

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

Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ при 820 К

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

Методами рентгенофазового, мікроструктурного аналізів та вимірюванням мікротвердості досліджено квазіпотрійну систему $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$. За результатами досліджень та літературними даними побудовано ізотермічний переріз при 820 К. Встановлено існування тетрарної сполуки $\text{Ag}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{In}_{6,3}\text{Se}_{10}$.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, ізотермічний переріз, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$.

Іващенко І. А., Змій О. Ф., Олексеюк І. Д. Изотермическое сечение системы $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ при 820 К. Методами рентгенофазового, мікроструктурного аналізів та вимірюванням мікротвердості досліджено квазіпотрійну систему $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$. За результатами досліджень та літературними даними побудовано ізотермічне сечення при 820 К. Установлено існування тетрарного сполучення $\text{Ag}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{In}_{6,3}\text{Se}_{10}$.

Ключевые слова: рентгенофазовий аналіз, ізотермічне сечення, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$.

Ivashchenko I. A., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. The Isothermal Section of $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ System at 820 K. The quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ was investigated by XRD and microstructure analysis and microhardness measurements. The isothermal section at 820 K was constructed from the investigation results and literature data. The existence of a quaternary compound $\text{Ag}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{In}_{6,3}\text{Se}_{10}$ was established.

Key words: X-ray phase analysis, isothermal section, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$.

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

Система $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ належить до групи систем $\text{A}^I_2\text{X}-\text{B}^{II}\text{X}-\text{C}^{III}_2\text{X}_3$, ($\text{A}^I - \text{Cu, Ag, Au}$; $\text{B}^{II} - \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{C}^{III} - \text{Al, Ga, In}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$), компонентами яких є бінарні сполуки, що мають напівпровідникові властивості, і в яких утворюються тернарні $\text{A}^I\text{C}^{III}\text{X}_2$, $\text{B}^{II}\text{C}^{III}_2\text{X}_4$ та тетрарні $\text{A}^I\text{B}^{II}\text{C}^{III}\text{X}_4$ сполуки. При систематичному вивченні квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [1], $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ [2], $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [3; 4] зафіксовано утворення твердих розчинів великої протяжності на основі бінарних, тернарних і тетрарних сполук. У роботах [1; 4] зазначалося, що в багатій на In_2Se_3 частинах систем $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ утворюються нові тетрарні сполуки з шаруватою структурою $\sim\text{Cu}_{1,4}\text{HgIn}_{16,6}\text{Se}_{26,6}$, $\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{0,7}\text{In}_6\text{Se}_{10}$. В інших системах існування подібних сполук або не було зафіксовано, або, як і в системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$, це питання не вивчалось зовсім. Тому її вивчення у повному концентраційному інтервалі є цікавим, як з точки зору встановлення меж твердих розчинів, так і виявлення нових тетрарних фаз.

Літературні дані стосовно обмежуючих квазіподвійних систем $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}$, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$, $\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ зведено в табл. 1. Попередньо нами досліджені перерізи $\text{AgInSe}_2-\text{CdSe}$ [16] та $\text{AgIn}_5\text{Se}_8-\text{CdIn}_2\text{Se}_4$ [17]. Переріз $\text{AgInSe}_2-\text{CdSe}$ виявився квазібінарною системою (рис. 1), з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані. Між α - та γ -твердими розчинами (α -тверді розчини на основі високотемпературної (ВТ) модифікації AgInSe_2 , γ -тверді розчини на основі вюртцитної ВТ модифікації CdSe) відбувається евтектична взаємодія $\text{L} \Leftrightarrow \alpha + \gamma$, координати нонваріантної точки 10 мол. % CdSe , 1025 К. При евтектичній температурі γ -тверді розчини сягають 70 мол. % AgInSe_2 , зі зниженням температури розчинність різко зменшується і при температурі відпау становить 43 мол. % AgInSe_2 . Протяжність α -твердих розчинів при евтектичній температурі становить 5 мол. % CdSe і з пониженням температури до 900 К зростає до 17 мол. % CdSe . При температурі 900 К у системі відбувається евтектоїдний розпад $\alpha \Leftrightarrow \alpha' + \gamma$, де α' -тверді розчини на основі низькотемпературної (НТ) модифікації AgInSe_2 .

Таблиця 1

Межі твердих розчинів в обмежуючих квазіподвійних системах,
кристалічна структура бінарних і тернарних сполук

| Система, тернарна сполука | Межі твердих розчинів, мол. % | Мікротвердість**, ГПа; сингонія**, пр. гр.** |
|--|--|--|
| Ag ₂ Se (μ)*–CdSe (γ) | μ: 10 CdSe [5]; γ: розчинність майже відсутня [5] | ---; кубічна [5], <i>Im3m</i> [9] 1,00 [6]; <i>P6₃mc</i> [7] |
| Ag ₂ Se (μ)–In ₂ Se ₃ (δ'') AgInSe ₂ (α') AgIn ₅ Se ₈ (β') | μ: розчинність майже відсутня [8] δ'': 2 Ag ₂ Se [8] α': 49–52 In ₂ Se ₃ [8] β': 79–84 In ₂ Se ₃ [8] | ---; кубічна [5], <i>Im3m</i> [9] 0,40 [10]; <i>P6₅</i> [11] 2,30 [12]; <i>I 42d</i> [13] 3,50 [14]; <i>P 42m</i> [15] |
| CdSe (γ)–In ₂ Se ₃ (δ'') CdIn ₂ Se ₄ (ε) | γ: 7 In ₂ Se ₃ [3] δ'': ~2 CdSe [3] ε: 48–52 In ₂ Se ₃ [3] | 1,00 [3]; <i>P6₃mc</i> [3] 0,40 [10]; <i>P6₅</i> [11] 2,90 [3] |

* – буквою позначений твердий розчин на основі поліморфної модифікації сполуки, стійкої при температурі 820 К.

** – значення дається для вихідної сполуки.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Область α'-твердих розчинів при 820 К становить 4 мол. % CdSe, при зміні періодів тетрагональної комірки від $a = 0,61024(3)$ нм, $c = 1,1709(1)$ нм для НТ AgInSe₂ до $a = 0,60969(4)$ нм, $c = 1,1753(2)$ нм для сплаву складу 95 мол. % AgInSe₂ – 5 мол. % CdSe, при цьому об'єм комірки зростає (рис. 2). Межі обох твердих розчинів при 820 К встановлювалися за зміною періодів елементарної комірки та підтверджувалися дослідженням мікроструктури. Для твердого розчину на основі кадмій селеніду зміна становила від $a = 0,42879(6)$ нм, $c = 0,6964(2)$ нм для вюртцитної модифікації CdSe до $a = 0,42712(3)$ нм, $c = 0,6943(1)$ нм для сплаву складу 45 мол. % AgInSe₂ – 55 мол. % CdSe (рис. 2), при цьому об'єм комірки зменшується. Результати вимірювання мікротвердості сплавів досліджуваного перерізу представлено на рис. 3.

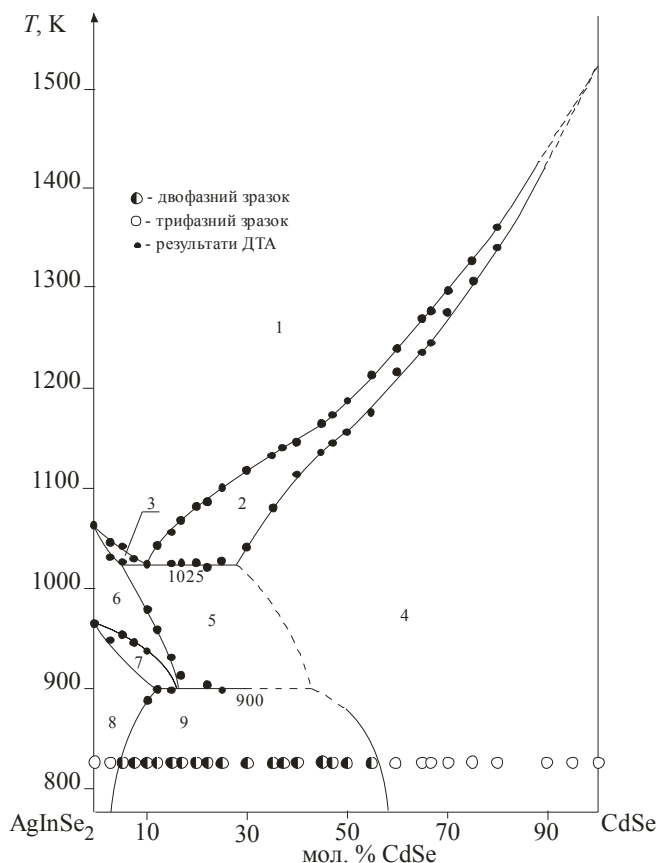


Рис. 1. Діаграма стану системи AgInSe₂-CdSe:
1 – L; 2 – L + γ; 3 – L + α; 4 – γ;
5 – α + γ; 6 – α; 7 – α + α'; 8 – α'; 9 – α' + γ

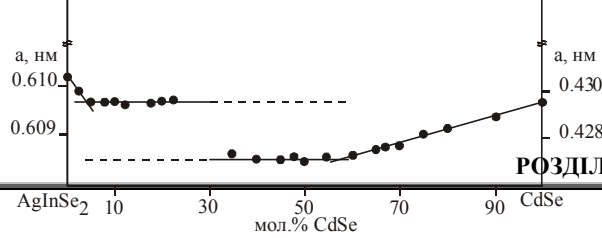


Рис. 2. Зміна періодів елементарної комірки у сплавах системи $\text{AgInSe}_2\text{-CdSe}$

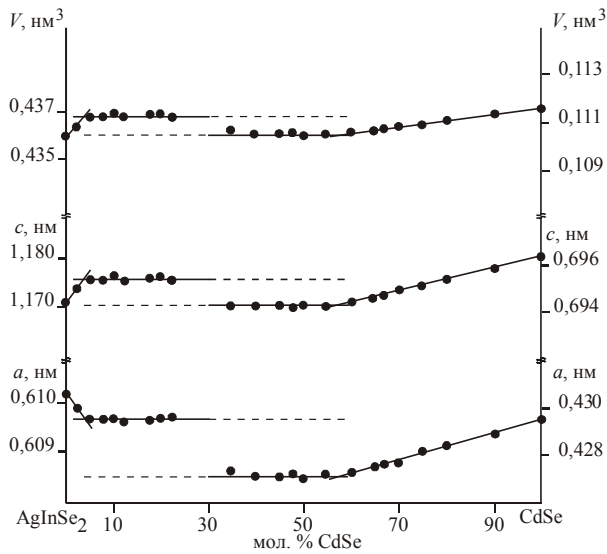
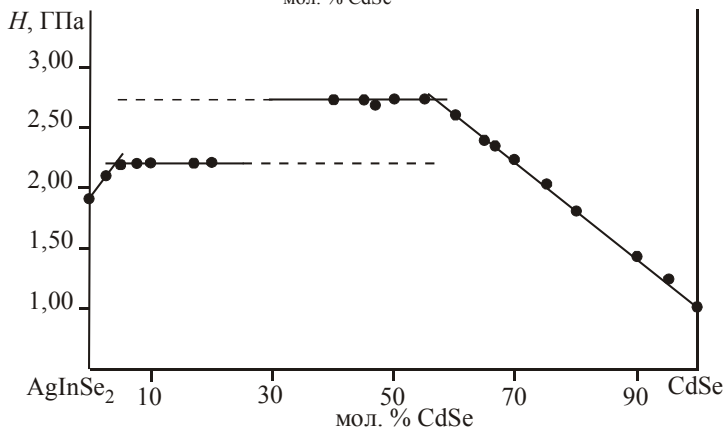


Рис. 3. Зміна мікротвердості сплавів системи $\text{AgInSe}_2\text{-CdSe}$



Для структурного типу халькопіриту характерна наявність тетрагональної деформації δ ($\delta = a - c/2$), що зумовлена впорядкуванням катіонів із різними розмірами [18]. У межах області гомогенності AgInSe_2 спостерігається така картина: через значну відмінність у розмірах іонів Ag ($r_{\text{Ag}^+} = 0,114$ нм) та In ($r_{\text{In}^{3+}} = 0,076$ нм), для сполуки AgInSe_2 тетрагональна деформація комірки є великою ($\delta \text{ AgGaSe}_2 = 0,025$). При гетеровалентному заміщенні Ag , In на 2Cd ($r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,092$ нм), деформація підкомірки Se хоч і залишиться, але в межах області гомогенності буде дещо зменшуватися (δ (95 мол. % $\text{AgGaSe}_2 - 5$ мол. % CdSe) = $0,022$). Зменшення δ може відбутися за рахунок або зростання періоду c , або зменшення періоду a . У нашому випадку в межах області гомогенності AgInSe_2 діють обидва фактори (подібна зміна періодів відбувається в межах області гомогенності AgGaSe_2 на перерізі $\text{AgGaSe}_2\text{-CdSe}$ [19]).

Переріз $\text{AgIn}_5\text{Se}_8\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$ (рис. 4) в більшій своїй частині є квазібінарним. В інтервалі 0–5 мол. % AgIn_5Se_8 і температурах 1170–1195 К він не квазібінарний через інконгруентний характер плавлення сполуки CdIn_2Se_4 . Між β -твердими розчинами на основі ВТ модифікації AgIn_5Se_8 та ϵ -твердими розчинами на основі сполуки CdIn_2Se_4 існує евтектична взаємодія з координатами нонваріантної точки 12 мол. % CdIn_2Se_4 , 1050 К.

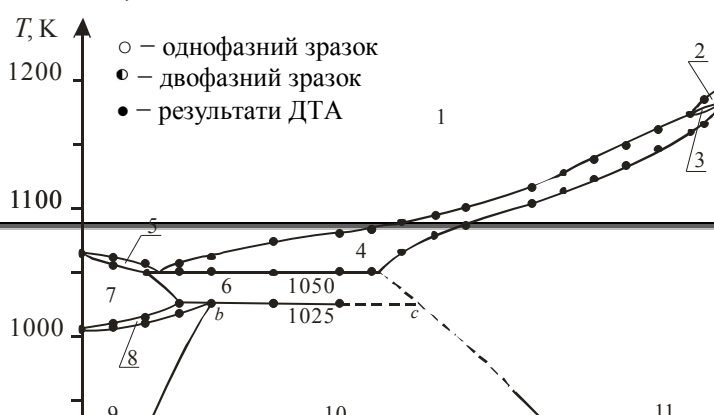


Рис. 4. Політермічний переріз $AgIn_5Se_8-CdIn_2Se_4$: 1 – L; 2 – L + γ ; 3 – L + γ + ε ; 4 – L + ε ; 5 – L + β ; 6 – β + ε ; 7 – β ; 8 – β + β' ; 9 – β' ; 10 – ε + β' ; 11 – ε

При даній температурі протяжність β -твердих розчинів становить 10 мол. % $CdIn_2Se_4$, а ε -твердих розчинів – 54 мол. % $AgIn_5Se_8$. При 1025 К між β - та ε -твердими розчинами відбувається перитектоїдна взаємодія $\beta + \varepsilon \leftrightarrow \beta'$. При 820 К область β' -твердих розчинів є невеликою (~3 мол. % $CdIn_2Se_4$), а розчинність $AgIn_5Se_8$ в $CdIn_2Se_4$ становить 13 мол. %. Оскільки для сполук $CdIn_2Se_4$, $AgIn_5Se_8$ і в межах областей гомогенності зафіксовано наявність декількох політипів [17] (табл. 2), зміна періодів елементарних комірок сполук не встановлювалася. Межі одно- та двофазних областей уточнювалися за результатами мікроструктурних досліджень. У межах ε -твердих розчинів мікротвердість змінюється від $2,90 \pm 0,10$ ГПа для $CdIn_2Se_4$ до $2,70 \pm 0,10$ ГПа для зразка складу 15 мол. % $AgIn_5Se_8$ – 85 мол. % $CdIn_2Se_4$. Для $AgIn_5Se_8$ мікротвердість становить $3,20 \pm 0,10$ ГПа, у двофазних зразках мікротвердість цієї фази менша – $2,95 \pm 0,10$ ГПа. Незважаючи на подібність кристалічної структури сполук $AgIn_5Se_8$ та $CdIn_2Se_4$, області твердих розчинів на їх основі не є великими, що можна пояснити обмежуючим впливом деформації ковалентних зв'язків, яка відбувається при катіонвакансійному впорядкуванні, через їх жорсткість та просторову напрямленість. При підвищених температурах катіони та вакансії в катіонній підкомірці розподіляються статистично, тому деформація ковалентного зв'язку значною мірою зменшується і області гомогенності тернарних сполук розширюються [21] (рис. 4).

Таблиця 2

Політипи сполук $CdIn_2Se_4$, $AgIn_5Se_8$ та їх кристалохімічні параметри

| Сполука | Політип | Пр. гр. | Періоди решітки, нм |
|--------------|---------------|------------------------|---|
| $CdIn_2Se_4$ | 1T; $c/a = 1$ | $P \ 42m$ | $a = 0,58289(4)$, $c = 0,58186(8)$ [20] |
| | 2T; $c/a = 2$ | $I \ 4$; $I \ 42m$ | $a = 0,58045(2)$, $c = 1,16384(6)$ [20]; $a = 0,58043(2)$, $c = 1,16379(5)$ [20] |
| | 4T; $c/a = 4$ | $I \ 42m$ | $a = 0,5806(2)$, $c = 2,3252(6)$ [20] |
| $AgIn_5Se_8$ | 2T; $c/a = 2$ | $P \ 42m$ | $a = 0,57934(4)$, $c = 1,16223(2)$ [15] |
| | 4T; $c/a = 4$ | $I \ 42m$ | $a = 0,58086(2)$, $c = 2,3275(1)$ [17] |

Для подальшого дослідження системи отримано 168 сплавів у повному концентраційному інтервалі (рис. 5). Синтез зразків проводили в кварцових ампулах, вакуумованих до залишкового тиску 0,1 Па, шляхом ступінчастого нагрівання простих речовин (Ag – 99,99 ваг. %, In – 99,999 ваг. %, Se – 99,9997 ваг. %, Cd – 99,999 ваг. %) до максимальної температури 1200–1350 К, яка залежала від складу зразків. Гомогенізуючий відпал проводився при 820 К протягом 300 год. Отримані зразки досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА), який проводили за дифрактограмами (рентгенівські дифрактометри ДРОН-3М та ДРОН 4-13, CuK_{α} -випромінювання). Мікроструктурний аналіз проводився на мікроскопі ММУ-3, вимірювання мікротвердості – на мікротвердометрах ПМТ-3М та Leica VMHT AUTO.

За результатами дослідження побудовано ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ при 820 К (рис. 6). Широкі області двофазних рівноваг між твердими розчинами на основі ВТ модифікацій Ag_2Se , CdSe , НТ модифікацій AgInSe_2 , AgIn_5Se_8 , твердими розчинами на основі сполуки CdIn_2Se_4 , однієї з поліморфних модифікацій In_2Se_3 триангулюють систему $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ при 820 К на квазіпотрійні підсистеми різної величини. Двофазні рівноваги між сполуками $\text{AgIn}_{11}\text{Se}_{17}$, $\text{CdIn}_6\text{Se}_{10}$ та новою тетрагранною сполукою $\text{Ag}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{In}_{6,3}\text{Se}_{10}$ подано пунктиром, оскільки остаточно не встановлено кристалічну структуру тетрагранної фази.

Найбільші області твердих розчинів утворюються на основі сполук CdSe (γ -тверді розчини) та CdIn_2Se_4 (ε -тверді розчини). Область μ -твердих розчинів на основі ВТ модифікації Ag_2Se практично не поширюється в концентраційний трикутник. Усі області твердих розчинів видовжені у напрямку зміни концентрації CdSe , тому їх можна розглядати як тверді розчини гетеровалентного заміщення 2Cd на $(\text{Ag} + \text{In})$ зі збереженням числа атомів у елементарній комірці. При наближенні до багатішої на In_2Se_3 частини концентраційного трикутника області твердих розчинів на основі тернарних сполук зменшуються.

Висновки. Отже, дослідження системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$ методами РФА, МСА та вимірюванням мікротвердості дало змогу побудувати її ізотермічний переріз при 820 К та зафіксувати наявність твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук. Уперше в області, багатій на In_2Se_3 , виявлено тетрагранну сполуку $\text{Ag}_{0,4}\text{Cd}_{0,4}\text{In}_{6,3}\text{Se}_{10}$. Протяжності твердих розчинів на основі бінарних та тернарних сполук добре узгоджуються із розмірами та хімічною природою катіонів, що беруть участь у гетеровалентному заміщенні.

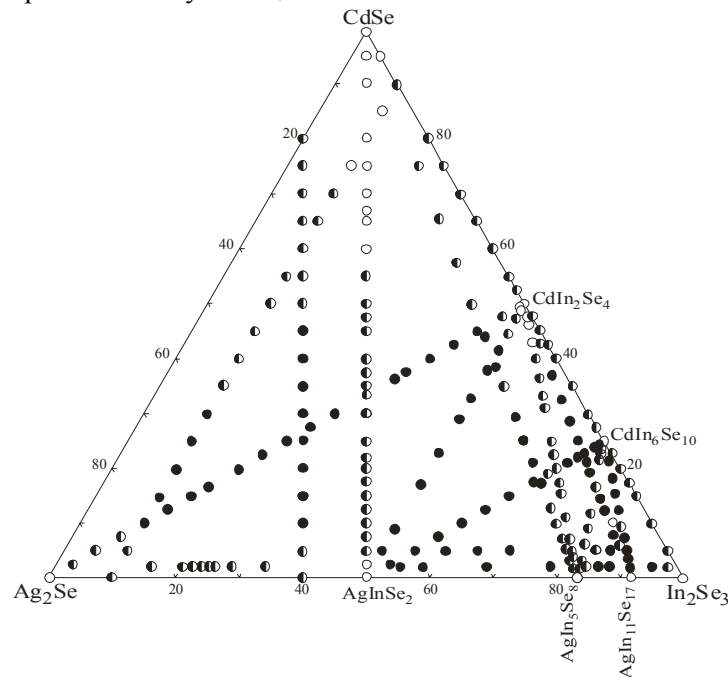


Рис. 5. Склади синтезованих сплавів системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$

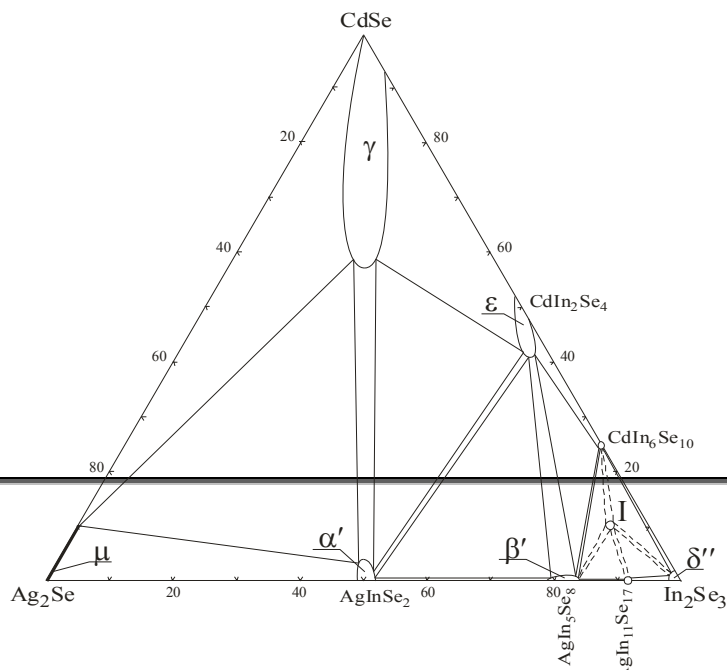


Рис. 6. Ізотермічний переріз системи $Ag_2Se-CdSe-In_2Se_3$ при 820 К

Література

1. Halka V. O., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. The $Cu_2Se-HgSe-In_2Se_3$ system at 670 K // *J. Alloys Comp.*– 2000.– Vol. 302, № 1–2.– P. 173–176.
2. Кадикало Є., Змій О., Олексеюк І. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Ag_2Se-CdSe-Ga_2Se_3$ при 820 К та діаграма фазових рівноваг перерізу Ag_3GaSe_6-CdSe // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.*– 2000.– № 39.– С. 53–59.
3. Zmiy O. F., Mishchenko I. A., Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the quasi-ternary system $Cu_2Se-CdSe-In_2Se_3$ // *J. Alloys Comp.*– 2004.– Vol. 367.– P. 49–57.
4. Ivashchenko I. A., Gulay L. D., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. The quasi-ternary system $Cu_2Se-CdSe-In_2Se_3$ and crystal structure of the $Cu_{0.6}Cd_{0.7}In_6Se_{10}$ compound // *J. Alloys Comp.*– 2005.– Vol. 394.– P. 186–193.
5. Тришук Л. И., Олейник Г. С., Мизецкая И. Б. Фазовые равновесия в системах $Ag_2Se-ZnSe$ и $Ag_2Se-CdSe$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.*– 1982.– Т. 18, № 11.– С. 1795–1797.
6. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Поречкая и др.– М.: Наука, 1975.– 219 с.
7. Пашинский А. С., Сапожников Р. А. О кубической модификации селенида кадмия // *Кристаллография.*– 1962.– Т. 7, № 4.– С. 623.
8. Криховець О. В. Фазові рівноваги і кристалохімічні характеристики твердих розчинів та проміжних фаз у системах $Ag_2Se-B^{III}_2Se_3-C^{IV}Se_2$ ($B^{III} - Ga, In; C^{IV} - Ge, Sn$): Дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01.– Луцьк, 2000.– С. 52–54.
9. Villars P. *Pearson's Handbook. Desk Edition.* Materials Park, OH 44073.– 1997.– Vol. 1–2.– P. 2886.
10. Славнова Г. К. О полиморфизме In_2Se_3 // *Журнал неорган. химии.*– 1963.– Т. 8, № 10.– С. 2217–2221.
11. Медведева З. С., Гулиев Т. Н. Выращивание монокристалов селенида индия из газовой фазы // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.*– 1965.– Т. 1, № 6.– С. 848–852.
12. Горюнова Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников.– Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1963.– 206 с.
13. Палатник Л. С., Рогачёва Е. И. О тройных полупроводниковых халькогенидах типа $A^I B^{III} C^{VI}_2$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.*– 1966.– Т. 2, № 4.– С. 659–666.
14. Палатник Л. С., Рогачёва Е. И. О дефектных полупроводниковых фазах типа $A^I B^{III}_5 C^{VI}_8$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.*– 1966.– Т. 2, № 3.– С. 478–484.
15. Benoit P., Charpin P., Djega-Mariadassou C. Composés définis dans le système $Ag-In-Se$ structure cristalline de $\square_2 AgIn_5Se_8$ // *Mat. Res. Bull.*– 1983.– Vol. 18.– С. 1047–1057.
16. Mishchenko I. A., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. Phase equilibrium in the $AgInSe_2-CdSe$ system // *Polish J. Chem.*– 2001. Vol. 75.– P. 1407–1411.
17. Ivashchenko I. A., Gulay L. D., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. Vertical section $AgIn_5Se_8-CdIn_2Se_4$ and crystal structure of the $AgIn_5Se_8$ compound (4T-polytype) // *J. Alloys Comp.*– 2007.– Vol. 427.– P. 101–103.
18. Кошкин В. М. Особливості структури та фізичні властивості напівпровідників з ґраткою халькопіриту // *Укр. фіз. журн.*– 1964.– Т. 9, № 9.– С. 973–982.
19. Olekseyuk I. D., Gulay L. D., Parasyuk O. V., Husak O. A., Kadykalo E. M. Phase diagram of the $AgGaSe_2-CdSe$ system and crystal structure of the $AgCd_2GaSe_4$ compound // *J. Alloys Comp.*– 2002.– Vol. 343, № 1–2.– P. 125–131.
20. Іващенко І. А., Аксельруд Л. Г., Олексеюк І. Д., Змій О. Ф. Політипи сполуки $CdIn_2Se_4$ // *Укр. хім. журн.*– 2004.– Т. 70, № 2.– С. 67–71.
21. Сложные халькогениды в системах $A^I-B^{III}-C^{VI}$ / В. Б. Лазарев, З. З. Киш, Е. Ю. Переш, Е. Е. Семрад.– М.: Металлургия, 1993.– 240 с.

Статтю подано до редколегії
16.09.2008 р.