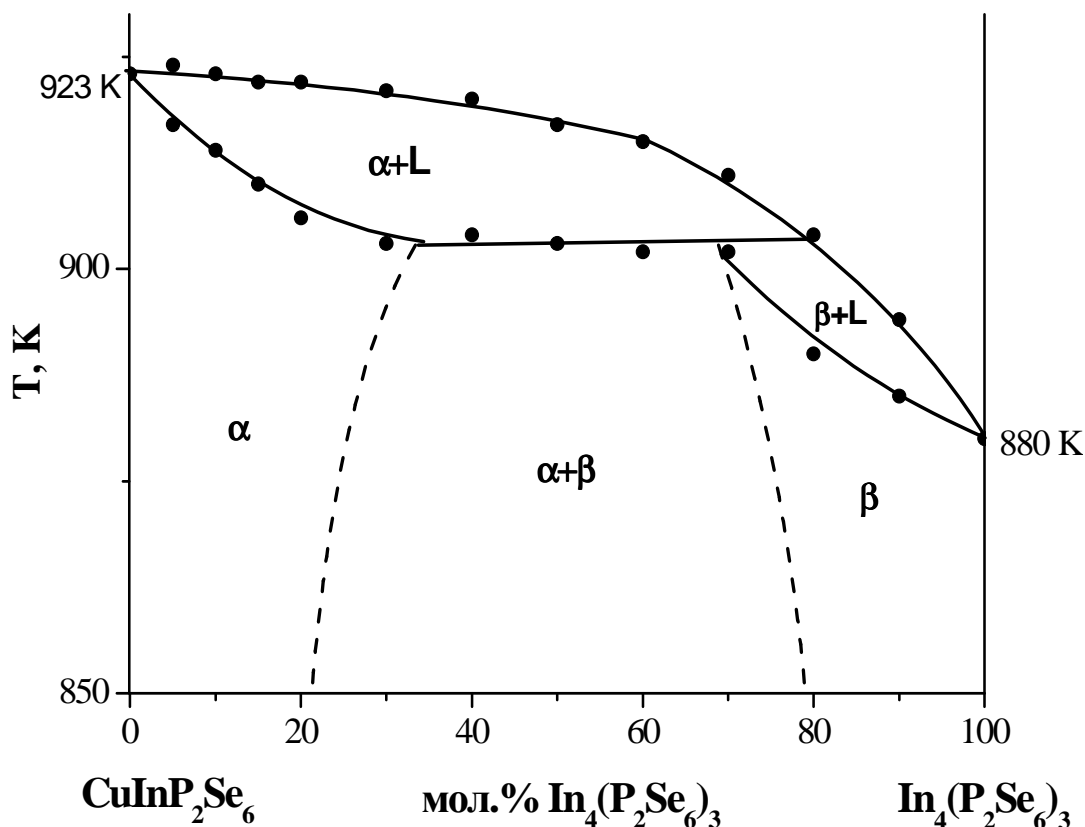
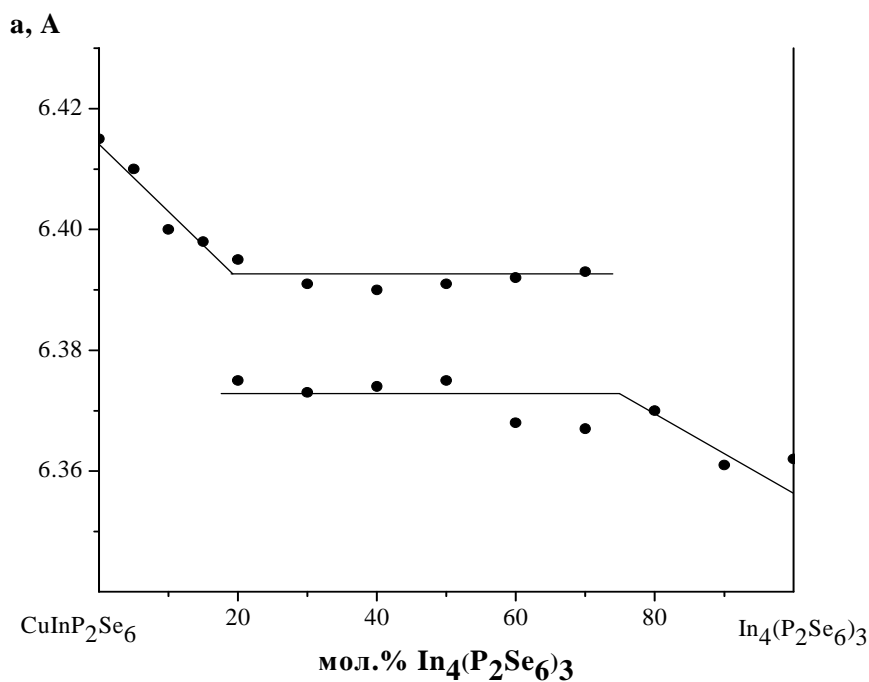


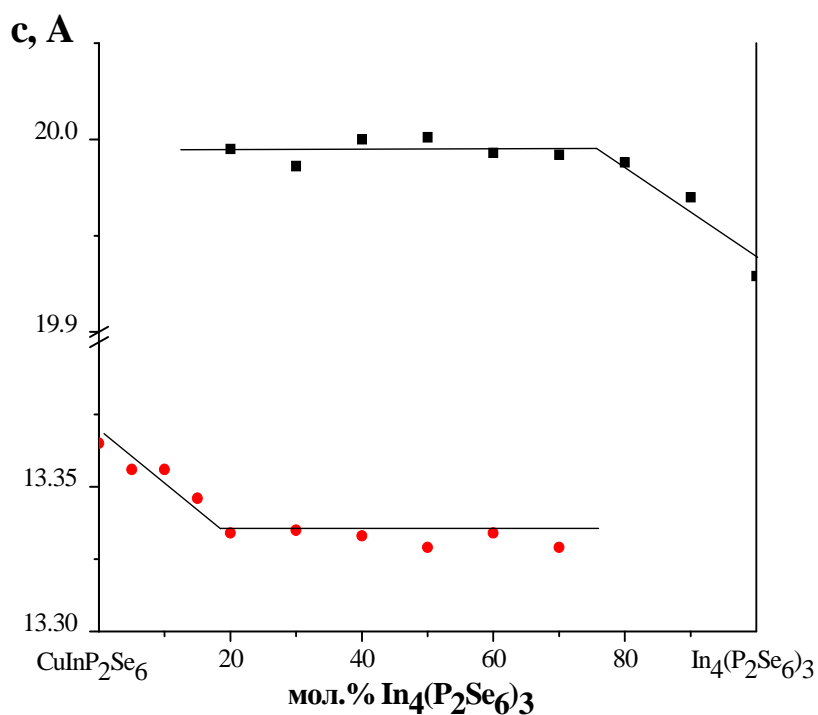
Рис.1. Діаграма стану системи $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$

На рис.2 приведена зміна параметрів елементарних комірок сплавів системи $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$. Як бачимо протяжність α -твердих розчинів при 670 К складає біля 18 мол. % $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$, а β -твердих розчинів –

22 мол. % $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Характер зміни параметрів комірки a (рис.2а) і c (рис.2б) корелює з результатами диференціального термічного аналізу.



а)



б)

Рис.2. Залежність параметрів a і c від складу сплавів системи $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$:
а) зміна параметру a ; **б)** зміна параметру c

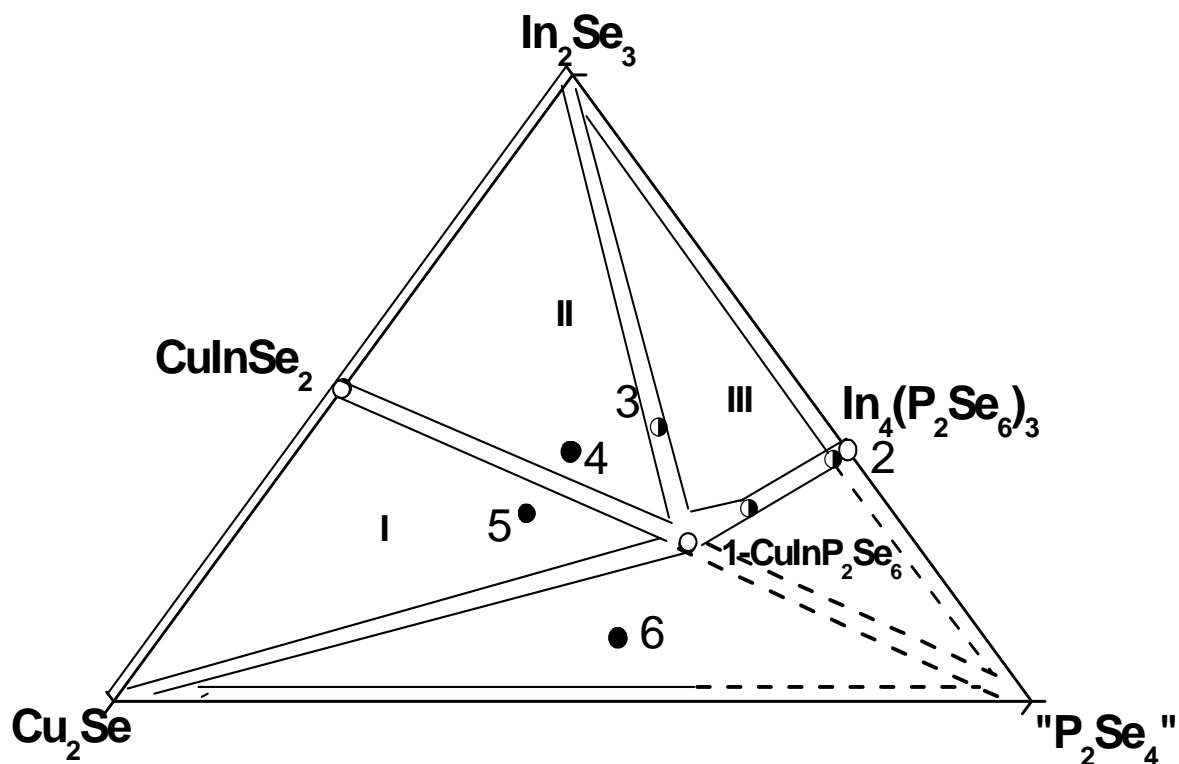
Для побудови фазових рівноваг квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-"P}_2\text{Se}_4\text{"}$ нами додатково синтезовано 7 сплавів (табл.),

склади яких знаходяться у вторинних трикутниках досліджуваної системи, а також використано результати роботи [3].

Таблиця. Фазовий склад сплавів, синтезованих в системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$

№/П	Стехіометричний склад сплавів	Склад сплавів, мол. %		
		Cu_2Se	In_2Se_3	" P_2Se_4 "
1	$\text{CuInP}_2\text{Se}_6$	25	25	50
2	$\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$	0	40	60
3	$\text{Cu}_3\text{In}_7\text{P}_6\text{Se}_{24}$	18,75	43,75	37,5
4	$\text{Cu}_6\text{In}_8\text{P}_6\text{Se}_{27}$	30	40	30
5	$\text{Cu}_8\text{In}_6\text{P}_2\text{Se}_{25}$	40	30	30
6	$\text{Cu}_8\text{In}_2\text{P}_{10}\text{Se}_{17}$	40	10	50
7	CuInSe_2	50	50	0

На рис.3 приведено ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ при температурі 670 К. Номери складів зразків на рис.3 відповідають номерам в таблиці.

Рис.3. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ (670 К)

В дослідженій квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-"P}_2\text{Se}_4\text{"}$ при 670 К існує одна тетрарна сполука, яка плавиться конгруентно при температурі 923 ± 5 К [3] і перебуває у рівновазі з Cu_2Se , CuInSe_2 , In_2Se_3 та $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$. Сполука $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ при цій температурі володіє областю гомогенності, яка складає біля 18 мол.% в напрямку $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$. Крім того встановлено, що при 670 К $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ розчиняє біля 22 мол.% $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$.

Література

1. І.Д.Олексеюк. Бінарні і тернарні напів-провідникові фази в системах

- $\text{Me-V}^{\text{V}}\text{-C}^{\text{VI}}(\text{D}^{\text{VII}})$. - Видавництво "Вежа" при Волинському держуніверситеті, 1995. - 345 с.
2. Печарський В.К., Завалій П.Ю., Аксель-руд Л.Г. Комплекс програм структурного аналізу для УВК СМ-4 //Вісник ЛНУ. Серія "Хімія". - 1984. - №6. - С.21-25.
3. Приц І.П., Ворошилов Ю.В., Поторій М.В. Гексатіогіподифосфат олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та його аналоги: характер утворення, вирощування монокристалів, властивості //Тез. доп. XVII Укр. конф. з неорг. хімії за уч. закорд. вчених, присв. 90-річчю засн. НАН України, 15-19 вересня 2008 р., Львів. - С.53.
4. Приц І.П., Мотря С.Ф., Поторій М.В., Товт В.В. Дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-"P}_2\text{S}_4\text{"}$ //Abst. III Int. Workshop "Relaxed, non-linear and acoustic optical processes and materials", 6-10 September 2006, Lutsk, Ukraine. - P.91-93.

INVESTIGATION OF THE PHYSICAL-CHEMICAL INTERACTION IN THE $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ SYSTEM AND BUILDING OF THE ISOTHERMAL CROSS-SECTION OF THE $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-"P}_2\text{Se}_4\text{"}$ QUASITERNARY SYSTEM

Motrja S.F, Prits I.P, Potorii M.V, Tovt V.V., Myljan P.M.

The $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-"P}_2\text{Se}_4\text{"}$ system have been established using X-ray diffraction and differential thermal analysis. The cross-section of the investigated system was built on the base of the theoretical end experimental triangulation. At 670 K in this system exist $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ tetrary compound in equilibria with binary - Cu_2Se , In_2Se_3 and ternary - CuInSe_2 , $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$. In order to investigate physical-chemical interactions in $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ system the proper phase diagram have been established. $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ compound owns of the homogeneity region up to 18 mol% of $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$, solubility of $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ in $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ is near 22 mol.%.