

УДК 546.56.682.18.23

М. В. Поторій – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету;

І. П. Приц – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету;

С. Ф. Мотря – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету;

П. М. Милян – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету;

В. В. Товт – науковий співробітник НДІ фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету

Взаємодія компонентів у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ та побудова діаграми фазових рівноваг

Роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії та НДІ фізики і хімії твердого тіла УНУ

Методами рентгенівського фазового та диференціального термічного аналізів досліджено систему $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ та побудовано її діаграму фазових рівноваг при 670 К. Вивчено фізико-хімічну взаємодію в системах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6-\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ та $\text{CuInSe}_2-\text{P}_2\text{Se}_4$ і побудовано відповідні діаграми стану. Встановлено, що $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ плавиться конгруентно при температурі 923 ± 5 К. Досліджено межі областей гомогенності для тетрарної $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ та тернарної $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ сполук. Запропоновано механізм утворення твердих розчинів. Методами ХТР та направленої кристалізації розплаву вирошено монокристали $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$.

Ключові слова: діаграми стану, квазібінарні перерізи, сполуки, монокристали.

Поторій М. В., Приц І. П., Мотря С. Ф., Милян П. М., Товт В. В. Взаимодействие компонентов в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ и построение диаграмм фазовых равновесий. Методами рентгеновского фазового и дифференциального термического анализов исследована система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ и построена ее диаграмма фазовых равновесий при 670 К. Изучается физико-химическое взаимодействие в системах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6-\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ и $\text{CuInSe}_2-\text{P}_2\text{Se}_4$, построены соответствующие диаграммы состояния. Установлено, что $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ плавится конгруентно при температуре 923 ± 5 К. Исследованы области гомогенности для тетрарного $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ и тернарного $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ соединений. Предложен механизм образования твердых растворов. Методами ХТР и направленной кристаллизации расплава выращены монокристаллы $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$.

Ключевые слова: диаграммы состояния, квазибинарные разрезы, соединения, монокристаллы.

Potoriy M. V., Prits I. P., Motrya S. F., Milyan P. M., Tovt V. V. The Interaction of Components in the System Quasiternary $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ and the Construction of Phase Equilibrium Diagrams. The $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ system have been established using X-ray diffraction and differential thermal analysis. The physical-chemical interaction in the $\text{CuInP}_2\text{Se}_6-\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ and $\text{CuInSe}_2-\text{P}_2\text{Se}_4$ systems was studied and proper T-x diagram was built at 670 K. Established that $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ congruently melting at 923 ± 5 K. The regions of homogeneity for tetrary $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ and ternary $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ compounds were determined. Mechanize proposed formation of solid solutions. Single crystals of $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ were grown by CVT and Bridgman methods.

Key words: phase diagrams, quasibinary cross-sections, compounds, single crystals.

Постановка наукової проблеми та її значення. Вивчення фазових рівноваг у системах та побудова діаграм стану окремих псевдобінарних перерізів дозволяють встановити метод синтезу та характер утворення окремих сполук, здійснити науково обґрунтований підхід до підбору технологічних умов вирощування їх монокристалів [1].

Наше дослідження присвячене вивченню фізико-хімічної взаємодії в квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$. Щоб виявити квазібінарні перерізи, у цій системі провели її експериментальну триангуляцію з врахуванням таких положень [1]:

- у потрійній системі з конгруентними проміжковими фазами квазібінарні перерізи повинні виходити із фігуративних точок усіх (подвійних, потрійних) проміжкових фаз і окремих компонентів;
- якщо в потрійній системі із конгруентними проміжковими фазами квазібінарні перерізи перетинаються, то в точці їх перетину знаходиться потрійна сполука, а якщо вона там відсутня, то один із перерізів є неквазібінарним;
- якщо проміжкова фаза знаходиться на одній зі сторін концентраційного трикутника, то із фігуративної точки кожної із фаз виходить по одному квазібінарному розрізу.

Можливі квазібінарні перерізи в системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ наведено на рисунку 1 та вказано сплави, які необхідно синтезувати в системі для побудови її діаграми фазових рівноваг (табл. 1).

Таблиця 1

Склади сплавів додатково синтезованих у системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ для побудови діаграми фазових рівноваг

№ з/п	Стехіометричний склад сплавів	Склад сплавів в мол. %		
		Cu_2Se	Cu_2Se	Cu_2Se
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

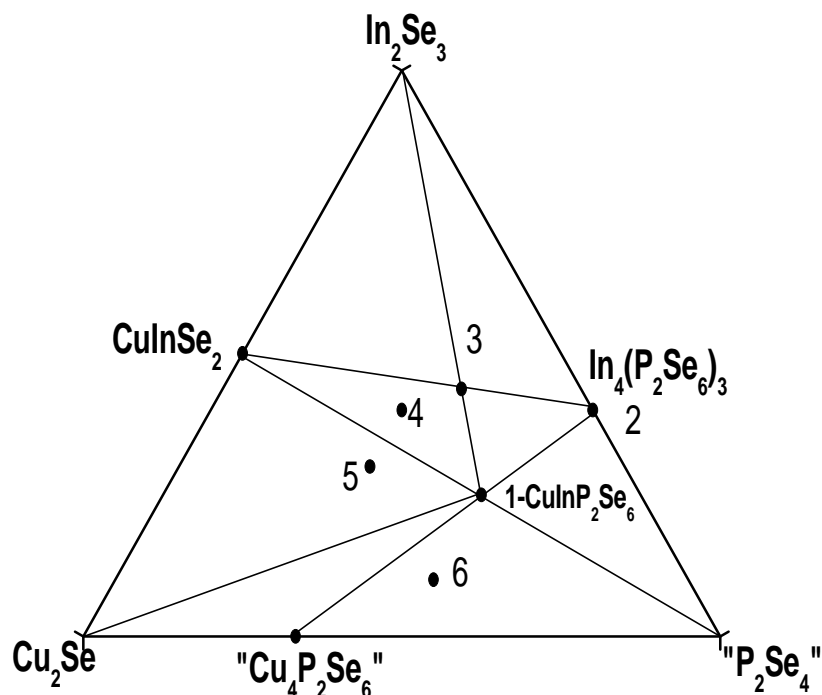
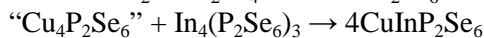
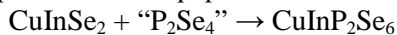


Рис. 1. Схема теоретичної триангуляції системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$

Сполука $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ лежить на перетині двох перерізів: $\text{CuInSe}_2-\text{P}_2\text{Se}_4$ та $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{Se}_6-\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$.



Оскільки в обох указаних системах одна з вихідних сполук є гіпотетичною (існування їх у відповідних системах не виявлено), то обидва перерізи є частково квазібінарними. Склад сплаву 3, що лежить на перетині можливих квазібінарних перерізів $\text{CuInSe}_2-\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ та $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, за

результатами рентгено-фазового аналізу містить фази In_2Se_3 та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, і тому квазібінарним є переріз $\text{In}_2\text{Se}_3\text{--CuInP}_2\text{Se}_6$. Склади сплавів 4, 5, 6 (табл. 1) виявились трьохфазними. Фазовий склад додатково синтезованих сплавів у системі $\text{Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3\text{--“P}_2\text{Se}_4\text{”}$ наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Фазовий склад сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3\text{--“P}_2\text{Se}_4\text{”}$

№ зразка	Склад сплавів, мол. %			Фазовий склад				
	Cu_2Se	In_2Se_3	“ P_2Se_4 ”	CuInSe_2	$\text{CuInP}_2\text{Se}_6$	$\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$	Cu_2Se	In_2Se_3
3	18,75	43,75	37,5	-	+	-	-	+
4	30	40	30	+	+	-	-	+
5	40	30	30	+	+	-	+	-
6	40	10	50	-	+	-	+	-

Отже, в цій роботі проведено вивчення фізико-хімічної взаємодії в частково квазібінарних перерізах $\text{CuInSe}_2\text{--“P}_2\text{Se}_4\text{”}$ та “ $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{Se}_6\text{”--In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ на ділянці утворення тетравної сполуки $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, а також побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3\text{--“P}_2\text{Se}_4\text{”}$ ($T = 670 \text{ K}$).

Матеріали та методи. Як вихідні компоненти під час дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{CuInSe}_2\text{--“P}_2\text{Se}_4\text{”}$ використано попередньо синтезовану тернарну сполуку CuInSe_2 та елементарні фосфор і селен.

Для проведення синтезу зважені на аналітичних терезах вихідні подрібнені до порошкоподібного стану компоненти поміщали у кварцові ампули, які вакуумували і клали до двохзонної горизонтальної печі. Під час синтезу температура в порожньому кінці ампули була на 20–30 градусів вищою, ніж у тому кінці, де знаходилися компоненти синтезу. Такий градієнт температури запобігає сублімації летких компонентів під час синтезу. Максимальна температура нагріву становила 920–950 K з витримкою протягом 3-х тижнів. Під час синтезу здійснювали також тривалі витримки при 450–500 K; 720–730 K. Охолодження шихти до 400 K проводили з швидкістю 100 градусів на добу, а далі – в режимі вимкненої печі.

Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження. У системі $\text{CuInSe}_2\text{--“P}_2\text{Se}_4\text{”}$ на ділянці утворення тетравної сполуки $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ було синтезовано 10 сплавів з інтервалом концентрацій 5–10 мол. %. Гомогенізуючий відпал здійснювали при 670 K протягом 14 діб. За результатами рентгенофазового аналізу синтезованих сплавів виявили утворення тетравної сполуки $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, яка кристалізується в тригональній сингонії, просторова група $R\bar{3}1c$ з параметрами елементарної комірки $a = 6,395(2)$; $c = 13,340(1) \text{ \AA}$.

За результатами диференціально-термічного аналізу (НТР-64, хромель-алюмелева термопара) сплавів системи $\text{CuInSe}_2\text{--“P}_2\text{Se}_4\text{”}$ побудовано діаграму стану на ділянці утворення тетравної сполуки $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (рис. 2).

Сполука $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ плавиться конгруентно при температурі $923 \pm 5 \text{ K}$. Пологий характер лінії ліквідуса вказує на значну дисоціацію сполуки під час плавлення. Евтектична горизонталь з боку CuInSe_2 відповідає температурі $885 \pm 5 \text{ K}$, а склад евтектики – $\sim 8 \text{ мол. \% CuInSe}_2$. На рисунку 2 показано, що сполука $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ при евтектичній температурі має область гомогенності, яка становить $\sim 18 \text{ мол. \% CuInSe}_2$.

Крім вказаного перерізу в системі $\text{Cu}_2\text{Se--In}_2\text{Se}_3\text{--“P}_2\text{Se}_4\text{”}$, проведено дослідження фізико-хімічної взаємодії системи $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{--In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ як одного із квазібінарних перерізів.

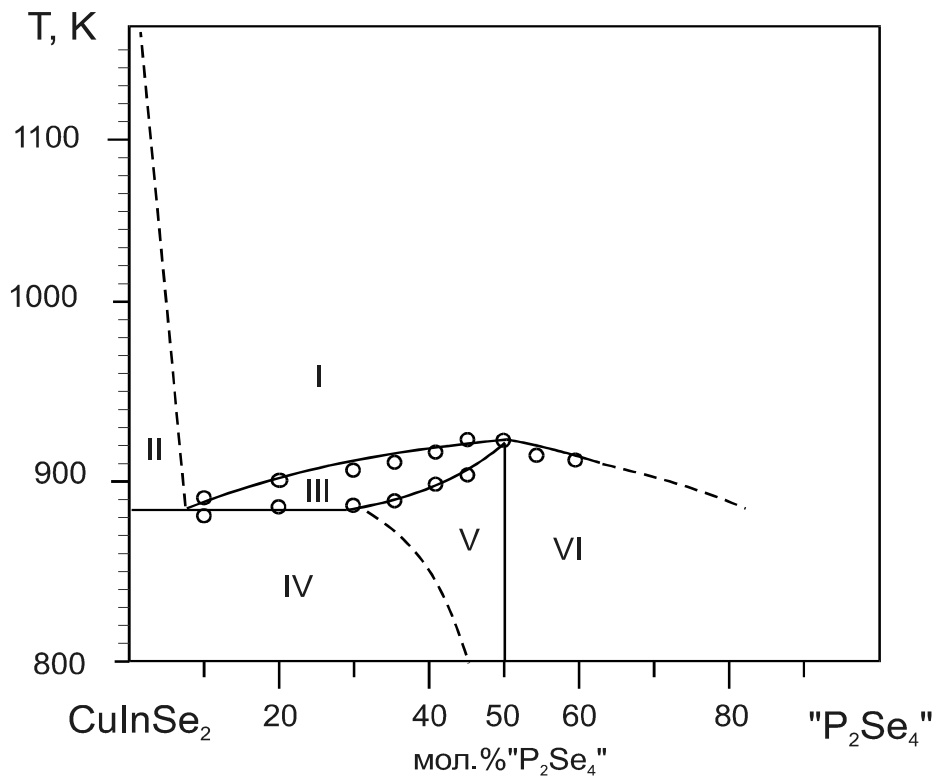
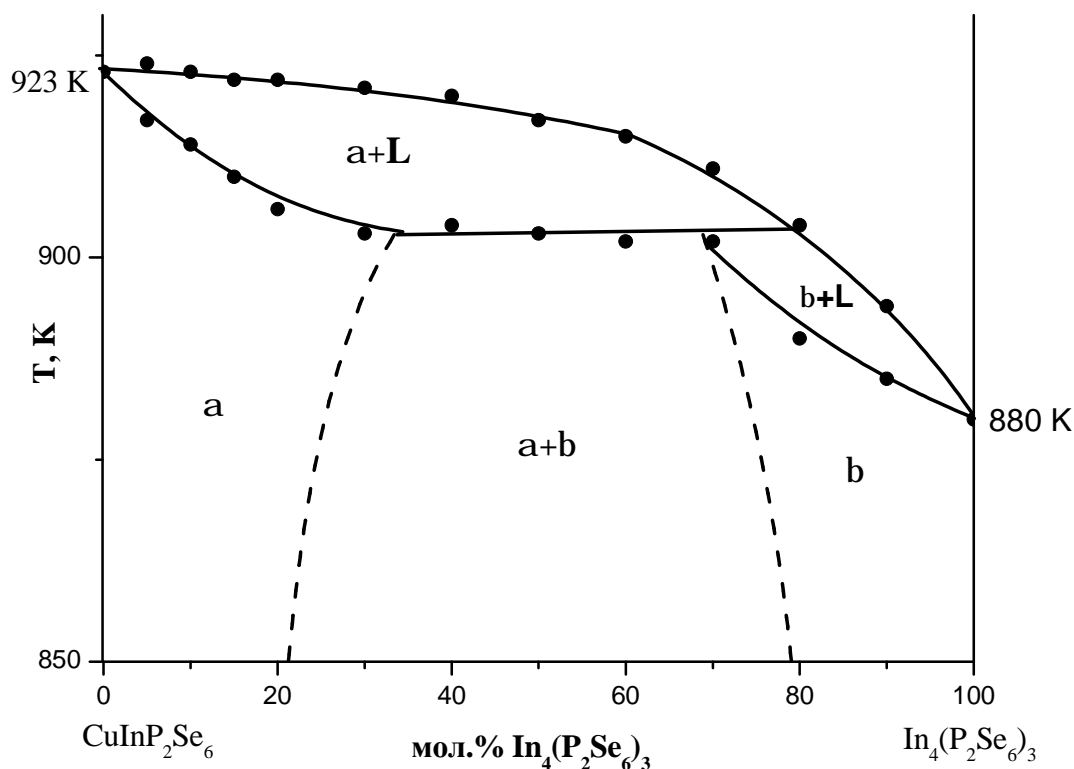


Рис. 2. Діаграма стану системи CuInSe_2 –“ P_2Se_4 ” на ділянці існування тетравної сполуки $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$:
 I – L; II – L + CuInSe_2 ; III – L + α ; IV – CuInSe_2 + α ; V – α ; VI – α + P_xSe_y

Одержання сплавів цієї системи проводили аналогічно до попередньої. Одержані зразки досліджували методами рентгенофазового та диференціально-термічного аналізів.

За результатами диференціально-термічного аналізу побудовано діаграму стану системи $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ – $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ (рис. 3).

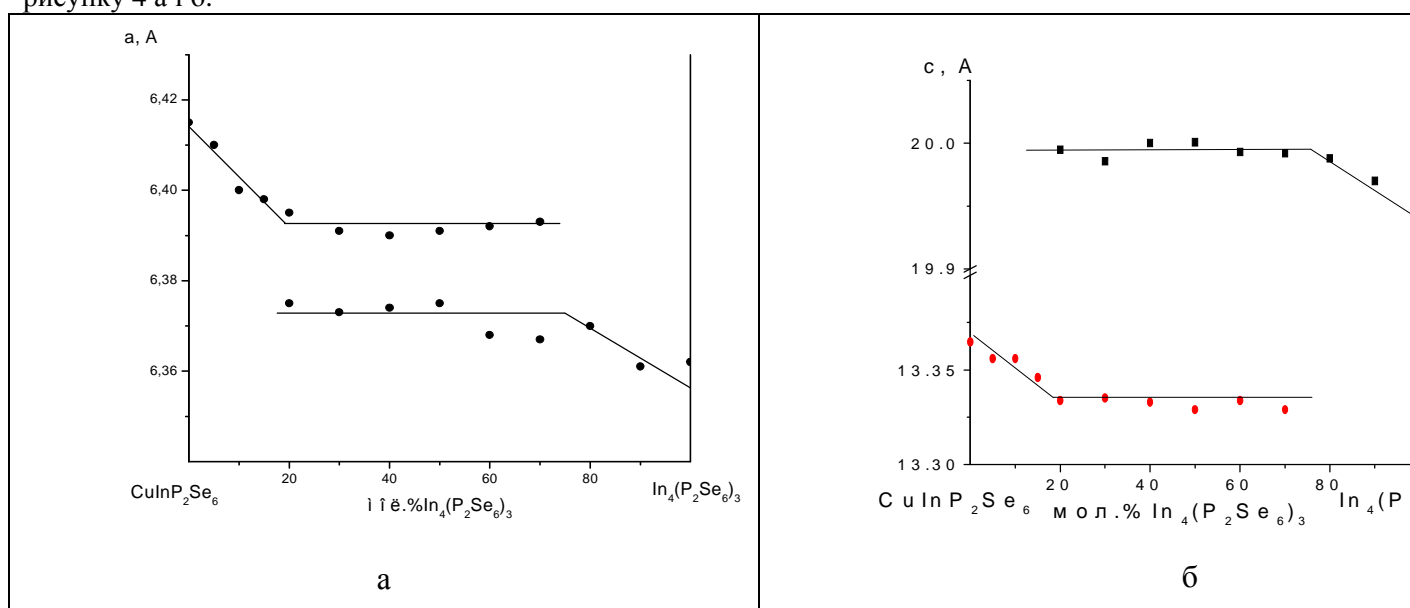
У системі спостерігаємо обмежену взаємну розчинність вихідних тернарних сполук. При температурі 903 ± 5 К $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ розчиняє близько 30 мол. % $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ (α -твердий розчин); $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ за цих же умовах розчиняє ~ 28 мол. % $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (β -твердий розчин).

Рис. 3. Діаграма стану системи $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$

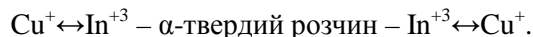
Зі зниженням температури взаємна розчинність сполук зменшується і при температурі гомогенізуючого відпалу 670 ± 5 К становить 20 мол. % (α -твердий розчин) та 22 мол. % (β -твердий розчин) відповідно.

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 ($\alpha + \beta \leftrightarrow L$).

Зміну параметрів елементарних комірок сплавів системи $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$, наведено на рисунку 4 а і б.

Рис. 4. Зміна параметрів елементарних комірок для сплавів системи $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$: а) зміна параметру а; б) зміна параметру с

Протяжність α і β -твердих розчинів в системі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6 - \text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ становить 22 мол. % і 12 мол. % відповідно. За механізмом утворення обидва типи твердих розчинів належать до твердих розчинів заміщення:



Якщо прийняти, що граничний склад α і β -твердих розчинів відповідає 20 мол. % $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ і 20 мол. % $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, то можемо записати схему таких заміщень:

α -твердий розчин: $\text{CuInP}_2\text{Se}_6 + 0,2\text{In}_{1,33}\text{P}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{CuIn}_{1,266}\text{P}_{2,4}\text{Se}_{7,2} \rightarrow \text{Cu}_{0,833}\text{In}_{1,055}\text{P}_2\text{Se}_6$ (0,167 ат. Cu^+ заміщують 0,055 ат. In^{+3});

β -твердий розчин: $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3 + 0,2\text{CuInP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{In}_{1,33}\text{P}_2\text{Se}_6 + \text{Cu}_{0,2}\text{In}_{0,2}\text{P}_{0,4}\text{Se}_{1,2} \rightarrow \text{Cu}_{0,2}\text{In}_{1,53}\text{P}_{2,4}\text{Se}_{7,2} \rightarrow \text{Cu}_{0,167}\text{In}_{1,277}\text{P}_2\text{Se}_6$ (0,0525 ат. In^{+3} заміщують 0,167 ат. Cu^+).

Скориставшись результатами досліджень квазібінарних перерізів $\text{CuInSe}_2 - \text{P}_2\text{Se}_4$ та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6 - \text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$, а також фазовим складом додатково синтезованих потрійних сплавів, побудовано ізотермічний переріз (670 К) квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{P}_2\text{Se}_4$ (рис. 5).

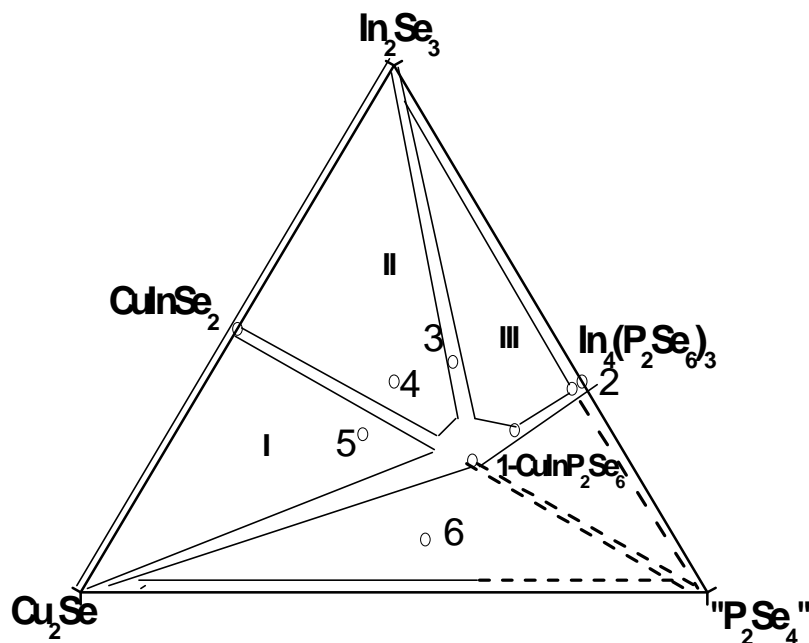


Рис. 5. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{P}_2\text{Se}_4$ при 670 К.

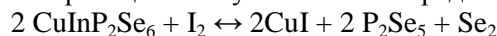
У дослідженій квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{P}_2\text{Se}_4$ при 670 К утворюється одна тетрарна сполука $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, яка перебуває у фазових рівновагах з Cu_2Se , CuInSe_2 , In_2Se_3 та $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$. При цій температурі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ має область гомогенності, яка становить 22 мол. % в напрямку $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ і 20 мол. % в напрямку CuInSe_2 . Тернарна сполука $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ розчиняє при температурі відпаду близько 22 мол. % $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$.

Тетрарна сполука $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ має сегнетоелектричні властивості (фазовий перехід 235 К з просторової групи $\text{C2/c} \rightarrow \text{Cc}$) [2], тому певний інтерес викликає розробка технологічних умов вирощування її монокристалів.

Монокристали $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ вирощували і методом хімічних транспортних реакцій (ХТР), і методом направленої кристалізації з розплаву.

Вирощування монокристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ методом ХТР проводили в кварцових ампулах діаметром 20–24 мм, довжиною 140–160 мм. Як транспортувальний реагент використовували йод або CuI з концентрацією 4–6 мг/см^3 вільного об'єму ампули.

Транспорт при рості монокристалів направлений від гарячої до холодної зони, що вказує на екзотермічний характер транспортної реакції. Схему ХТР можна представити у вигляді рівняння:



При вирощуванні монокристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ температура зони випаровування складала 850–890 К, зони кристалізації – 830–850 К, температурний градієнт становив 20–40 К. У результаті одержано тонкі пластини чорного кольору розмірами $10 \times 6 \times 0,1 \text{ мм}^3$.



Рис. 6. Монокристал $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, одержаний направленою кристалізацією розплаву

Вирощування монокристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ методом направленої кристалізації проводили з розплаву стехіометричного складу в попередньо проградуєваних двохзонних печах. Оптимальними технологічними умовами для одержання якісних монокристалічних буль $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ є такі: температура зони розплаву 1000 К, температура зони відпалу 820 К, градієнт температури в зоні росту $\Delta T = 3,5$ К/мм, швидкість росту 1,5 мм/добу. В результаті одержано монокристалічні зразки діаметром 14 мм і довжиною 20–25 мм. Загальний вигляд монокристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, отриманих направленою кристалізацією розплаву, представлений на рисунку 6.

Література

1. Барчій І. Є. Гетерогенні рівноваги / І. Є. Барчій, Є. Ю. Переш, В. М. Різак, В. О. Худолій. – Ужгород : Закарпаття, 2003. – 203 с.
1. Bourdon X. Copper sublattice ordering in layered CuMP_2Se_6 (M-In, Cr) / X. Bourdon, V. Maisonneuve, V. B. Cajipe, C. Payen, J. E. Fischer // J. Alloys Compounds. – 1999. – Vol. 283. – P. 122–127.

Статтю подано до редколегії
06.10.2010 р.