

УДК 546:536.42:546.48:546.681:546.22:546.23

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

З. В. Лавринюк – завідувач лабораторії 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;

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

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

В. І. Пехньо – член-кореспондент НАНУ, заступник директора Інституту загальної та неорганічної хімії НАНУ імені В. Вернадського;

С. В. Волков – академік НАНУ, директор Інституту загальної та неорганічної хімії НАНУ імені В. Вернадського

Ізотермічний переріз взаємної системи $\text{CuGaSe}_2 + 2\text{CdS} \Leftrightarrow \text{CuGaS}_2 + 2\text{CdSe}$ при 870 К

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

За результатами РФА побудовано ізотермічний переріз взаємної системи $\text{CuGaSe}_2 + 2\text{CdS} \Leftrightarrow \text{CuGaS}_2 + 2\text{CdSe}$ при 870 К. Встановлено існування твердих розчинів на основі бінарних сполук, що кристалізуються в структурі вюртциту та на основі тернарних – зі структурою халькопіриту. Виявлено область гомогенності γ -фази, що кристалізується у структурі сфалериту і займає незначну площу концентраційного чотирикутника поблизу обмежуючої системи $\text{CuGaSe}_2 - 2\text{CdSe}$.

Ключові слова: халькогеніди, фазова діаграма, кристалічна структура.

Пискач Л. В., Лавринюк З. В., Парасюк О. В., Змій О. Ф., Кадикало Э. М., Пехньо В. И., Волков С. В.
Изотермическое сечение взаимной системы $\text{CuGaSe}_2 + 2\text{CdS} \Leftrightarrow \text{CuGaS}_2 + 2\text{CdSe}$ при 870 К. По результатам РФА построено изотермическое сечение взаимной системы $\text{CuGaSe}_2 + 2\text{CdS} \Leftrightarrow \text{CuGaS}_2 + 2\text{CdSe}$ при 870 К. Установлено наличие твердых растворов на основе бинарных соединений, кристаллизующихся в структуре вюртцита и на основе тернарных – со структурой халькопирита. Найдена область гомогенности γ -фазы, которая кристаллизуется в структуре сфалерита и занимает незначительную площадь концентрационного четырехугольника возле системы $\text{CuGaSe}_2 - 2\text{CdSe}$.

Ключевые слова: халькогениды, фазовая диаграмма, кристаллическая структура.

Piskach L. V., Lavrynyuk Z. V., Parasyuk O. V., Zmiy O. F., Kadykalo E. M., Pekhnyo V. I., Volkov S. V.
The Isothermal Section of the Reciprocal System $\text{CuGaSe}_2 + 2\text{CdS} \Leftrightarrow \text{CuGaS}_2 + 2\text{CdSe}$ at 870 K. The isothermal section of the reciprocal system $\text{CuGaSe}_2 + 2\text{CdS} \Leftrightarrow \text{CuGaS}_2 + 2\text{CdSe}$ at 870 K was constructed using XRD results. The existence of solid solution ranges of binary compounds with the wurtzite structure and of the ternary compounds with the chalcopyrite structure was established. A homogeneity region of the γ -phase that crystallizes in the sphalerite structure was discovered. This region occupies a small concentration range near the boundary system $\text{CuGaSe}_2 - 2\text{CdSe}$.

Key words: chalcogenide, phase diagrams, crystal structure.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. В останні роки є досить важливою проблема пошуку нових ефективних матеріалів для фотовольтаїчних перетворювачів сонячної енергії серед складних халькогенідів. Системні дослідження з цього приводу ведуться в різних напрямках. Вони спрямовані як на вдосконалення технології одержання сонячних елементів із відомих матеріалів, так і на пошук принципово нових матеріалів, оскільки параметри існуючих напівпровідникових матеріалів не завжди задовольняють зростаючі потреби сонячної енергетики. Цікавими з цієї точки зору є дослідження систем на основі тернарних

напівпровідників складу $A^I B^{III} X_2$ зі структурою халькопіриту, що виконують роль поглинаючого шару в SE та $B^II X$, які є основою буферного шару [1; 2]. Вивчення складних багатокомпонентних систем на основі цих сполук є не тільки перспективним напрямом одержання нових напівпровідникових матеріалів, але може дати відомості про особливості процесів, що відбуваються на поверхні розділу фаз. Раніше нами були досліджені взаємні системи $CuInSe_2 + 2CdS \leftrightarrow CuInS_2 + 2CdSe$ та $CuInSe_2 + 2CdTe \leftrightarrow CuInTe_2 + 2CdSe$ [3; 4], де виявлено існування фази, що кристалізується у структурі сфалериту. Фізичні властивості цієї фази дозволяють запропонувати її як матеріал-заміник $CuInSe_2$ [5]. Нами вибрана для дослідження взаємна система $CuGaSe_2 + 2CdS \leftrightarrow CuGaS_2 + 2CdSe$, оскільки в системі $CuGaSe_2-2CdSe$ утворюється сполука $CuCd_2GaSe_4$ [6], що має значну область гомогенності і кристалізується в цій же кубічній структурі. У нашій роботі подано результати дослідження ізотермічного перерізу при 870 К.

Відомості про кристалохімічні характеристики сполук у системі $CuGaSe_2 + 2CdS \leftrightarrow CuGaS_2 + 2CdSe$ при 870 К наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Кристалохімічні характеристики сполук у системі $CuGaSe_2 + 2CdS \leftrightarrow CuGaS_2 + 2CdSe$ при 870 К

Сполука	Просторова група	Періоди елементарної комірки		Література
		<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	
$CuGaSe_2$	$I\bar{4}2d$	0,5590	1,1000	[7]
$CuGaS_2$	$I\bar{4}2d$	0,5347	1,0474	[7]
$CuCd_2GaSe_4$	$F\bar{4}3m$	0,5825	–	[6]
CdS	$P6_3mc$	0,4135	0,6749	[8]
$CdSe$	$P6_3mc$	0,4309	0,7021	[9]

Матеріали і методи. Для дослідження взаємної системи $CuGaSe_2 + 2CdS \leftrightarrow CuGaS_2 + 2CdSe$ синтезовано 116 зразків по семи політермічних перерізах (рис. 1). Синтез сплавів проводили із високочистих простих речовин (чистотою не менше 99,99 ваг. % основного компонента). Маса наважки становила 2 г. Розраховані кількості простих речовин завантажували у кварцові ампули, вакуумували (до залишкового тиску $1,33 \times 10^{-2}$ Па). Синтез здійснювали у два етапи. На першому – ампули нагрівали в полум'ї киснево-газового пальника до повного зв'язування сірки. Далі контейнери розміщували в шахтній печі та нагрівали зі швидкістю 40–50 К/год. Максимальна температура синтезу становила 1430 К. Після витримки при цій температурі протягом 6 год із періодичним вібраційним перемішуванням проводили охолодження (10 К/год) до температури 870 К. Для досягнення рівноважного стану сплави відтримували при 870 К протягом 600 год із наступним гартуванням у 25%-й розчин NaCl. У результаті синтезу отримували компактні сірі полікристалічні зразки.

Одержані зразки досліджували методом рентгенофазового аналізу. Порошкові рентгенограми отримані на дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням Ni-фільтрованого CuK_{α} -випромінювання. Обробка дифрактограм проводилася з використанням пакету програм CSD [10].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. За результатами проведених досліджень та літературними даними стосовно систем $CuGaSe_2-CuGaS_2$ [11], $CdSe-CdS$ [12] побудовано ізотермічний переріз взаємної системи $CuGaSe_2 + 2CdS \leftrightarrow CuGaS_2 + 2CdSe$ при 870 К (рис. 1).

У системі виявлено існування трьох областей гомогенності: α -, β -, γ -тверді розчини. α -твердий розчин утворюється на основі тіо- та селеногалатів купруму і кристалізується у структурі халькопіриту. Область гомогенності цього твердого розчину є досить незначною (не перевищує 5 мол. % $2CdX(X-S, Se)$) і прилягає до бічної сторони $CuGaSe_2-CuGaS_2$. Другий твердий розчин, що існує у системі, – β утворюється на основі сульфїду та селенїду кадмію, які кристалізуються у структурі вюртциту. β -твердий розчин займає значно більшу площу концентраційного чотирикутника та кристалізується у структурі вюртциту. В області гомогенності β -твердого розчину, що прилягає до бічної сторони $CuGaS_2-2CdS$, спостерігається потроєння піків на дифрактограмах зразків. Це явище нами не інтерпретоване [13], γ -твердий розчин – на основі тетрарної сполуки $CuCd_2GaSe_4$. При 870 К його область існування не перевищує 5 мол. %. γ -твердий розчин кристалізується у структурі сфалериту зі статистичним розподілом катіонів.

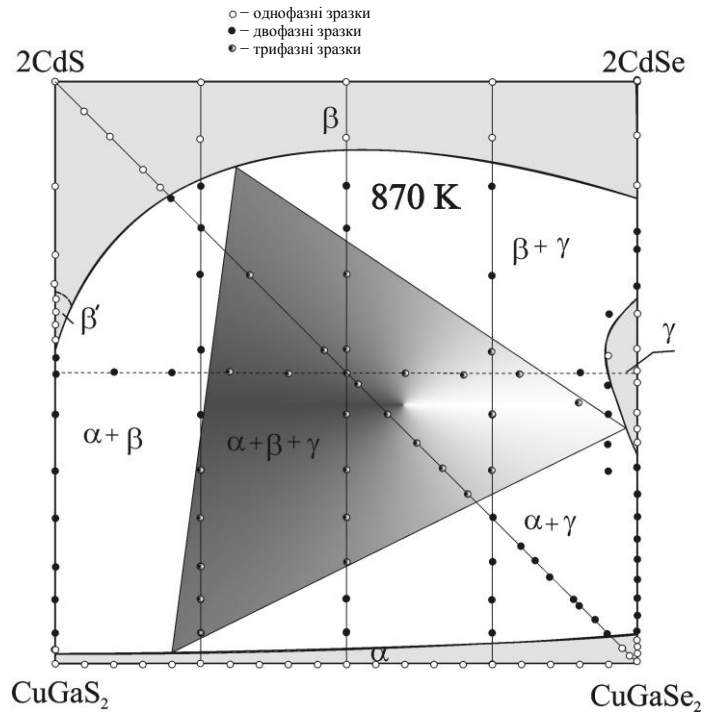


Рис. 1. Хімічний та фазовий склад сплавів та ізотермічний переріз системи $CuGaSe_2 + 2CdS \rightleftharpoons CuGaS_2 + 2CdSe$ при 870 К

Зміну періодів ідентичності та об'єму елементарної комірки в межах α -, β -, γ -твердих розчинів по перерізу $CuGaSe_2$ - $2CdSe$ подано на рис. 2. Результати нашого дослідження добре узгоджуються із даними роботи [6].

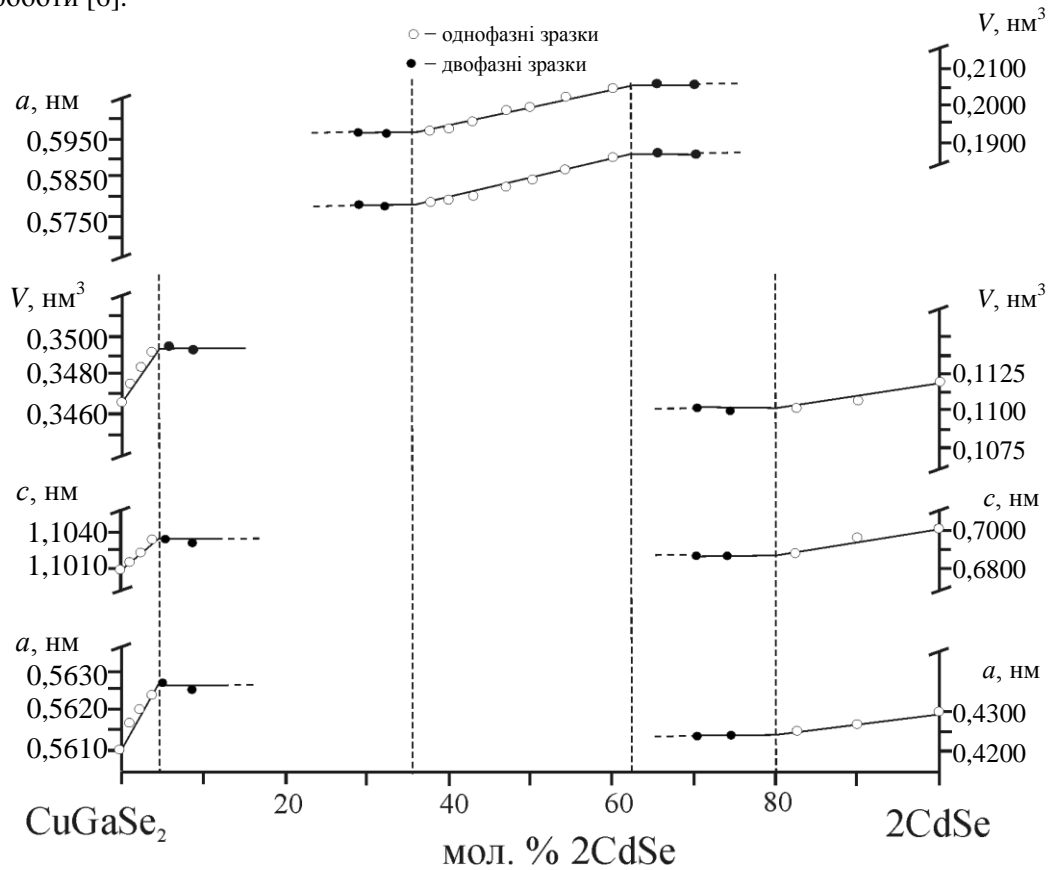


Рис. 2. Зміна параметрів кристалічної ґратки сплавів перерізу $CuGaSe_2$ - $2CdSe$

Усі три тверді розчини мають однакову природу – це тверді розчини гетеровалентного заміщення зі збереженням числа атомів в елементарній ґратці. Заміщення відбувається як у катіонній підґратці ($\text{CuGa} \rightarrow 2\text{Cd}$), так і в аніонній ($\text{S} \rightarrow \text{Se}$). Зміну періодів ідентичності та об'єму елементарної комірки в межах α і β -твердих розчинів по перерізу $\text{CuGaSe}_2\text{--}2\text{CdS}$ наведено на рис. 3.

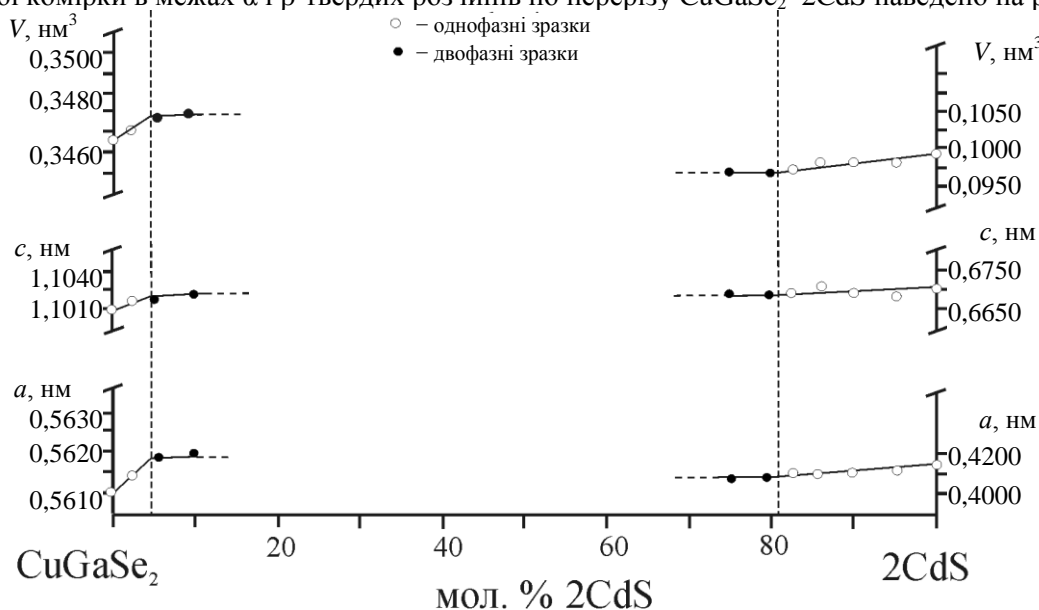


Рис. 3. Зміна параметрів кристалічної ґратки сплавів перерізу $\text{CuGaSe}_2\text{--}2\text{CdS}$

Однофазні області розділені трьома двофазними полями: $\alpha + \beta$, $\beta + \gamma$, $\alpha + \gamma$. Більшу частину площі концентраційного чотирикутника займає трифазне поле $\alpha + \beta + \gamma$.

Висновки. За результатами дослідження сплавів взаємної системи $\text{CuGaSe}_2 + 2\text{CdS} \Leftrightarrow \text{CuGaSe}_2 + 2\text{CdS}$ уперше побудовано ізотермічний переріз системи при 870 К. Виявлено існування у системі трьох областей гомогенності: α -твердих розчинів на основі тернарних сполук зі структурою халькопіриту; β -твердих розчини на основі сульфїду та селенїду кадмію; γ -твердих розчинів на основі тетравної сполуки $\text{CuCd}_2\text{GaSe}_4$, що утворюється в обмежувчій системі $\text{CuGaSe}_2\text{--}2\text{CdSe}$. Область гомогенності γ -фази є найменшою у концентраційному чотирикутнику при температурі відпалу. Найбільше поле на концентраційному чотирикутнику займає область трифазної рівноваги $\alpha + \beta + \gamma$.

Література

- Goetzberger A., Hebling C., Schock H.-W. Photovoltaic materials, history, status and outlook // Mater. Sci. Eng. R.– 2003.– Vol. 40.– P. 1–46.
- Tuttle J., Szalaj A., Keane J. A 15,2 % AM0/ 1433 W/kg thin-film $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ solar cell for space applications // Proc. 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.– Anchorage, 2000.
- Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Zarembo V. I., Dzham O. A., Lavrynyuk Z. V., Piskach L. V., Yanko O. G., Volkov S. V., Pekhnyo V. J. The reciprocal $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS} \Leftrightarrow \text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe}$ system. Part II. Liquid – solid equilibria in the system // Journal of Solid State Chemistry.– 2006.– Vol. 179.– P. 2998–3006.
- Lavrynyuk Z. V., Zmiy O. F., Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Pekhnyo V. I. The reciprocal $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \Leftrightarrow \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$ system // Polish Journal of Chemistry (in press).
- Romanyk Y. E., Yu K. M., Walukiewicz W., Lavrynyuk Z. V., Pekhnyo V. J., Parasyuk O. V. Single crystal growth and properties of γ -phase in the $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS} \Leftrightarrow \text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe}$ reciprocal system // J. Sol. Energy Materials.– 2008.– Vol. 92.– P. 1495–1499.
- Olekseyuk I. D., Kadykalo E. M., Zmiy O. F. The $\text{CuGaSe}_2\text{--CdSe}$ section of the quasi-ternary $\text{Cu}_2\text{Se--CdSe--Ga}_2\text{Se}_3$ system // Polish J. Chem.– 1997.– Vol. 71.– P. 893–897.
- Сложные халькогениды в системах $\text{A}^{\text{I}}\text{--B}^{\text{III}}\text{--C}^{\text{VI}}$ / В. Б. Лазарев, З. З. Киш, Е. Ю. Переш, Е. Е. Семрад.– М.: Металлургия, 1993.– С. 94.
- Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкаина, Л. В. Порещкая и др.– М.: Наука, 1975.– С. 219.
- Буденная Л. Д., Боднар Л. А., Мизецкая И. Б. Система кадмий–селен // Неорган. материалы.– 1966.– Т. 2, № 3.– С. 440–442.
- 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.– М.: Nauka, 1989.– Vol. 3.– P. 155.

11. Боднар І. В., Болога А. П. Твердые растворы $\text{CuGaS}_2\text{Se}_{2(1-x)}$ // Неорган. материалы.– 1982.– Т. 18, № 8.– С. 1257–1260.
12. Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$.– К., Наук. думка, 1982.– С. 69.
13. Галка В. О. Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{II}} - \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{C}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$): Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01 / Львівськ. нац. ун-т ім. Івана Франка.– Л., 2001.– 18 с.

Статтю подано до редколегії
22.12.2008 р.

УДК 546.64+546.654+546.815+546.681+546.22/24

Т. О. Філюк – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

І. Д. Алексеюк – 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 Волинського національного університету імені Лесі Українки;

І. І. Мазурець – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Фазові рівноваги у системах $\text{R}_2\text{X}_3-\text{Ga}_2\text{X}_3-\text{PbX}$ ($\text{R} - \text{Y, La}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$) при 770 К

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

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів досліджено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи систем $\text{R}_2\text{X}_3-\text{Ga}_2\text{X}_3-\text{PbX}$ ($\text{R} - \text{Y, La}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$) при 770 К. Тернарних сполук у системах не виявлено.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, квазібінарний переріз, твердий розчин.

Філюк Т. О., Алексеюк І. Д., Гулай Л. Д., Мазурець І. І. Фазовые равновесия в системах $\text{R}_2\text{X}_3-\text{Ga}_2\text{X}_3-\text{PbX}$ ($\text{R} - \text{Y, La}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$) при 770 К. Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов исследовано фазовые равновесия и построены изотермические разрезы систем $\text{R}_2\text{X}_3-\text{Ga}_2\text{X}_3-\text{PbX}$ ($\text{R} - \text{Y, La}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$) при 770 К. Тернарних соединений в системах не обнаружено.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, квазибинарный разрез, твердый раствор.

Filyuk T. O., Olekseyuk I. D., Gulay L. D., Mazurets I. I. Phase Equilibria in $\text{R}_2\text{X}_3-\text{Ga}_2\text{X}_3-\text{PbX}$ ($\text{R} - \text{Y, La}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$) Systems at 770 K. Phase equilibria in the $\text{R}_2\text{X}_3-\text{Ga}_2\text{X}_3-\text{PbX}$ ($\text{R} - \text{Y, La}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$) systems at 770 K were investigated using phase X-ray diffraction. Quaternary compounds in the systems is not found.

Key words: X-ray diffraction, quasibinary section, solid solution.

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

Системи типу $\text{R}_2\text{X}_3-\text{PbX}-\text{Ga}_2\text{X}_3$ вивчаються у плані пошуку нових напівпровідникових матеріалів. Серед великого різноманіття матеріалів особливий інтерес становлять складні халькогеніди, для яких характерна прозорість в ІЧ-області електромагнітного спектра, доступна технологічність, значна відтворюваність результатів, анізотропія властивостей, висока фоточутливість та інше. Сплави та халькогенідні сполуки мають широкий діапазон різноманітних електричних, магнітних, оптичних властивостей [1].

Згідно з літературними даними, у квазібінарних системах, які обмежують потрійні трикутники $\text{Y}(\text{La})_2\text{X}_3-\text{Ga}_2\text{X}_3-\text{PbX}$ ($\text{X} - \text{S, Se, Te}$), утворюються тернарні сполуки. Так, у системі $\text{Y}_2\text{S}_3-\text{Ga}_2\text{S}_3$ [2] існує тернарна сполука складу Y_3GaS_6 , яка кристалізується у просторовій групі $\text{Cmc}2_1$ з періодами елементарної комірки $a = 1,045$ нм, $b = 1,322$ нм, $c = 0,645$ нм, і належить до структурного типу Er_3GaS_6 . У системі $\text{PbS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ існують дві сполуки $\text{Pb}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ та PbGa_2S_4 [3–5]. Плюмбум тіогалат (PbGa_2S_4) кристалізується в ПГ $Fddd$ (стр. тип EuGa_2S_4) з періодами елементарної комірки