

РОЗДІЛ II

Неорганічна хімія

УДК 546:544.344

Іван Алексеюк
Елла Кадикало
Лариса Марушко
Ольга Змій

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{CdTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$

За результатами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів побудовано політермічний переріз $\text{Cu}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{Te}_{1,2}-\text{CdTe}$, щоб уточнити проекції поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{CdTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$. У системі відбувається один моноваріантний евтектичний процес $L \rightleftharpoons \beta + \delta$ і три нонваріантні процеси – $L_U + \eta \rightleftharpoons \delta + \varepsilon$ (965 K), $\beta + \delta \rightleftharpoons \alpha + \zeta$ (847 K), $\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon + \eta$ (690 K).

Ключові слова: поверхня ліквідусу, нонваріантний процес, моноваріантний процес, диференційно-термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз.

Постановка наукової проблеми та її значення. Напівпровідники групи $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ є основними матеріалами для створення оптоелектронних пристроїв, які функціонують у широкому діапазоні оптичного спектра. Кадмій телурид, завдяки особливому набору фізико-хімічних властивостей, займає важливе місце серед цих сполук [5–10; 13].

Кадмій телурид також є одним із найбільш перспективних матеріалів для створення тонкоплівкових сонячних елементів. Він має оптимальну для ефективного перетворення сонячної енергії ширину забороненої зони (1,605 eV), яка є найменшою серед сполук A_2B_6 , високий коефіцієнт поглинання світла у видимій області спектра, велику рухливість електронів і дірок; може бути отриманий як *n*, так і *p*-типу провідності. Остання обставина дає змогу виготовляти сонячні елементи з гомопереходами, гетеропереходами, а також на основі структур метал-напівпровідник і метал-діелектрик-напівпровідник, що відкриває широкі можливості для вибору їх оптимальних конструкцій [10; 13]. Таке широке використання CdTe зумовлене його унікальними фізичними властивостями.

Квазіпотрійна система $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{CdTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$ цікава можливістю утворювати тверді розчини на основі компонентів та проміжних фаз. Дослідження перспективне щодо пошуку нових матеріалів для сонячної енергетики.

Аналіз досліджень цієї проблеми. Телуриди міді, кадмію та індію досліджені не достатньо. Вони мають конгруентний характер плавлення. Cu_2Te плавиться при температурі 1398 K, In_2Te_3 – при 940 K, CdTe – при 1365 K [1]. Cu_2Te вище 673 K існує у двох поліморфних модифікаціях: НТМ– Cu_2Te (до 790 K, пр. гр. $P6/mmm$, $a = 0,4246$, $c = 0,7289$ нм) [4]; ВТМ– Cu_2Te (790–1398 K, кубічна гранецентрована структура, $a = 0,610$ нм) [8]. In_2Te_3 має дві поліморфні модифікації: НТМ– In_2Te_3 (до 903 K, надструктура на основі сфалериту, пр. гр. $F\bar{4}3m$, $a = 1,8489$ нм) [8]; ВТМ– In_2Te_3 (903–938 K, стр. тип ZnS (без впорядкування) – пр. гр. $F\bar{4}3m$, $a = 0,6163$ нм) [8]. Кадмій телурид кристалізується у структурі сфалериту (пр. гр. $F\bar{4}3m$, $a = 0,64778(3)$ нм) [1].

Характер взаємодії у системах $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{CdTe}$ [2], $\text{CdTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$ [9], $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ [3] свідчить про їхню квазіподвійність, що дає змогу використати їх як обмежуючі системи квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{CdTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$. Квазіпотрійну систему $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{CdTe}-\text{In}_2\text{Te}_3$ досліджено в роботі [11]. У цій системі при температурі 670 K встановлено існування шести однофазних областей, три з яких – α , γ , δ – це

тверді розчини на основі компонентів системи НТМ–Cu₂Te, НТМ–In₂Te₃, CdTe; інші три – тверді розчини на основі тернарних фаз: ζ-твердий розчин на основі НТМ–CuInTe₂, ε-твердий розчин на основі тернарної фази складу Cd_{3-3k}In_{2k}Te₃ (де 0,88 ≤ k ≤ 0,93 при 700 К) та неперервний ряд твердих розчинів між сполуками CdIn₂Te₄ і НТМ–CuIn₅Te₈, що володіють структурою кадмій тіогалату (η-твердий розчин). Однак побудована проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи Cu₂Te–CdTe–In₂Te₃ потребує уточнення щодо встановлення ходу моноваріантних кривих.

Мета роботи – визначити характер взаємодії компонентів на перерізі ‘Cu_{1,8}In_{0,2}Te_{1,2}’–CdTe, щоб установити хід моноваріантної кривої e₁e₂ (рис. 2) та межі нонваріантного перитектоїдного процесу β + δ ⇌ α + ζ, що протікає в досліджуваній системі.

Матеріали і методи. Для дослідження фазових рівноваг на перерізі ‘Cu_{1,8}In_{0,2}Te_{1,2}’–CdTe сплави синтезували через 5–10 мол. % з елементарних компонентів особливої чистоти із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. %. Розраховані кількості вихідних компонентів завантажували у кварцові ампули, які вакуумували до залишкового тиску 1,33·10⁻² Па та запаювали. Синтез проводили прямим однотемпературним методом у печі шахтного типу. Максимальна температура синтезу сплавів становила 1420 К. При цій температурі розплави витримували 5–10 год із періодичним вібраційним перемішуванням. Проводили повільне охолодження зі швидкістю 10–20 К/год до температури відпалу 670 К. Відпалювали зразки протягом 250–500 год, після чого загартовували в холодній воді. У результаті синтезу отримували компактні темно-сірі злитки.

Отримані сплави досліджували диференційно-термічним (установка, яка складалася з печі з регульованим нагрівом «Термодент», двокоординатного самописця Н307/1 та блоку підсилення сигналу термопар; контроль температури здійснювали платино-платинородієвою термопарою Pt/Pt-Rh) та рентгенофазовим (дифрактометр ДРОН 4-13, CuK_α-випромінювання, Ni-фільтр, θ/2θ-сканування в діапазоні кутів 10° ≤ 2θ ≤ 90°) методами аналізу.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Політермічний переріз ‘Cu_{1,8}In_{0,2}Te_{1,2}’–CdTe квазіпотрійної системи Cu₂Te–CdTe–In₂Te₃, який ми побудували, наведено на рисунку 1.

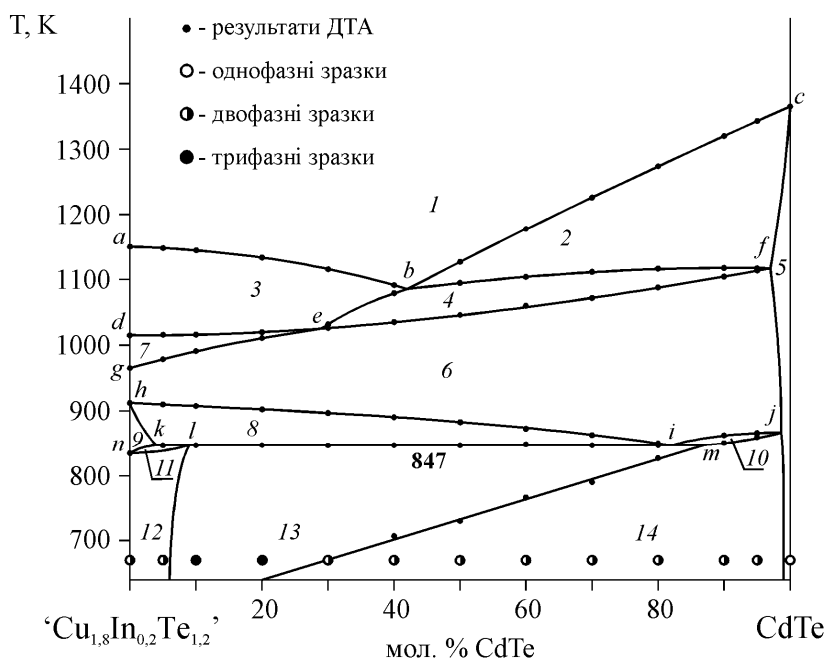


Рис. 1. Політермічний переріз ‘Cu_{1,8}In_{0,2}Te_{1,2}’–CdTe: 1 – L; 2 – L + δ; 3 – L + β; 4 – L + β + δ; 5 – δ; 6 – β + δ; 7 – β; 8 – β + δ + ζ; 9 – β + ζ; 10 – α + β + δ; 11 – α + β + ζ; 12 – α + ζ; 13 – α + δ + ζ; 14 – α + δ

Ліквідус цього перерізу представлений кривими первинної кристалізації β-твердих розчинів (ab) та δ-твердих розчинів (bc). Поле первинної кристалізації β-твердих розчинів знизу межує з областю β-твердих розчинів на основі ВТМ–Cu₂Te. Нижче поля первинної кристалізації δ-твердих розчинів міститься поле вторинної кристалізації β- та δ-твердих розчинів, що граничить із двофазним полем твердих розчинів β + δ.

Горизонталь (km) при 847 К є результатом перетину цим перерізом площини, що відповідає нонваріантному перитектоїдному процесу $\beta + \delta \rightleftharpoons \alpha + \zeta$. До цієї горизонталі сходяться дві області, що відповідають моноваріантним процесам: евтектоїдному $\delta \rightleftharpoons \beta + \zeta$ та перитектоїдному $\beta + \delta \rightleftharpoons \alpha$. Нижче горизонталі у зразках, склади яких у межах приблизно 4–9 мол. % CdTe (kl), перитектоїдний процес закінчується із зникненням кристалів δ -твердих розчинів, а у зразках, склади яких у межах приблизно 9–82 мол. % CdTe (lm), – із зникненням кристалів β -твердих розчинів. Крім того, поле 11 відповідає моноваріантному перитектоїдному процесові $\beta + \zeta \rightleftharpoons \alpha$, який закінчується зникненням кристалів β -твердих розчинів, тому нижче цієї області (крива nl) сплави двофазні $\alpha + \zeta$.

Солідус перерізу представлений такими кривими: кривою de , що відповідає завершенню первинної кристалізації β -твердих розчинів; кривою ef завершення вторинної кристалізації β - та δ -твердих розчинів; кривою fc , яка відповідає завершенню первинної кристалізації δ -твердих розчинів.

Побудований політермічний переріз ‘ $\text{Cu}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{Te}_{1,2}$ ’–CdTe дає змогу встановити хід моноваріантної кривої e_1e_2 (рис. 2) та межі нонваріантного перитектоїдного процесу $\beta + \delta \rightleftharpoons \alpha + \zeta$, що відбувається в досліджуваній системі.

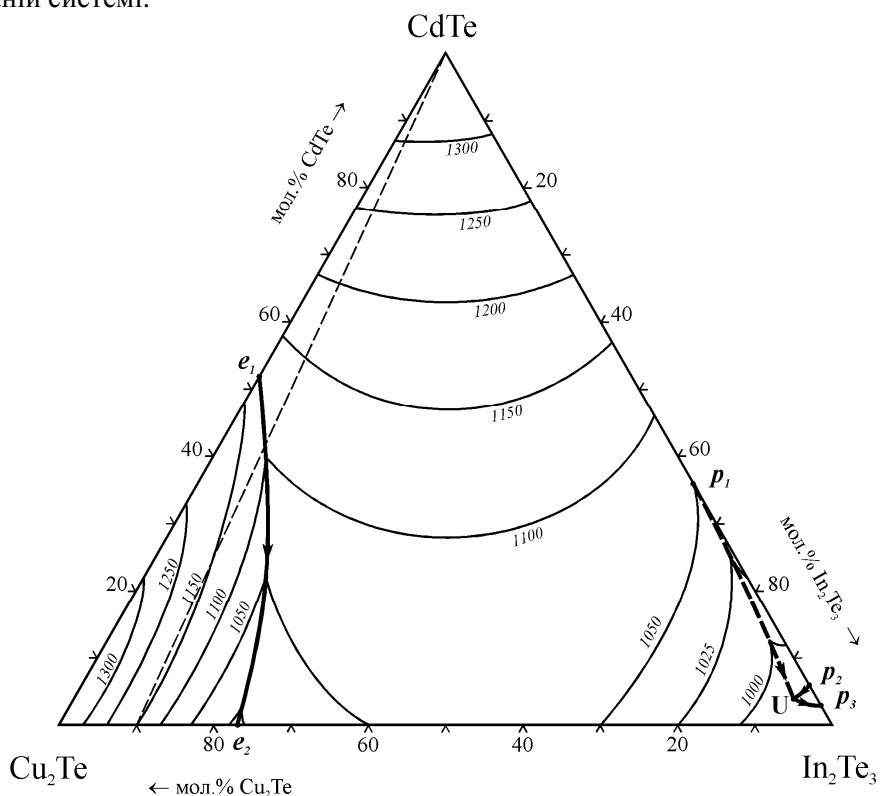


Рис. 2. Проекція поверхні ліквідусу системи Cu_2Te – CdTe – In_2Te_3

Проекція поверхні ліквідусу системи Cu_2Te – CdTe – In_2Te_3 на концентраційний трикутник (рис. 2) побудована з використанням літературних даних про діаграми стану систем Cu_2Te – CdTe [2] та CdTe – In_2Te_3 [12], власних результатів дослідження обмежуючої системи Cu_2Te – In_2Te_3 [1] та ряду політермічних перерізів [11], а також дослідження політермічного перерізу ‘ $\text{Cu}_{1,8}\text{In}_{0,2}\text{Te}_{1,2}$ ’– CdTe .

Як видно з рисунка 2, поверхня ліквідусу складається із чотирьох полів первинної кристалізації δ -, β -, η - та ε -твердих розчинів. Поле первинної кристалізації δ -фази, що є твердим розчином між CdTe, ВТМ- CuInTe_2 , ВТМ- CuIn_5Te_8 та ВТМ- In_2Te_3 , займає найбільшу площу концентраційного трикутника. Поле первинної кристалізації β -твердого розчину займає друге місце за величиною і перебуває між Cu_2Te і двома евтектичними точками (e_1 , e_2). Поля первинної кристалізації η - та ε -твердих розчинів займають менші за величиною площі – p_1p_2U і p_2p_3U відповідно.

Поля первинної кристалізації δ -, β -, η - та ε -твердих розчинів розділені між собою чотирма моноваріантними лініями та шістьма нонваріантними точками, з яких одна потрійна перитектика та п'ять подвійних: дві бінарні евтектики і три бінарні перитектики. Лінії вторинної кристалізації бінарних перитектик p_1 та p_2 сходяться в точці потрійної перитектики U , з якої виходить третя лінія до

подвійної перитектики p_3 . Ця точка належить площині, що відповідає нонваріантному перитектичному процесові $L_U + \eta \rightleftharpoons \delta + \varepsilon$, який проходить у потрійній системі при 965 К. Координати потрійної нонваріантної точки U становлять 3 мол. % Cu_2Te , 4 мол. % $CdTe$ та 93 мол. % In_2Te_3 .

У підсистемі $Cu_2Te-CdTe-CuInTe_2$ відбувається моноваріантний евтектичний процес $L \rightleftharpoons \beta + \delta$ із пониженням температури від 1115 К (e_1) до 995 К (e_2).

Характер і температури протікання нон- та моноваріантних процесів, що відбуваються у квазі-потрійній системі $Cu_2Te-CdTe-In_2Te_3$ за участю рідини та в підсолідусній частині, наведено на схемі 1.

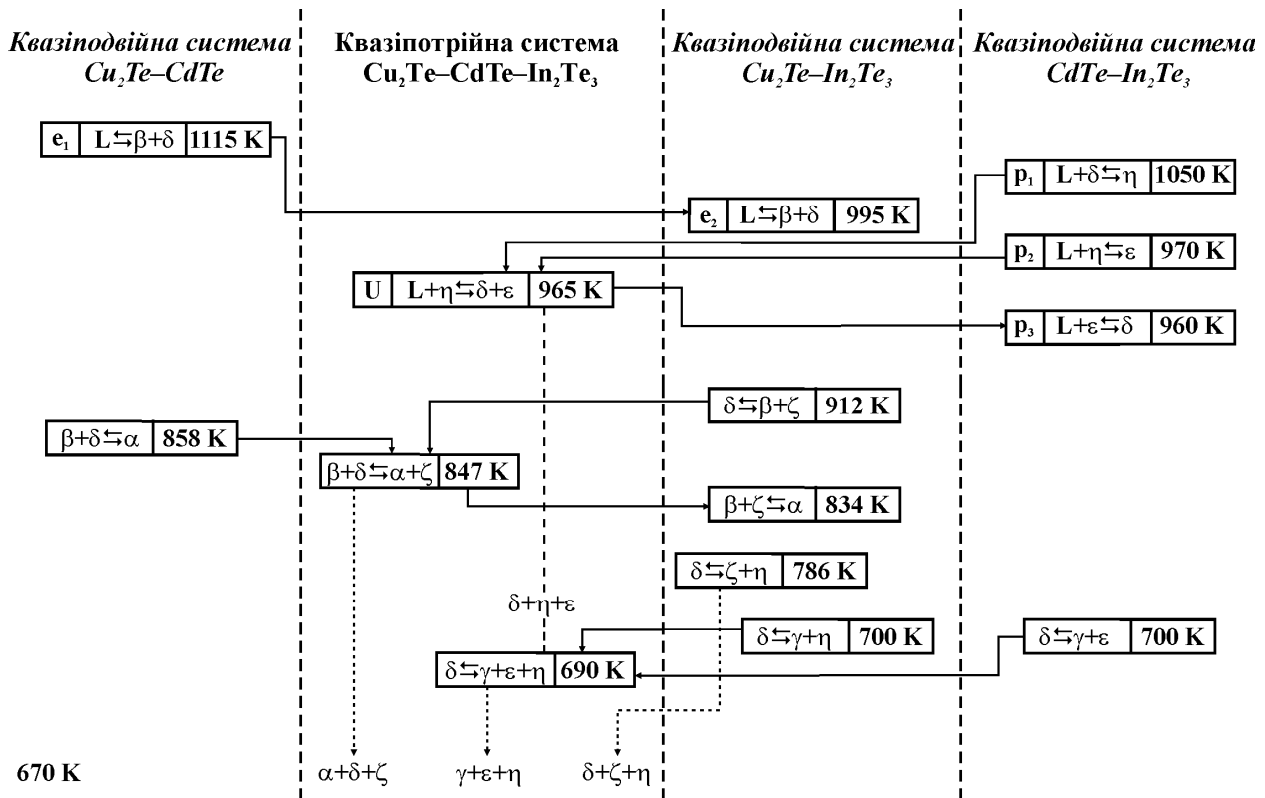


Схема 1. Характер і температури протікання нонваріантних та моноваріантних процесів у квазіпотрійній системі $Cu_2Te-CdTe-In_2Te_3$

Крім того, у квазіпотрійній системі $Cu_2Te-CdTe-In_2Te_3$ існує ще дві площини, кожна з яких відповідає нонваріантному процесові.

При температурі 847 К у підсистемі $Cu_2Te-CdTe-CuInTe_2$ відбувається нонваріантний перитектоїдний процес $\beta + \delta \rightleftharpoons \alpha + \zeta$, до площини якого сходяться об'єми моноваріантного перитектоїдного процесу $\beta + \delta \rightleftharpoons \alpha$ і моноваріантного евтектоїдного процесу $\delta \rightleftharpoons \beta + \zeta$.

У підсистемі $CdTe-In_2Te_3-CuInTe_2$ при температурі 690 К проходить нонваріантний евтектоїдний процес $\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon + \eta$. До цієї площини сходяться об'єми моноваріантних евтектоїдних процесів $\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon$ та $\delta \rightleftharpoons \gamma + \eta$ і об'єм існування трьох фаз: $\delta, \varepsilon, \eta$.

Висновки. Використовуючи диференційно-термічний та рентгенофазовий методи аналізу, побудовано політермічний переріз ' $Cu_{1,8}In_{0,2}Te_{1,2}-CdTe$ '. Побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $Cu_2Te-CdTe-In_2Te_3$ та визначено моноваріантний евтектичний процес $L \rightleftharpoons \beta + \delta$ і три нонваріантні процеси $L_U + \eta \rightleftharpoons \delta + \varepsilon$ (965 К), $\beta + \delta \rightleftharpoons \alpha + \zeta$ (847 К), $\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon + \eta$ (690 К), що відбуваються в системі.

Джерела та література

1. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Поречкая и др. – М. : Наука, 1975. – 220 с.
2. Фазові рівноваги в квазібінарних системах $Cu_{2-x}Te(Se)-Cd(Hg)Te(Se)$ / О. Парасюк, Л. Піскач, А. Моренко та ін. // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. : Хімічні науки. – 1997. – С. 35–38.
3. Фазові рівноваги у системі $Cu_2Te-In_2Te_3$ / І. Д. Олексеюк, Е. М. Кадикало, Л. П. Марушко та ін. // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. : Хімічні науки. – 2010. – № 30. – С. 46–51.

4. Anderko K. Untersuchungen im System Kupfer-Tellur / K. Anderko, K. Schubert // Zeitschrift fuer Metallkunde. – 1954. – Vol. 45. – P. 371–378.
5. Armani N. Defect-induced luminescence in high-resistivity high-purity undoped CdTe crystals / N. Armani, C. Ferrari // Journal of Physics: Condensed matter. – 2002. – № 14. – P. 13203–13209.
6. Bassani F. Luminescence characterization of CdTe:In grown by molecular beam epitaxy / F. Bassani, S. Tarenko // Applied Physics Letters. – 1991. – Vol. 231, № 58. – P. 2651–2653.
7. Eisen Y. CdTe and CdZnTe materials for room temperature X-ray and gamma ray detectors / Y. Eisen, A. Shor // Journal of Crystal Growth. – 1998. – № 184. – P. 1302–1312.
8. Electrical and thermal properties of In₂S₃-semiconductor with defect structure / V. P. Zhuze, A. I. Zaslavskii, V. A. Petrushevich [et al.] // Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors. – 1960. – P. 871–881.
9. Krustokav J. Photoluminescence from deep acceptor-deep donor complexes in CdTe / J. Krustokav, H. Colanb // Journal of Luminescence. – 1997. – № 74. – P. 103–105.
10. Nishizawa H. Development of multi-layered CdTe semiconductor detectors / H. Nishizawa, K. Ikegami, K. Takashima // Ionizing Radiation Journal. – 1996. – Vol. 22, № 3. – P. 27–36.
11. Quasi-ternary system Cu₂Te–CdTe–In₂Te₃ / E. M. Kadykalo, L. P. Marushko, I. A. Ivashchenko [et al.] // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2013. – DOI 10.1007/s11669-013-0228-z.
12. Weitze D. The phase diagrams of the quasibinary system HgTe/In₂Te₃ and CdTe/In₂Te₃ / D. Weitze, V. Leute // Journal of Alloys and Compounds. – 1996. – Vol. 236. – P. 229–235.
13. Wu X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells / X. Wu // Solar Energy. – 2004. – Vol. 6, № 77. – P. 803–814.

Олексеюк Иван, Кадькало Элла, Марушко Лариса, Змий Ольга. Проекция поверхности ликвидуса квазитройной системы Cu₂Te–CdTe–In₂Te₃. По результатам дифференциально-термического и рентгенофазового анализов построено политермическое сечение 'Cu_{1,8}In_{0,2}Te_{1,2}'–CdTe с целью уточнения проекции поверхности ликвидуса квазитройной системы Cu₂Te–CdTe–In₂Te₃. В системе проходит один моновариантный эвтектический процесс $L \rightleftharpoons \beta + \delta$ и три невариантных процесса – $L_U + \eta \rightleftharpoons \delta + \varepsilon$ (965 K), $\beta + \delta \rightleftharpoons \alpha + \zeta$ (847 K), $\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon + \eta$ (690 K).

Ключевые слова: поверхность ликвидуса, невариантный процесс, моновариантный процесс, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ.

Olekseyuk Ivan, Kadykalo Ella, Marushko Larisa, Zmiy Olga. The Liquidus Surface Projection of Cu₂Te–CdTe–In₂Te₃ Quasi Triple System. Phase diagram of the vertical section 'Cu_{1,8}In_{0,2}Te_{1,2}'–CdTe was constructed based by differential thermal and X-ray phase analysis methods. Liquidus surface projection was investigated, and we have identified a monovariant eutectic process $L \rightleftharpoons \beta + \delta$, and three non-variant processes $L_U + \eta \rightleftharpoons \delta + \varepsilon$ (965 K), $\beta + \delta \rightleftharpoons \alpha + \zeta$ (847 K), $\delta \rightleftharpoons \gamma + \varepsilon + \eta$ (690 K) that take place in the system.

Key words: Liquidus Surface; Non-Variant Process; Monovariant Process; Differential Thermal Analysis (DTA); X-ray Analysis.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
22.03.2013 р.

УДК 546.02:54-19

Наталія Мельниченко

Особенности синтеза клатратов на основе Ba₈Ge₄₃€₃ (€ – вакансия) з ртуттю

Подано методику синтезу зразків на основі клатрату I типу Ba₈Ge₄₃€₃ (€ – вакансія) із ртуттю. Розглянуто особливості синтезу зразків та кристалічних структур тернарних клатратів із перехідними елементами. Здійснено аналіз і порівняння даних літератури.

Ключові слова: кристалічна структура, клатрат I типу.

Постановка наукової проблеми та її значення. Нагромадження експериментальних даних про склад, структуру та властивості інтерметалідів дає можливість проводити цілеспрямований пошук і прогнозування нових сполук із наперед заданим комплексом характеристик. Джерелом матеріалів із