

В. Р. Козер – 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;

О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{ZnSe}$

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

Система $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{ZnSe}$ досліджувалася методами РФА та ДТА аналізу. Для даної системи характерна складна взаємодія фаз із утворенням твердих розчинів значної протяжності. Для системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{ZnSe}$ характерне утворення твердого розчину значної протяжності на основі Ga_2Se_3 .

Ключові слова: фазова діаграма, диференційний термічний аналіз, тернарна сполука, рентгенофазовий аналіз.

Козер В. Р., Алексеюк І. Д., Парасюк О. В. Фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{ZnSe}$. Система $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{ZnSe}$ изучалась методами РФА и ДТА анализа. Данная система характеризуется сложным взаимодействием фаз с образованием твердых растворов значительной протяженности на основе Ga_2Se_3 .

Ключевые слова: Фазовая диграма, дифференциальный термический анализ, тернарное соединение, рентгенофазовый анализ.

Kozer V. R., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. The Phase Equilibria in the Quasiternary System $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{ZnSe}$. The system $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{ZnSe}$ was probed the methods of RFA and DTA of analysis. For this system the characteristic difficult co-operating of phases is with formation of hard solutions of considerable slowness. For the system $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3-\text{ZnSe}$ characteristic formation of hard solution of considerable slowness is on the basis of Ga_2Se_3 .

Key words: phase diagram, differential thermal analysis, ternary compound, X-ray phase analysis.

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

Перерізи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{ZnSe}$ та $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ належать до евтектичного типу. Координати евтектичної точки системи $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{ZnSe}$ складають 82,5 мол. % ZnSe та 1123 К. У системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ встановлено існування двох сполук AgGaSe_2 і Ag_9GaSe_6 , які плавляться конгруентно при 1124 К і 1031 К відповідно. Температури евтектичних горизонталей складають 1001 К, 1024 К і 1105 К відповідно. AgGaSe_2 кристалізуються у тетрагональній структурі типу халькопіриту (СТ CuFeS_2 , ПГ $I \bar{4}2d$) з параметрами елементарної ґратки: $a = 0,5992$ нм, $c = 1,08862$ нм [1] та має конгруентний тип плавлення при 1124 К. Ag_9GaSe_6 має дві поліморфні модифікації – НТ- Ag_9GaSe_6 (ПГ $F \bar{4}3m$) [2], ВТ- Ag_9GaSe_6 (ПГ $P2_13$) [3]. Ag_9GaSe_6 має конгруентний тип плавлення 1032 К, ФП – 281 К.

Переріз $\text{ZnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ – перитектичного типу із утворенням єдиної проміжної фази – ZnGa_2Se_4 . Тернарна сполука ZnGa_2Se_4 утворюється в системі $\text{ZnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ згідно з перитектичним процесом $L+\text{ZnSe} \leftrightarrow \text{ZnGa}_2\text{Se}_4$ при 1405 К і добре описується в структурі з ПГ $I \bar{4}2m$ з параметрами елементарної ґратки: $a = 0,5532$ нм, $c = 1,0914$ нм [4].

Переріз $\text{AgGaSe}_2-\text{ZnSe}$ (рис. 1) вивчався авторами [5]. Цей переріз є квазібінарним, евтектичного типу з координатами евтектичної точки: 7 мол. % ZnSe та 1117 К. Визначена розчинність AgGaSe_2 та ZnSe при 870 К. На даному перерізі встановлено існування тетратної сполуки складу $\text{AgZn}_2\text{GaSe}_4$ з незначною областю гомогеності. $\text{AgZn}_2\text{GaSe}_4$ утворюється за твердофазною реакцією при 1050 К: тв. розч. $\text{ZnSe} \rightarrow \text{AgZn}_2\text{GaSe}_4$, та існує в обмеженому температурному інтервалі. При температурі нижче 969 К $\text{AgZn}_2\text{GaSe}_4$ зазнає розкладу на AgGaSe_2 та ZnSe . Кристалічну структуру $\text{AgZn}_2\text{GaSe}_4$ не вивчали.

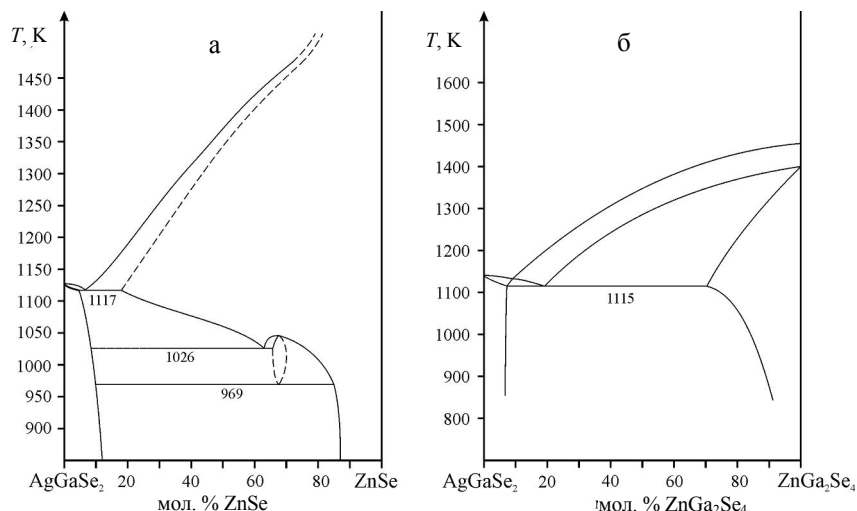


Рис. 1. Переріз $AgGaSe_2-ZnSe$ (а) та $AgGaSe_2-ZnGa_2Se_4$ (б) квазіпотрійної системи $Ag_2Se-ZnSe-Ga_2Se_3$

Переріз $AgGaSe_2-ZnGa_2Se_4$ (рис. 1) досліджувався в роботі [6]. Переріз є неквазібінарним вище 1115 К, що зумовлено інконгруентним типом плавлення $ZnGa_2Se_4$.

На даному перерізі відсутні нові тетраїрні фази. Ліквідус перерізу складається з двох ліній первинної кристалізації α -твердих розчинів на основі $AgGaSe_2$ та $ZnSe$. Нижче ліній ліквідусу, окрім полів первинної кристалізації, міститься трифазне поле сумісного існування $L+\alpha+ZnSe$. Кристалізація всіх сплавів завершується при 1115 К, нижче якої вся система перебуває в твердому стані. Для $AgGaSe_2$ та $ZnGa_2Se_4$ характерна незначна розчинність; 8 мол. % для $AgGaSe_2$ та 10 мол. % для $ZnGa_2Se_4$.

Матеріали і методи. Фазові рівноваги в системі $Ag_2Se-ZnSe-Ga_2Se_3$ досліджувалися при температурі відпалу 870 К. Компонування шихти проводили із високочистих металів та відповідного халькогену. Синтез проводили однотемпературним методом у вакуумованих кварцових контейнерах у печі шахтного типу. Максимальна температура нагріву печі становила 1473 К (1200 °С), витримка 5 год. Відпал здійснювали при 870 К упродовж 250 год із подальшим гартуванням у холодній воді. Рентгенодифракційні спектри відбиттів одержували на приладі ДРОН 4-13 з Ni-фільтром у режимі покрокового сканування із використанням CuK_{α} -випромінювання ($10 \leq 2\theta \leq 100$). Обрахунок дифрактограм здійснювали із застосуванням комплексу програм CSD [7], фазовий аналіз – програми Powder Cell 2.3. Термічний аналіз проводилися на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey, контроль температури здійснювали платина-платинородієвою термопарою (Pt/PtRh).

$AgZn_2GaSe_4$ отримували шляхом нагрівання чистих елементів у вакуумованому кварцовому контейнері до 1473 К. Гомогенізуючий відпал здійснювали при 1023 К (750 °С) протягом 250 год із подальшим гартуванням у холодній воді. Ренгенівський відбиток отримували відразу після гартування.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження

Переріз $1/10Ag_9GaSe_6-ZnSe$

Рентгенофазове дослідження перерізу $1/10Ag_9GaSe_6-ZnSe$ здійснювали на 15 зразках при температурі відпалу 870 К. Цей переріз характеризується незначною розчинністю на основі вихідних компонентів. За даними ДТА побудовано діаграма стану системи $1/10Ag_9GaSe_6-ZnSe$. Переріз належить до V типу за Розебомом, евтектичного типу, з координатою евтектики ~ 5 мол. % $ZnSe$ і 1025 К (рис 2).

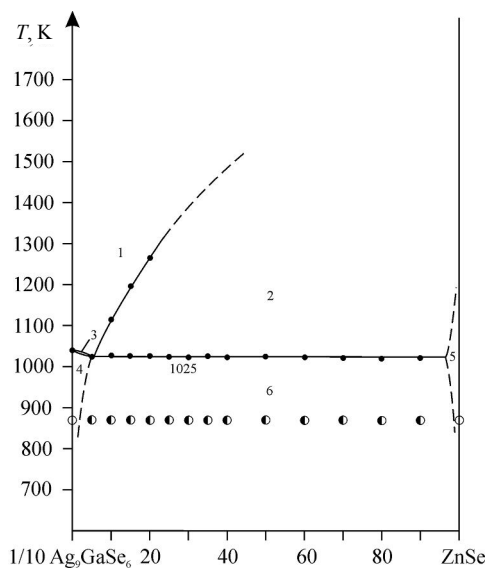


Рис. 2. Діаграма стану системи $1/10Ag_9GaSe_6-ZnSe$: 1 – L; 2 – L + ZnSe; 3 – L + Ag_9GaSe_6 ; 4 – Ag_9GaSe_6 ; 5 – ZnSe; 6 – $Ag_9GaSe_6 + ZnSe$

Ізотермічний переріз системи $Ag_2Se-ZnSe-Ga_2Se_3$ при 870 K

Значна протяжність твердих розчинів зумовила складну взаємодію одно-, дво- та трифазних полів у цій системі (рис. 3).

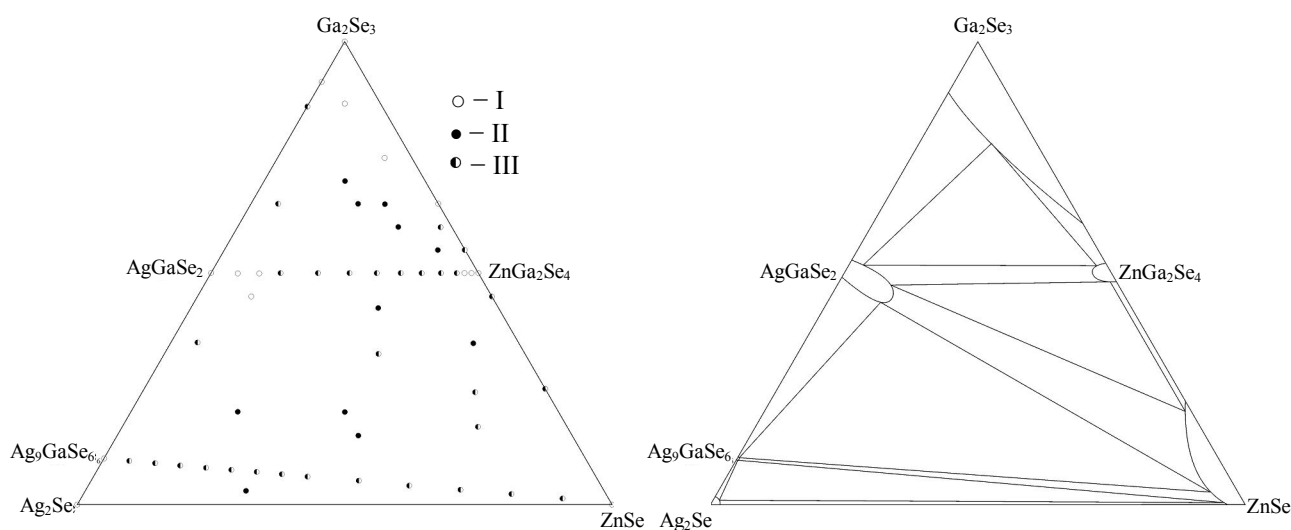


Рис 3. Ізотермічний переріз квазіотрійної системи $Ag_2Se-ZnSe-Ga_2Se_3$ при 870 K

Переріз $Ag_2Se-ZnSe-Ga_2Se_3$ при 870 K містить 6 однофазних, 9 двофазних та 4 трифазних області, які розділені трьома квазібінарними перерізами $AgGaSe_2-ZnGa_2Se_4$, $AgGaSe_2-ZnSe$ та Ag_9GaSe_6-ZnSe . При 870 K тетраарних сполук не існує. Даний переріз характеризується утворенням протяжного твердого розчину Ga_2Se_3 , що зумовлено значною розчинністю Ga_2Se_3 уздовж перерізів $Ag_2Se-Ga_2Se_3$ та $ZnSe-Ga_2Se_3$. Значною протяжністю характеризується також твердий розчин на основі $AgGaSe_2$, який локалізований уздовж перерізу $AgGaSe_2-ZnSe$ та має розчинність до 22 мол. % ZnSe.

Кристалічна структура $AgZn_2GaSe_4$

Кристалічна структура $AgZn_2GaSe_4$ досліджувалася методом порошку. Уточнення структури проводили методом Рітвельда – шляхом наближення експериментальних даних до теоретичної моделі. За основу було взято модель розрахунку $CuFe_2InSe_4$ [8]. $AgZn_2GaSe_4$ розглянули у ПГ $I\bar{4}2m$ (табл. 1). Кристалографічні позиції були заселені повністю. Спроба розрахувати $AgZn_2GaSe_4$ як похідну твердого розчину з кубічною ґраткою (ПГ $F43m$) дали значно гірші результати.

Таблиця 1

Координати атомів та ізотропні температурні параметри $\text{AgZn}_2\text{GaSe}_4$

Атом	ПСТ	x	y	z	B (ізо/ек)
Ag	$2a$	0	0	0	1,1(3)
Ga	$2b$	0	0	0,5	1,2(4)
Zn	$4a$	0	0,5	0,25	1,3(3)
Se	$8a$	0,2558	0,2558	0,1277	1,5(2)

Отримали задовільні результати. Експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограму $\text{AgZn}_2\text{GaSe}_4$ подано на рис. 4.

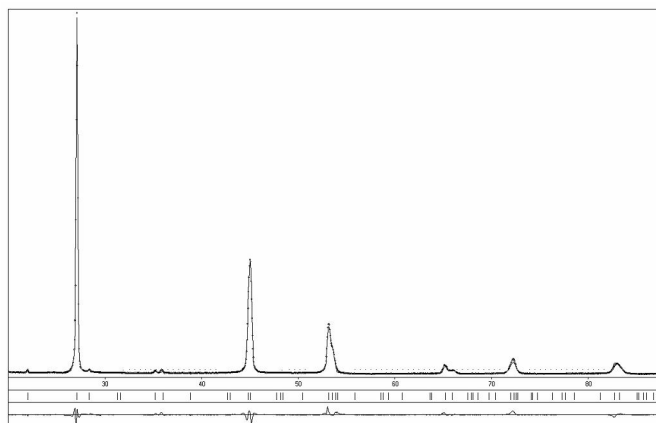


Рис. 4. Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограма $\text{AgZn}_2\text{GaSe}_4$

Таблиця 2

Основні кристалографічні параметри $\text{AgZn}_2\text{GaSe}_4$

Молекулярна формула	$\text{AgZn}_2\text{GaSe}_4$
Молекулярна маса (г/моль)	624,21
Просторова група	$I \bar{4}2m$ (no. 121)
a (Å)	5,7243(3)
c (Å)	11,337(1)
V (Å ³)	371,48(8)
Кількість атомів у комірці	16
Випромінювання	Cu (0,154178 нм)
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Метод обрахунку	Повнопрофільний
R_1	5,44
R_p	9,94

Міжатомні віддалі співмірні з іонними радіусами для тетрадричної координації (табл. 3).

Таблиця 3

Міжатомні віддалі (δ) та координаційні числа (КЧ) атомів у структурі $\text{AgZn}_2\text{GaSe}_4$ (ПГ $I \bar{4}2m$)

Атоми		δ , Å	КЧ
Ag	-4Se	2,527(5)	4
Ga	-4Se	2,450(5)	4
Zn	-4Se	2,454(5)	4
Se	-1Ag	2,527(5)	4
	-1Ga	2,450(5)	
	-2Zn	2,454(5)	

Література

1. Сложные халькогениды в системах $A^{II}-B^{III}-C^{VI}$ / В. Б. Лазарев, З. З. Киш, Е. Ю. Переш, Е. Е. Семрад; Под ред. В. Б. Лазарева.– М.: Металлургия, 1993.– 140 с.
2. Deloume J.-P., Faure R., Loiseleur H. Structure Cristalline de la Phase $Ag_9GaSe_6 \beta$ // Acta Cryst.– 1978.– Vol. 34.– P. 3189–3193.
3. Deloume J.-P., Faure R. Un nouveau materiau Ag_9GaSe_6 : Etude structureale de la phase α // J. Solid. Stat. Chem.– 1981.– Vol. 36.– P. 112–117.
4. Morocoima M., Quintero M., Guerrero E. et al. Temperature variation of lattice parameters and thermal expansion coefficients of the compound $ZnGa_2Se_4$ // J. Phys. Chem. Sol.– 1997.– Vol. 58.– P. 503–507.
5. Галка В. О. Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах $A^I_2X-B^{II}X-C^{III}_2X_3$ (A^I – Cu, Ag; B^{II} – Zn, Cd, Hg; C^{III} – Ga, In; X – S, Se, Te): Автореф. дис. ... канд. хім. наук / Львів. нац. ун-т. ім. І. Франка.–Л., 2001.– 20 с
6. Козер В. Р., Олексеюк І. Д., Сачанюк В. П., Парасюк О. В. Переріз $AgGaSe_2-ZnGa_2Se_4$ квазіпотрійної системи $Ag_2Se-ZnSe-Ga_2Se_3$ // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки.– 2007.– № 15.– С. 3.
7. Akselrud L. G., Zavalij P. Yu., Grin' Yu. N., Pecharsky V. K., Baumgartner B., Wolfel E. CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Materials Science Forum.– 1993.– Vol. 133.– P. 335.
8. Delgado G. E., Mora A. J., Grima-Gallardo P., Quintero M. Crystal structure of $CuFe_2InSe_4$ from X-ray powder diffraction // J. Alloys Comp.– 2007.– Vol. 144.– P. 4.

Статтю подано до редколегії
30.09.2009 р.