

УДК 544.016:539.26

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

І. А. Іващенко – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

І. В. Данилюк – аспірантка кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Системи $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ та $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$

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

Враховуючи дані, отримані за результатами РФА, МСА, ДТА та поміру мікротвердості, було побудовано діаграми стану систем $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ та $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$. У системі $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ існує евтектична точка $L_E \leftrightarrow \alpha + \beta$ при 1030 К та 24 мол. % AgGaSe_2 , де α – тверді розчини на основі високотемпературної модифікації (ВТМ) AgInSe_2 , β – тверді розчини на основі сполуки AgGaSe_2 та низькотемпературної модифікації (НТМ) AgInSe_2 . Нескінченний ряд β -твердих розчинів кристалізується в структурі халькопіриту. В системі $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ існує евтектична точка $L_E \leftrightarrow \alpha + \gamma$ при 960 К та 60 мол. % AgGaSe_2 .

Ключові слова: діаграма стану, халькогеніди, кристалічна структура, тверді розчини, мікротвердість.

Олексюк И. Д., Иващенко И. А., Данилюк И. В. Системы $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ и $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$.

Исходя из данных, полученных по результатам РФА, МСА, ДТА и измерения микротвёрдости, были построены диаграммы состояния систем $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ и $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$. В системе $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ существует эвтектическая точка $L_E \leftrightarrow \alpha + \beta$ при 1030 К и 24 мол. % AgGaSe_2 , где α – твёрдые растворы на основе высокотемпературной модификации (ВТМ) AgInSe_2 , β – твёрдые растворы на основе соединения AgGaSe_2 и низкотемпературной модификации (НТМ) AgInSe_2 . Непрерывный ряд β -твёрдых растворов кристаллизуется в структуре халькопирита. В системе $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ существует эвтектическая точка $L_E \leftrightarrow \alpha + \gamma$ при 960 К и 60 мол. % AgGaSe_2 .

Ключевые слова: диаграмма состояния, халькогениды, кристаллическая структура, твёрдые растворы, микротвёрдость.

Oleksyuk I. D., Ivashchenko I. A., Danylyuk I. V. $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ and $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ systems.

According to the data obtained from the results of X-ray, X-ray structural, microstructural, differential-thermal analysis and measurement of microhardness, phase diagrams of the systems $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ and $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ were constructed. There is eutectic point $L_E \leftrightarrow \alpha + \beta$ at 1030 K and 24 mol. % AgGaSe_2 in the $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ system, where α – solid solutions based on the high-temperature modification (HTM) of AgInSe_2 , β – solid solutions based on the compound AgGaSe_2 and low-temperature modification (LTM) of AgInSe_2 . A continuous series of β -solid solutions crystallize in the chalcopyrite structure. There is eutectic point $L_E \leftrightarrow \alpha + \gamma$ at 960 K and 60 mol. % AgGaSe_2 in the $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ system.

Key words: phase diagram, chalcogenides, crystal structure, solid solutions, microhardness.

Постановка наукової проблеми та її значення. Дослідження квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ проводиться для визначення меж твердих розчинів на основі бінарних та тернарних напівпровідників, які широко застосовуються в напівпровідниковому приладобудуванні. Аналізуючи кристалічні структури тернарних сполук, слід очікувати утворення великих областей твердих розчинів, що дасть змогу, змінюючи склад, регулювати зміну фізичних властивостей напівпровідникових матеріалів. Необхідним етапом при систематичному вивченні квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ є дослідження взаємодії у системах $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ та $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Систему $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ досліджували багато авторів. На думку авторів [1], AgInSe_2 – сполука, що утворюється по перитектиці. За результатами досліджень [2] сполука AgInSe_2 плавиться при 1067 К конгруентно, при 968 К має поліморфне перетворення. У цій же роботі подано значення параметрів елементарної комірки: $a = 0,60905$ нм, $c = 1,1583$ нм. Автори роботи [3] провели повторне дослідження системи $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ у повному концентраційному інтервалі.

Термограма сполуки AgInSe_2 має два ендотермічні ефекти, що відповідають температурам поліморфного переходу 968 К і плавлення 1060 К. Рентгенограма AgInSe_2 , відпаленого при температурі 750 К, індексується у тетрагональній сингонії (пр. гр. I $\overline{4}2d$) з періодами елементарної комірки $a = 0,6101(1)$ нм, $c = 1,1692(5)$ нм.

Система $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ досліджувалася у роботі [4]. У системі встановлено існування двох сполук AgGaSe_2 і Ag_9GaSe_6 , які плавляться конгруентно при 1124 К і 1031 К. AgGaSe_2 кристалізується в структурному типі халькопіриту (пр. гр. I $\overline{4}2d$), параметри елементарної комірки $a = 0,5992$ нм, $c = 1,0886$ нм. Ag_9GaSe_6 кристалізується в кубічній структурі, пр. гр. F $\overline{4}3m$, $a = 1,1126$ нм.

Мета та завдання дослідження – побудувати діаграму стану систем $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ й $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ та встановити межі існування твердих розчинів у цих системах.

Матеріали й методи дослідження. Діаграми стану систем $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ та $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ побудовані за результатами дослідження 31 сплаву масою 2 г. Синтез проводили з високочистих елементів (вміст основного компонента не менше 99,99 ваг. %) у вакуумованих кварцевих контейнерах методом твердофазного синтезу. Максимальна температура синтезу для системи $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2 - 1150$ К, для системи $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6 - 1100$ К. Відпал отриманих зразків проводили при 820 К протягом 500 год. Після відпалу сплави загартовували у водносоловому розчині. Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили на дифрактометрі ДРОН-4-13, CuK_α -випромінювання. Мікроструктурний аналіз (МСА) та помір мікротвердості проводили на мікротвердометрі Leica VMHT. Диференційно-термічний аналіз (ДТА) проводили на установці, складеній з печі регульованого нагріву “Термодент”, двокоординатного самописця Н-207 та Pt-PtRh диференційної термопари.

Вклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження. На основі отриманих результатів побудовано діаграму стану системи $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ (рис.1).

Із результатів ДТА випливає, що діаграма плавкості відповідає V типу по Розебому. Ліквідус системи складається з двох кривих, які перетинаються в евтектичній точці, координати якої 24 мол. % AgGaSe_2 , 1030 К. У підліквідусній області проходить первинна кристалізація α - і β -твердих розчинів на основі ВТМ- AgInSe_2 та сполуки AgGaSe_2 і НТМ- AgInSe_2 . При евтектичній температурі протяжність α -твердих розчинів становить 18 мол. % AgGaSe_2 , β -твердих розчинів – 60 мол. % AgInSe_2 . Нижче евтектичної горизонталі – зразки складів 18–40 мол. % AgGaSe_2 двофазні ($\alpha + \beta$), існують в інтервалі температур від 1030 К до 968 К. При температурі відпалу 820 К сплави досліджуваної системи у повному концентраційному інтервалі однофазні (β -твердий розчин). Вони володіють структурою халькопіриту і є твердими розчинами заміщення $\text{Ga} \leftrightarrow \text{In}$.

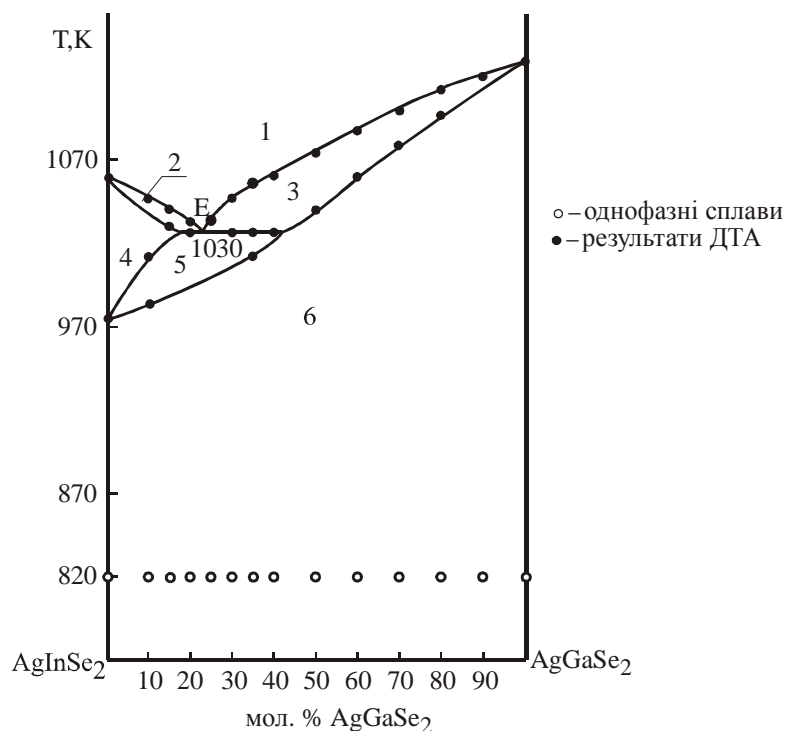


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$: 1 - L; 2 - L + a; 3 - L + β ; 4 - a; 5 - a + β ; 6 - β

За результатами РФА в межах β -твердого розчину відбувається збільшення періодів елементарної комірки від $a = 0,59807$ (4) нм, $c = 1,0804$ (3) нм для AgGaSe_2 до $a = 0,61043$ (9) нм, $c = 1,1710$ (2) нм для НТМ- AgInSe_2 . Мікротвердість в цій області зменшується від $4,40 \pm 0,01$ ГПа для AgGaSe_2 до $1,90 \pm 0,01$ ГПа для AgInSe_2 .

На основі результатів ДТА, РФА, МСА та поміру мікротвердості побудовано політермічний переріз системи $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ (рис. 2).

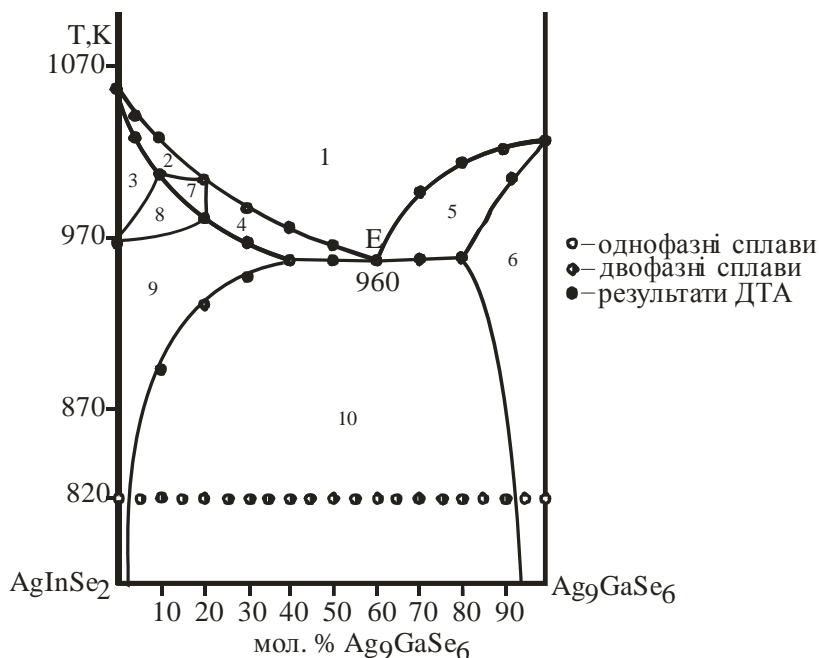


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$:

1 - L; 2 - L + a; 3 - a; 4 - L + b; 5 - L + g; 6 - g; 7 - L + a + β ; 8 - a + b; 9 - b; 10 - $\beta + \gamma$

Ліквідус перерізу складається з кривих ab – первинної кристалізації α -твердих розчинів на основі ВТМ- AgInSe_2 , bE – первинної кристалізації β -твердих розчинів на основі НТМ- AgInSe_2 та Ec – первинної кристалізації γ -твердих розчинів на основі Ag_9GaSe_6 . Точка b лежить на кривій моноваріантного процесу $L \leftrightarrow \beta + \alpha$, який проходить у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$.

В межах від 20 до 100 мол. % Ag_9GaSe_6 переріз є квазібінарною системою, де при 960 К проходить евтектичний процес $L \leftrightarrow \beta + \alpha$. Протяжність β -твердих розчинів при евтектичній температурі становить 40 мол. % Ag_9GaSe_6 , а γ -твердих розчинів – 20 мол. % AgInSe_2 . При 820 К розчинність на основі НТМ- AgInSe_2 становить приблизно 3 мол. % Ag_9GaSe_6 , протяжність γ -твердих розчинів дещо менша від 10 мол. % AgInSe_2 . Періоди елементарної комірки зменшуються від $a = 1,11238$ (4) нм для Ag_9GaSe_6 до $a = 1,10532$ (9) нм для зразка складу 90 мол. % $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6 - 10$ мол. % AgInSe_2 . Мікротвердість у межах твердого розчину зростає від $1,50 \pm 0,01$ ГПа для Ag_9GaSe_6 до $2,00 \pm 0,01$ ГПа для зразка складу 90 мол. % $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6 - 10$ мол. % AgInSe_2 . Для β -твердих розчинів на основі AgInSe_2 цей параметр різко зменшується від $1,90 \pm 0,01$ ГПа для AgInSe_2 до $0,70 \pm 0,01$ ГПа для зразка складу 5 мол. % $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6 - 95$ мол. % AgInSe_2 .

Висновки. За результатами дослідження вперше побудовано діаграми стану систем $\text{AgInSe}_2 - \text{AgGaSe}_2$ та $\text{AgInSe}_2 - \text{Ag}_9\text{GaSe}_6$. В обох системах встановлено існування твердих розчинів, які являють собою нові напівпровідникові матеріали й можуть бути використані у напівпровідниковій техніці.

Література

1. Палатник Л. С. О тройных полупроводниковых халькогенилах типа $A^I B^III C^{VI}_2$ / Л. С. Палатник, Е. И. Рогачева // Изв. АН. СССР. Неорганические материалы. – 1966. – Т. 2, № 4. – С. 656–659.
2. Получения, область гомогенности и некоторые свойства AgInSe_2 / [М. Ю. Риган, В. И. Ткаченко, Н. П. Стасюк, Л. Т. Новикова]. – М. : Высокочистые вещества, 1991. – № 4. – С. 172–176.
3. Криховець О. В. Фазові рівноваги і кристалохімічні характеристики твердих розчинів та проміжних фаз у системах $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{B}^III_2\text{Se}_3-\text{C}^IV\text{Se}_2$ ($\text{B}^III - \text{Ga, In}$; $\text{C}^IV - \text{Ge, Sn}$) : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. – Луцьк, 2000. – С. 52–54.
4. Lottici P. X-Ray Diffraction Study of the System $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ / P. Lottici, G. Antonidi, C. Rozzetti // I. Phys. Chem. Sol. – 1989. – V. 50, № 9. – P. 967–973.

Статтю подано до редколегії
08.09.2010 р.