

УДК 546:544.344

І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Е. М. Кадикало – старший викладач кафедри органічної та біоорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Л. П. Марушко – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри органічної та біоорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. Ф. Змій – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. Є. Жбанков – інженер I категорії кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Фазові рівноваги у системі $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$

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

Методами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів досліджено фазові рівноваги у системі $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ та побудовано діаграму стану цієї системи. Підтверджено наявність у системі тернарних сполук CuIn_5Te_8 та CuInTe_2 , високотемпературна модифікація останньої утворює твердий розчин з $\text{VTM}-\text{In}_2\text{Te}_3$.

Ключові слова: фазові рівноваги, твердий розчин, тернарна сполука, диференційно-термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз.

Олексюк І. Д., Кадикало Е. М., Марушко Л. П., Змій О. Ф., Парасюк О. В., Жбанков А. Е. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$. Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа изучено фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ и построено диаграмму состояния этой системы. Подтверждено существование в системе тернарных соединений CuIn_5Te_8 и CuInTe_2 , высокотемпературная модификация последнего образует твердый раствор с $\text{VTM}-\text{In}_2\text{Te}_3$.

Ключевые слова: фазовые равновесия, твердый раствор, тернарное соединение, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ.

Olexseyuk I. D., Kadykalo E. M., Marushko L. P., Zmiy O. F., Parasyuk O. V., Zhbankov O. Ye. Phase Equilibria of the $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ System. Phase equilibria and the phase diagram of the $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ system were investigated using differential thermal analysis and X-ray diffraction methods. The existence of the ternary compounds CuIn_5Te_8 and CuInTe_2 was confirmed in the system. The high-temperature modification of CuInTe_2 forms a continuous solid solution series with $\text{HT}-\text{In}_2\text{Te}_3$.

Key words: phase equilibria, solid solution, ternary compound, differential thermal analysis, X-ray phase analysis.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ досліджувалася у роботі [1], згідно з якою в інтервалі концентрацій 0–50 мол. % In_2Te_3 вона є евтектичного типу. Фазовий склад і структуру сплавів перерізу $\text{CuInTe}_2-\text{In}_2\text{Te}_3$ було досліджено у роботі [2]. За даними [1, 2] у системі в твердому стані утворюються дві тернарні фази з міжкатіонним (структура халькопіриту) і катіон-вакансійним (структура тіогалату) упорядкуванням. Стехіометричному складові CuInTe_2 , який у твердому стані розміщений поза областю гомогенності даної фази, на кривих ліквідусу і солідусу відповідає дуже пологий максимум при 1062 К. Оптимальним складом катіон-вакансійного упорядкування є склад 83,3 мол. % In_2Te_3 , що відповідає стехіометричній формулі CuIn_5Te_8 . Високотемпературна модифікація CuInTe_2 кристалізується у решітці сфалериту. На думку авторів [2], стехіометричний склад CuInTe_2 можна розглядати як сполуку, що утворюється у твердому стані при переході до

упорядкованого розподілу катіонів (структура халькопіриту). Упорядкування здійснюється при 945 К як фазовий перехід 1-го роду. Незначна кривизна ліквідусу й солідусу біля дистектичної точки свідчить про дисоціацію CuInTe_2 у рідкому і твердому станах.

У роботі [3] встановлено області гомогенності сполук CuInTe_2 та CuIn_5Te_8 у системі Cu_2Te – In_2Te_3 : при 673 К для CuInTe_2 – у межах 41–49 мол. % Cu_2Te , а для CuIn_5Te_8 – в інтервалі 14–27 мол. % Cu_2Te . Згідно з одержаними результатами, область гомогенності CuInTe_2 при 673 К не включає стехіометричного складу.

У роботах [2, 4, 5] підтверджено конгруентний характер плавлення CuInTe_2 . Ця сполука плавиться при 1062 К [4] та має фазовий перехід при 936–945 К [5]. Кристалічна структура CuInTe_2 вивчалась у роботах [6–8]. Низькотемпературна модифікація (НТМ) CuInTe_2 кристалізується у структурі халькопіриту (ПГ $I\bar{4}2d$) з параметрами елементарної комірки: $a = 0,61944$ нм, $c = 1,24157$ нм [6], або $a = 0,61838$ нм, $c = 1,23713$ нм [7]. Високотемпературна модифікація (ВТМ) CuInTe_2 кристалізується у кубічній сингонії (СТ ZnS – ПГ $F\bar{4}3m$) з параметрами елементарної комірки: $a = 0,6160$ нм [8].

Кристалічна структура сполуки CuIn_5Te_8 вивчалась в роботах [3; 9]. Згідно з [9] структура є похідною від структури халькопіриту й належить до однієї із просторових груп $I\bar{4}$ або $I\bar{4}2d$. У роботі [3] кристалічна структура сполуки CuIn_5Te_8 була визначена методом рентгеноструктурного порошкового аналізу в моделі катіон-вакансійного розупорядкованого тіогалату кадмію (ПГ $I\bar{4}$, $a = 0,61534(2)$ нм, $c = 1,23164(8)$ нм).

In_2Te_3 має дві поліморфні модифікації: НТМ– In_2Te_3 (до 903 К, надструктура на основі сфалериту, ПГ $F\bar{4}3m$, $a = 1,8489$ нм) [10]; ВТМ– In_2Te_3 (903–938 К, СТ ZnS (без впорядкування) – ПГ $F\bar{4}3m$, $a = 0,6163$ нм) [11].

Cu_2Te вище 673 К існує у двох поліморфних модифікаціях: НТМ– Cu_2Te (до 790 К, ПГ $P6/mmm$, $a = 0,4246$ нм, $c = 0,7289$ нм) [12]; ВТМ– Cu_2Te (848–1398 К, КГЦ, $a = 0,610$ нм) [11]. In_2Te_3 та Cu_2Te мають конгруентний тип плавлення.

У літературі [13–15] наводяться дані про наявність у системі Cu_2Te – In_2Te_3 ряду тернарних сполук складу CuIn_3Te_5 , $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$, $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Te}_9$. Проте відомості про властивості цих сполук суперечливі та неузгоджені.

Матеріали й методи. Для дослідження системи Cu_2Te – In_2Te_3 було виготовлено 42 сплави. Компонування шихти проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. %, використовуючи аналітичні терези ВЛР-200. Синтез проводили однократним методом у вакуумованих кварцових контейнерах в печі шахтного типу. Максимальна температура синтезу для зразків до 10 мол. % In_2Te_3 становила 1350 К, для всіх інших – 1273 К. При максимальній температурі зразки витримували 3 год. Охолодження проводили зі швидкістю 10–20 К/год до 670 К, при якій здійснювали відпал сплавів упродовж 300 год із подальшим гартуванням у холодній воді. В результаті отримували компактні полікристалічні сплави, придатні для дослідження фізико-хімічних властивостей.

Дослідження отриманих сплавів здійснювали методами диференційно-термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів. ДТА проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey, контроль температури здійснювали платина-платинородієвою термпарою (Pt/PtRh). РФА зразків проводили методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН 4-13 із використанням CuK_α -випромінювання ($10 \leq 2\theta \leq 90$). Обрахунок параметрів елементарних комірок виконаний з використанням пакету програм PDWin-2.0.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Ми побудували діаграму стану системи Cu_2Te – In_2Te_3 (рис. 1). Обидва компоненти системи вище температури відпалу існують у двох поліморфних модифікаціях: НТМ– Cu_2Te (α -фаза) з гексагональною структурою [12], її високотемпературна модифікація (ВТМ) (β -фаза) має кубічну структуру [11] (температура поліморфного перетворення становить 790 К); НТМ– In_2Te_3 (γ -фаза) має надструктуру на основі сфалериту [10], а ВТМ– In_2Te_3 (δ -фаза) – структуру сфалериту без упорядкування вакансій [11] (температура поліморфного перетворення становить 903 К).

У системі має місце утворення двох сполук складу CuInTe_2 та CuIn_5Te_8 .

Сполука CuInTe_2 існує у двох поліморфних модифікаціях: НТМ (ζ -фаза) зі структурою халькопіриту, ПГ $I\bar{4}2d$ [7], ВТМ (δ -фаза) з кубічною структурою, ПГ $F\bar{4}3m$ [8]. Поліморфне перетворення відбувається при 941 К. Сполука плавиться конгруентно при 1061 К. Стехіометричний склад CuInTe_2 при температурі відпалу міститься поза областю гомогенності ζ -фази. Між ВТМ- CuInTe_2 та ВТМ- In_2Te_3 існує неперервний ряд твердих розчинів зі структурою сфалериту (δ -фаза). При температурі відпалу область гомогенності на основі CuInTe_2 становить 51–59 мол. % In_2Te_3 .

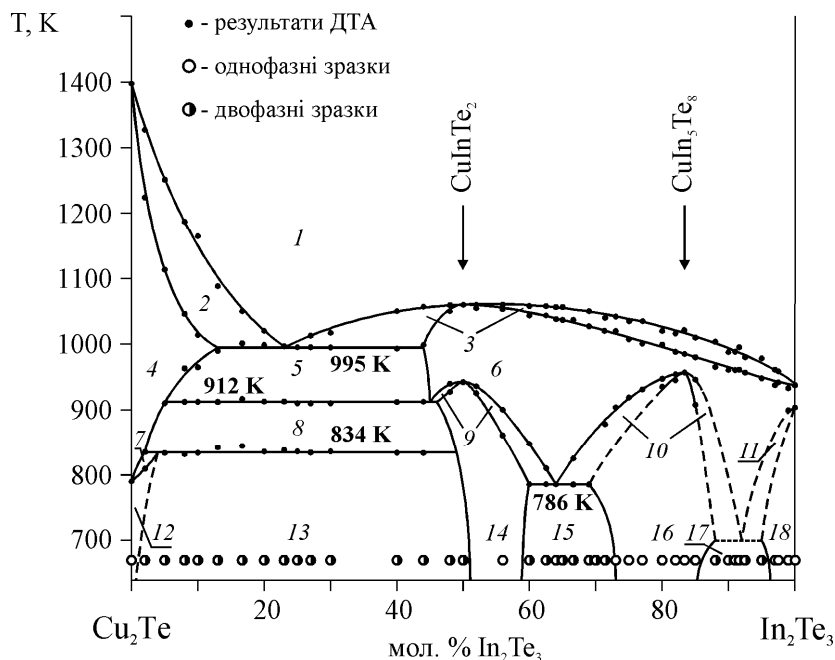


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$: 1 – L; 2 – L+ β ; 3 – L+ δ ; 4 – β ; 5 – β + δ ; 6 – δ ; 7 – α + β ; 8 – β + ζ ; 9 – δ + ζ ; 10 – δ + η ; 11 – δ + γ ; 12 – α ; 13 – α + ζ ; 14 – ζ ; 15 – ζ + η ; 16 – η ; 17 – η + γ ; 18 – γ

Сполука CuIn_5Te_8 при температурі відпалу наявна у структурі розупорядкованого тіогалату кадмію і має область гомогенності 73–86 мол. % In_2Te_3 (η -фаза). При підвищенні температури в результаті катіон-вакансійного розупорядкування відбувається перехід η -фази в δ -фазу.

У концентраційному інтервалі 0–50 мол. % In_2Te_3 діаграма є евтектичного типу. Нонваріантний евтектичний процес $L\Delta\beta+\delta$ відбувається у системі при 995 К (координати евтектичної точки 23 мол. % In_2Te_3 і 995 К). Нонваріантний евтектоїдний процес $\delta\Delta\beta+\zeta$ та нонваріантний перитектоїдний процес $\beta+\zeta\Delta\alpha$ відбуваються у системі при 912 К та 834 К відповідно. δ -твердий розчин зазнає також евтектоїдних розпадів у концентраційному інтервалі 50–100 мол. % In_2Te_3 : $\delta\Delta\zeta+\eta$ при 786 К та $\delta\Delta\eta+\gamma$ при 700 К.

За зміною параметрів елементарних комірок зразків системи (рис. 2) визначили, що область гомогенності для НТМ- CuInTe_2 при 670 К спостерігається у межах 51–59 мол. % In_2Te_3 , а для CuIn_5Te_8 – у межах 73–86 мол. % In_2Te_3 . Отримані результати добре узгоджуються з результатами [3].

При 670 К фазові рівноваги у системі $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ такі: тверді розчини на основі НТМ- CuInTe_2 (ПГ $I\bar{4}2d$), CuIn_5Te_8 (ПГ $I\bar{4}$) та НТМ- In_2Te_3 (ПГ $F\bar{4}3m$), а також двофазні області їх сумісного існування. Область гомогенності на основі НТМ- Cu_2Te (ПГ $P6/mmm$) незначна.

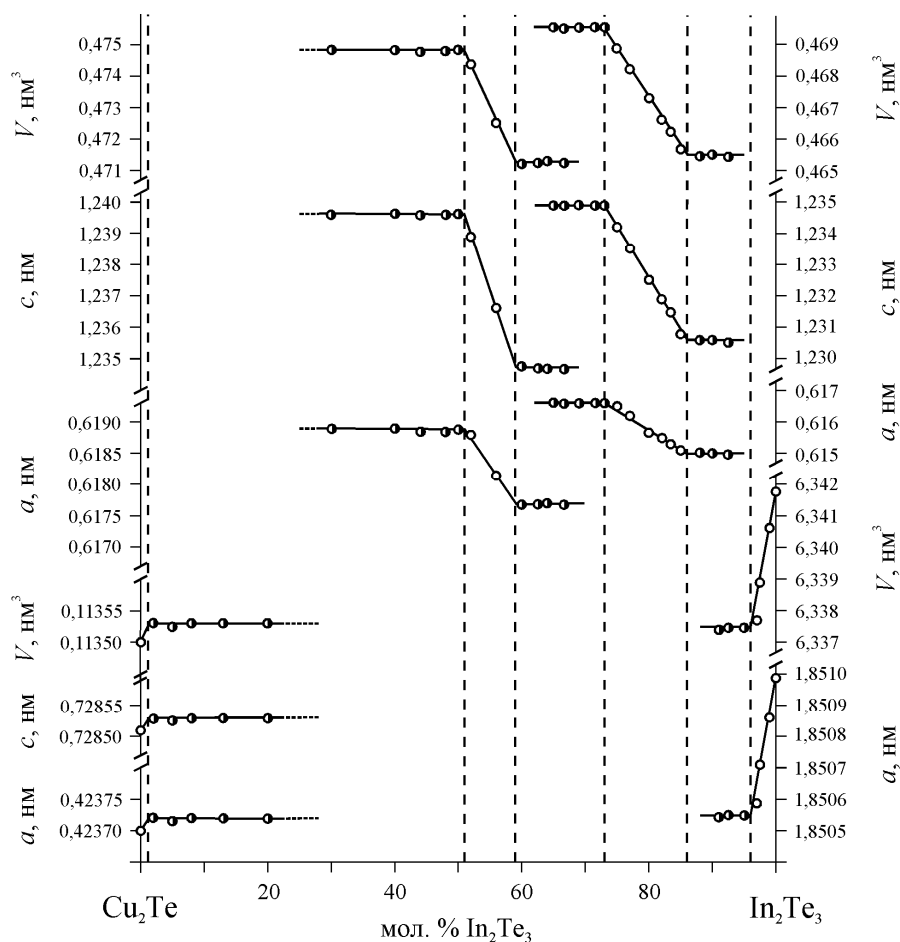


Рис. 2. Зміна параметрів елементарних комірок зразків системи $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$

Дифрактограми деяких зразків досліджуваної системи наведено на рисунку 3.

Існування у системі $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ тернарних сполук CuIn_3Te_5 , $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$, $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Te}_9$ ми не підтвердили.

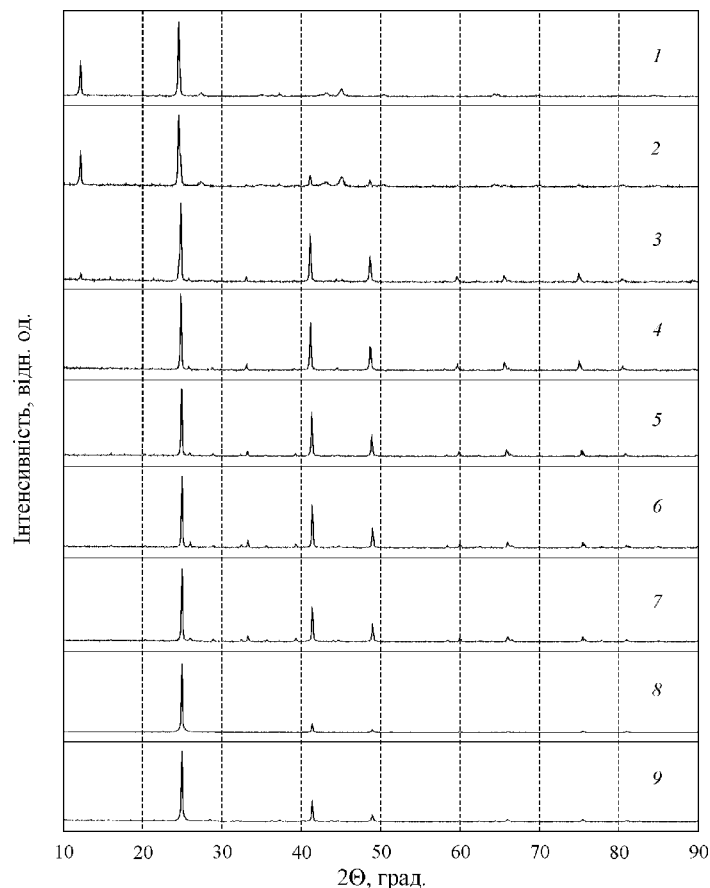


Рис. 3. Дифрактограми сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$, відпалених при 670 K (склади подано в мол. % In_2Te_3): 1 – 0; 2 – 2; 3 – 50; 4 – 52; 5 – 73; 6 – 83,3; 7 – 85; 8 – 97; 9 – 100

Висновки. Методами ФХА побудовано діаграму стану системи $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$, в якій встановлено конгруентний характер плавлення компонентів та наявність у них поліморфних перетворень. У системі існують дві тернарні сполуки CuInTe_2 та CuIn_5Te_8 бертолідного типу. Підтверджено існування НРТР між високотемпературними модифікаціями сполук CuInTe_2 та In_2Te_3 .

Література

1. Палатник Л. С. Диаграммы равновесия и структура некоторых полупроводниковых сплавов $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{VI}}-\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_3$ / Л. С. Палатник, Е. И. Рогачева // Доклады АН СССР. – 1967. – Т. 174, № 1. – С. 80–83.
2. Палатник Л. С. О тройных полупроводниковых халькогенидах типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ / Л. С. Палатник, Е. И. Рогачева // Неорган. материалы. – 1966. – Т. 2, № 4. – С. 659–666.
3. Olekseyuk I. D. Phase equilibria in $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3-\{\text{Sb}/\text{Bi}\}_2\text{Te}_3$ systems and crystal structure of CuIn_5Te_8 compound / I. D. Olekseyuk, O. Ye. Zhbakov // J. Alloys Compounds. – 2007. – V. 436. – P. 247–251.
4. Глазов В. М. Тепловое расширение и объемные изменения при плавлении некоторых соединений группы $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ / В. М. Глазов, А. У. Мальгасов, А. Н. Крестовников // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6, № 1. – С. 143–145.
5. Сложные халькогениды в системах $\text{A}^{\text{II}}-\text{B}^{\text{III}}-\text{C}^{\text{VI}}$ / [В. Б. Лазарев, З. З. Киш, Е. Ю. Переш, Е. Е. Семрад; под ред. В. Б. Лазарева]. – М.: Металлургия, 1993. – 140 с.
6. Knight K. S. The crystal structures of CuInSe_2 and CuInTe_2 / K. S. Knight // Mat. Research Bulletin. – 1992. – V. 27. – P. 161–167.
7. Bodnar I. V. Lattice thermal expansion in CuGaTe_2 and CuInTe_2 compounds over the temperature range 80 to 650 K from X-ray diffraction data / I. V. Bodnar, N. S. Orlova // Crystal Research and Technology. – 1986. – V. 21(8). – P. 1091–1096.
8. Vojshcheknivkii O. V. Solid solutions in some systems / O. V. Vojshcheknivkii // J. of Crystal Growth. – 1992. – V. 119. – P. 381–390.
9. Палатник Л. С. О дефектных полупроводниковых фазах типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_5\text{C}^{\text{VI}}_8$ / Л. С. Палатник, Е. И. Рогачева // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1966. – Т. 2, № 3. – С. 478–484.

10. Electrical and thermal properties of In_2S_3 -semiconductor with defect structure / [V. P. Zhuze, A. I. Zaslavskii, V. A. Petrusevich and all.] // Proc. Int. Conf. Phys. Semicond. – 1960. – P. 871–881.
11. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / [Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкаина, Л. В. Порецкая и др.]. – М. : Наука, 1975. – 220 с.
12. Anderko K. Untersuchungen im Sytem Kupfer-Tellur / K. Anderko, K. Schubert // Zeitschrift fuer Metallkunde. – 1954. – V. 45. – P. 371–378.
13. Гусейнов Г. Г. Синтез и рентгенографическое исследование новых гексагональных полупроводников типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_3^{\text{III}}\text{X}_5^{\text{VI}}$ / Г. Г. Гусейнов, Д. М. Гамбаров // Сб. исслед. в обл. неорган. и физ. химии. – Баку, 1971. – С. 346–349.
14. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / под ред. А. В. Новоселовой, В. Б. Лазарева. – М.: Наука, 1979. – 340 с.
15. Тагиров В. И. Новый класс тройных полупроводниковых соединений $\text{A}_3\text{B}_5\text{C}_9$ / В. И. Тагиров, Н. Ф. Гахраманов, А. Г. Гусейнов и др. // Кристаллография.– 1980. – Т. 25, №. 5. – С. 411–413.

Статтю подано до редколегії
19.10.2010 р.