Chemistry of Metals and Alloys

Chem. Met. Alloys 2 (2009) 164-169
Ivan Franko National University of Lviv
www.chemetal-journal.org

Phase equilibria in the quasiternary system $Cu_2Se–SnSe_2–Sb_2Se_3$

T.A. OSTAPYUK[1]*, I.M. YERMIYCHUK[1], O.F. ZMIY[1], I.D. OLEKSEYUK[1]

[1] *Department of General and Inorganic Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine*
* *Corresponding author. E-mail: taras-ostapjuk@rambler.ru*

Received July 6, 2009; accepted December 23, 2009; available on-line April 27, 2010

The isothermal section at 620 K, the liquidus projection and six polythermal sections of the phase diagram of the system $Cu_2Se–SnSe_2–Sb_2Se_3$ were constructed based on X-ray diffraction, microstructure analysis and differential thermal analysis. The coordinates of the invariable points were determined. No quaternary or new ternary phases were observed in the system. The solid solutions based on the compound Cu_2SnSe_3 did not exceed 2%.

Isothermal section / Polythermal section / Selenides

Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $Cu_2Se–SnSe_2–Sb_2Se_3$

Т.А. ОСТАП'ЮК[1]*, І.М. ЄРМІЙЧУК[1], О.Ф. ЗМІЙ[1], І.Д. ОЛЕКСЕЮК[1]

[1] *Кафедра загальної та неорганічної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, 43009 Луцьк, Україна*
* *Контактна особа. E-mail: taras-ostapjuk@rambler.ru*

За допомогою рентгенофазового, мікроструктурного та диференціального термічного методів аналізу побудовано ізотермічний переріз при 620 К, проекцію поверхні ліквідусу та шість політермічних перерізів системи $Cu_2Se–SnSe_2–Sb_2Se_3$. Встановлено координати нонваріантних точок. Тетрарних і нових тернарних фаз у системі не виявлено. Протяжність твердих розчинів на основі сполуки Cu_2SnSe_3 не перевищує 2%.

Ізотермічний переріз / Політермічний переріз / Селеніди

1. Вступ

Бінарні сполуки Cu_2Se, Sb_2Se_3 та $SnSe_2$ мають конгруентний характер плавлення, при температурах 1421 К [1], 863 К [2] та 948 К [3] відповідно, і можуть бути вихідними компонентами квазіпотрійної системи. Система $Cu_2Se–SnSe_2$ досліджувалась у роботах [4-6]. Знайдено одну сполуку Cu_2SnSe_3, що має конгруентний характер плавлення та утворюється при співвідношенні Cu_2Se і $SnSe_2$ 1:1. Система $Cu_2Se–Sb_2Se_3$ характеризується утворенням двох проміжних сполук – $CuSbSe_2$ з конгруентним характером плавлення при 765 К та Cu_3SbSe_3 з інконгруентним характером плавлення при 808 К [7,8]. На основі високотемпературної модифікації Cu_2Se та Sb_2Se_3 утворюються обмежені тверді розчини, які нижче температури 620 К мають незначну протяжність. Система $SnSe_2–Sb_2Se_3$ раніше не досліджувалась.

2. Методика експерименту

Для встановлення взаємодій між компонентами у квазіпотрійній системі $Cu_2Se–SnSe_2–Sb_2Se_3$ синтезовано 89 зразків. Усі зразки виготовлялися з високочистих простих речовин (Se – 99,999 мас.%; Sn – 99,999 мас.%; Cu – 99,99 мас.%; Sb – 99,99 мас.%). Синтез здійснювався прямим однотемпературним методом, у кварцових вакуумованих ампулах. Максимальна температура синтезу – 1370 К. Гомогенізуючий відпал здійснювався при 620 К впродовж 600 годин. Зразки гартувалися у воді кімнатної температури.

Усі зразки досліджувалися рентгенофазовим, диференціальним термічним і мікроструктурним методами аналізу.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводився методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН-4-13 з використанням CuK_α випромінювання, діапазон сканування $10° \le 2\theta \le 90°$, крок сканування 0,05°, час експозиції 2 с. Фазовий аналіз проводився з використанням пакетів програм DRWin та PowderCell.

Диференціальний термічний аналіз здійснювався на дериватографі Paulik-Paulik-Erdey з використанням Pt/Pt-Rh термопари та двокоординатного самописця Н307/1. Швидкість нагріву зразків становила 10 К/хв; охолодження проводилося в режимі виключеної пічки.

Межі існування твердих розчинів на основі сполуки Cu_2SnSe_3 уточнювались за допомогою мікроструктурного аналізу з використанням твердоміра Leica VMHTAuto.

3. Результати експерименту та обговорення

3.1. Система $SnSe_2$–Sb_2Se_3

Для дослідження синтезовано 11 зразків. Встановлено, що ця система є евтектичного типу з координатами евтектичної точки 50 мол.% Sb_2Se_3, T_E = 773 К (Рис. 1).

3.2. Переріз Cu_2SnSe_3 – Sb_2Se_3

Переріз досліджувався на 15 зразках, синтезованих описаним вище методом. За результатами дослідження побудовано діаграму фазових рівноваг системи Cu_2SnSe_3–Sb_2Se_3 (Рис. 2). Як видно з рисунку, вона є евтектичного типу з незначною взаємною розчинністю (не більше 2%) вихідних компонентів. Координати евтектичної точки – 72 мол.% Sb_2Se_3. T_E = 769 К. Для уточнення протяжності твердого розчину на основі Cu_2SnSe_3 додатково синтезовано два зразки складу 97,5 і 95% Cu_2SnSe_3. За результатами рентгенофазового аналізу, вони виявились однофазними, однак мікроструктура цих зразків показала присутність двох фаз: Cu_2SnSe_3 і Sb_2Se_3.

3.3. Переріз Cu_2SnSe_3–$CuSbSe_2$

Для дослідження перерізу Cu_2SnSe_3–$CuSbSe_2$ синтезовано 13 зразків описаним вище методом. За результатами дослідження побудовано діаграму фазових рівноваг (Рис. 3). Як видно з рисунка, переріз є квазіподвійною системою евтектичного типу з незначною розчинністю на основі вихідних компонентів. Координати евтектичної точки – 93 мол.% $CuSbSe_2$, 730 К.

3.4. Переріз Cu_2SnSe_3–Cu_3SbSe_3

Переріз досліджувався на 13 зразках, синтезованих описаним вище методом. Розчинність на основі компонентів цього перерізу незначна, про що свідчить практична відсутність зміщення піків на дифрактограмах сплавів перерізу. Рентгенофазовий аналіз вказав на відсутність інших фаз, крім вихідних компонентів. Це свідчить про те, що в підсолідусній частині діаграми переріз є квазіподвійною системою. Оскільки сполука Cu_3SbSe_3 утворюється (згідно з літературними відомостями) за перитектичною реакцією ($L + Cu_2Se \leftrightarrow Cu_3SbSe_3$), цей переріз не може бути рівноважною системою у надсолідусній області. Діаграма стану цього перерізу представлена на Рис. 4.

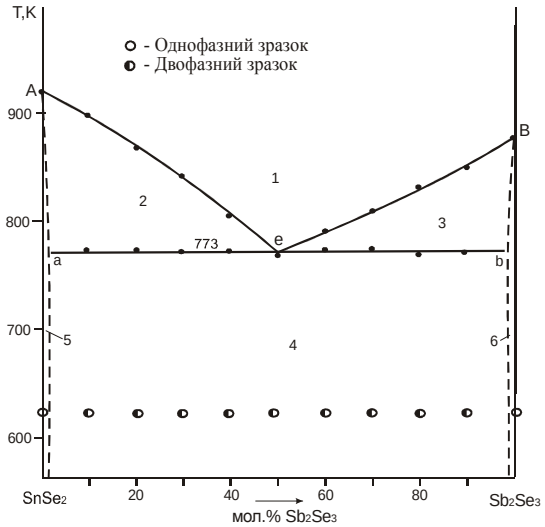


Рис. 1 Діаграма стану системи $SnSe_2$–Sb_2Se_3. 1 – L; 2 – L + α-тв.р-н на основі $SnSe_2$; 3 – L + β-тв.р-н на основі Sb_2Se_3; 4 – α-тв.р-н на основі $SnSe_2$ + β-тв.р-н на основі Sb_2Se_3; 5 – α-тв.р-н на основі $SnSe_2$; 6 – β-тв.р-н на основі Sb_2Se_3.

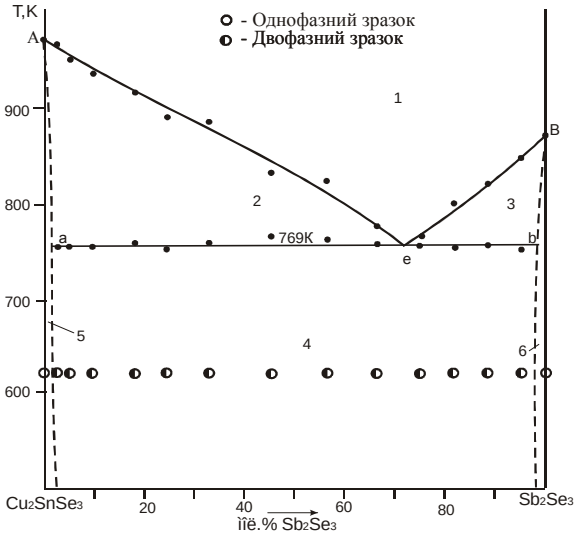


Рис. 2 Діаграма стану системи Cu_2SnSe_3–Sb_2Se_3. 1 – L; 2 – L + α-тв.р-н на основі Cu_2SnSe_3; 3 – L + β-тв.р-н на основі Sb_2Se_3; 4 – α-тв.р-н на основі Cu_2SnSe_3 + β-тв.р-н на основі Sb_2Se_3; 5 – α-тв.р-н на основі Cu_2SnSe_3; 6 – β-тв.р-н на основі Sb_2Se_3.

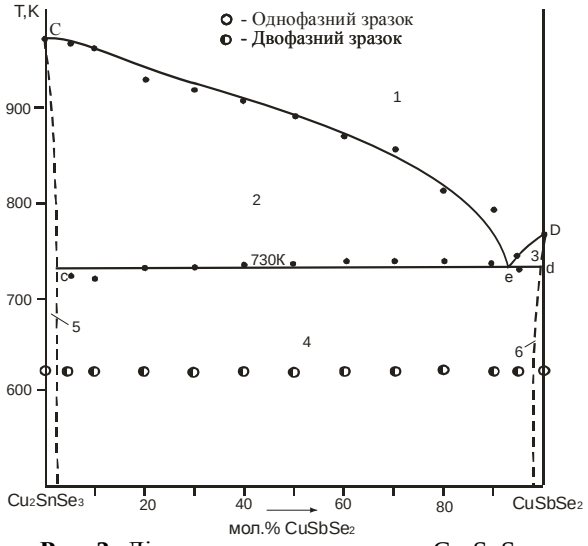


Рис. 3 Діаграма стану системи Cu_2SnSe_3–$CuSbSe_2$. 1 – L; 2 – L + α-тв.р-н на основі Cu_2SnSe_3; 3 – L + β-тв.р-н на основі $CuSbSe_2$; 4 – α-тв.р-н на основі Cu_2SnSe_3 + β-тв.р-н на основі $CuSbSe_2$; 5 – α-тв.р-н на основі Cu_2SnSe_3; 6 – L + β-тв.р-н на основі $CuSbSe_2$.

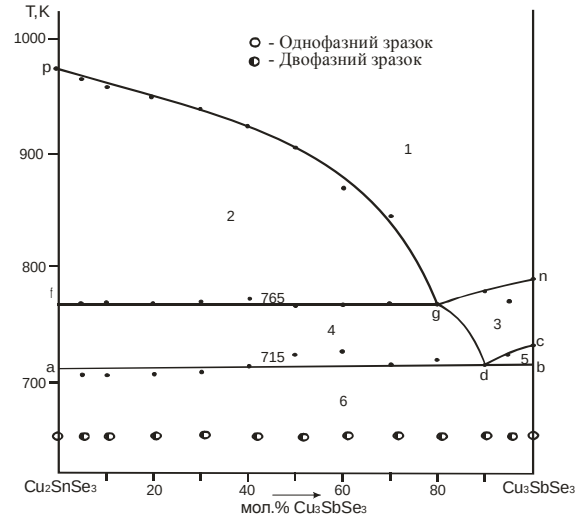


Рис. 4 Політермічний переріз Cu_2SnSe_3–Cu_3SbSe_3. 1 – L; 2 – L + Cu_2SnSe_3; 3 – L + Cu_2Se; 4 – L + Cu_2SnSe_3 + Cu_2Se; 5 – L + Cu_2Se + Cu_3SbSe_3; 6 – Cu_2SnSe_3 + Cu_3SbSe_3.

3.5. Переріз Cu_2SnSe_3–«$SnSb_2Se_5$»

Переріз досліджувався на 11 зразках, що синтезувались описаним вище методом. За результатами диференціального термічного та рентгенофазового аналізів побудовано діаграму фазових рівноваг цього перерізу (Рис. 5). Фазовий аналіз зразків дає підстави стверджувати, що однофазним є зразок, який містить 100% Cu_2SnSe_3, двофазним є зразок, що відповідає складу 100% «$SnSb_2Se_5$» (50% $SnSe_2$ + 50% Sb_2Se_3), а решта зразків містять три фази (Cu_2SnSe_3, $SnSe_2$, Sb_2Se_3).

3.6. Переріз $CuSbSe_2$–$SnSe_2$

Для дослідження перерізу було синтезовано 11 зразків описаним вище методом. На дифрактограмах шести зразків присутні відбиття фаз Cu_2SnSe_3, $SnSe_2$ і Sb_2Se_3, тоді як на трьох інших – Cu_2SnSe_3, $CuSbSe_2$ і Sb_2Se_3. Це вказує на відсутність рівноваги між сполуками $CuSbSe_2$ і $SnSe_2$. Ліквідус перерізу (Рис. 6) обмежує поля первинної кристалізації фаз $CuSbSe_2$ (крива ab), Cu_2SnSe_3 (криві br і rc) та $SnSe_2$ (крива cd).

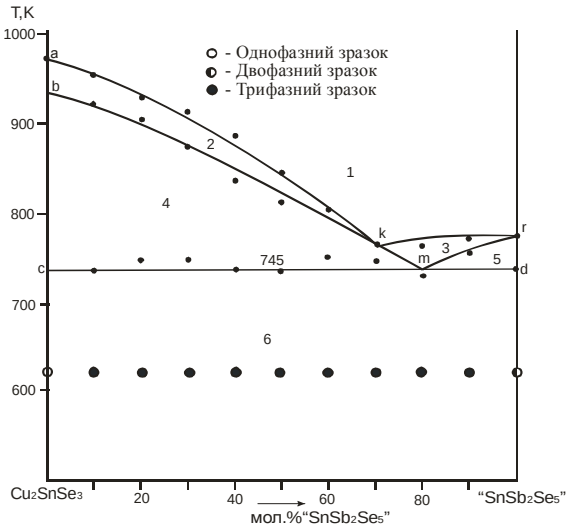


Рис. 5 Політермічний переріз Cu_2SnSe_3–«$SnSb_2Se_5$». 1 – L; 2 – L+ Cu_2SnSe_3; 3 – L + $SnSe_2$; 4 – L+ Cu_2SnSe_3 + $SnSe_2$; 5 – L + $SnSe_2$ + Sb_2Se_3; 6 – L + Cu_2SnSe_3 + $SnSe_2$ + Sb_2Se_3.

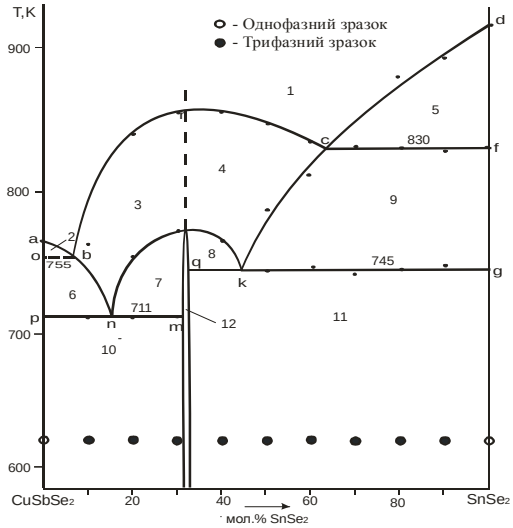


Рис. 6 Політермічний переріз $CuSbSe_2$–$SnSe_2$. 1 – L; 2 – L + $CuSbSe_2$; 3,4 – L + Cu_2SnSe_3; 5 – L + $SnSe_2$; 6 – L + Cu_2SnSe_3 + $CuSbSe_2$; 7,8 – L + Cu_2SnSe_3 + Sb_2Se_3; 9 – L + Cu_2SnSe_3 + $SnSe_2$; 10 – Cu_2SnSe_3 + Sb_2Se_3 + $CuSbSe_2$; 11 – $SnSe_2$ + Sb_2Se_3 + Cu_2SnSe_3; 12 – Sb_2Se_3 + Cu_2SnSe_3.

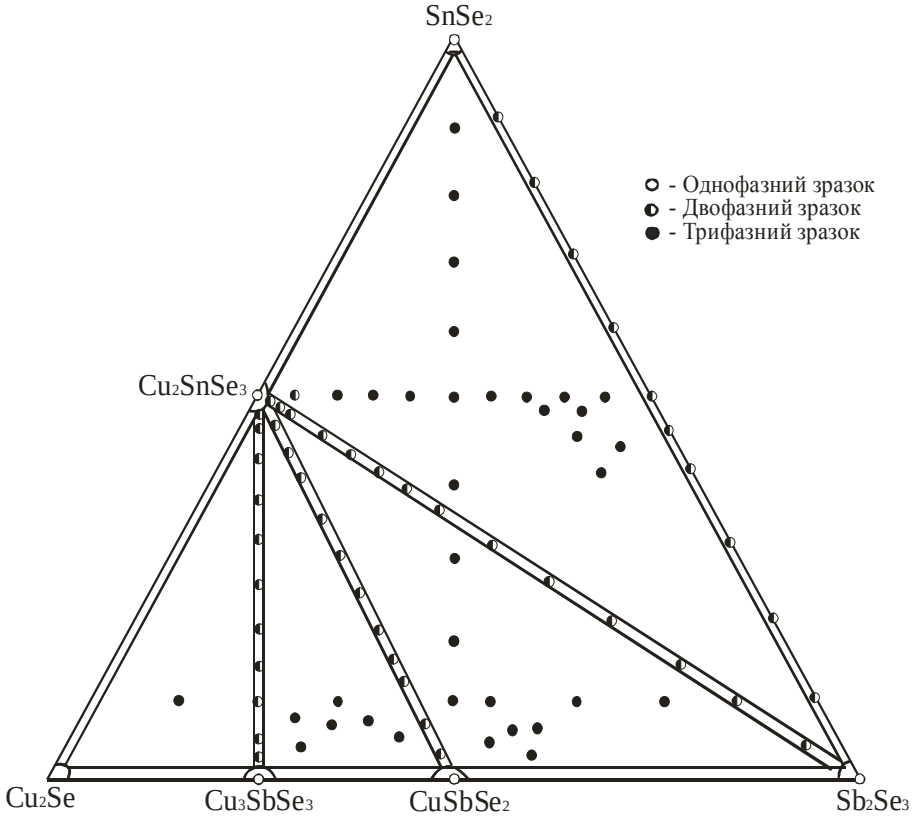


Рис. 7 Ізотермічний переріз діаграми стану системи Cu_2Se–$SnSe_2$–Sb_2Se_3 при 620 К.

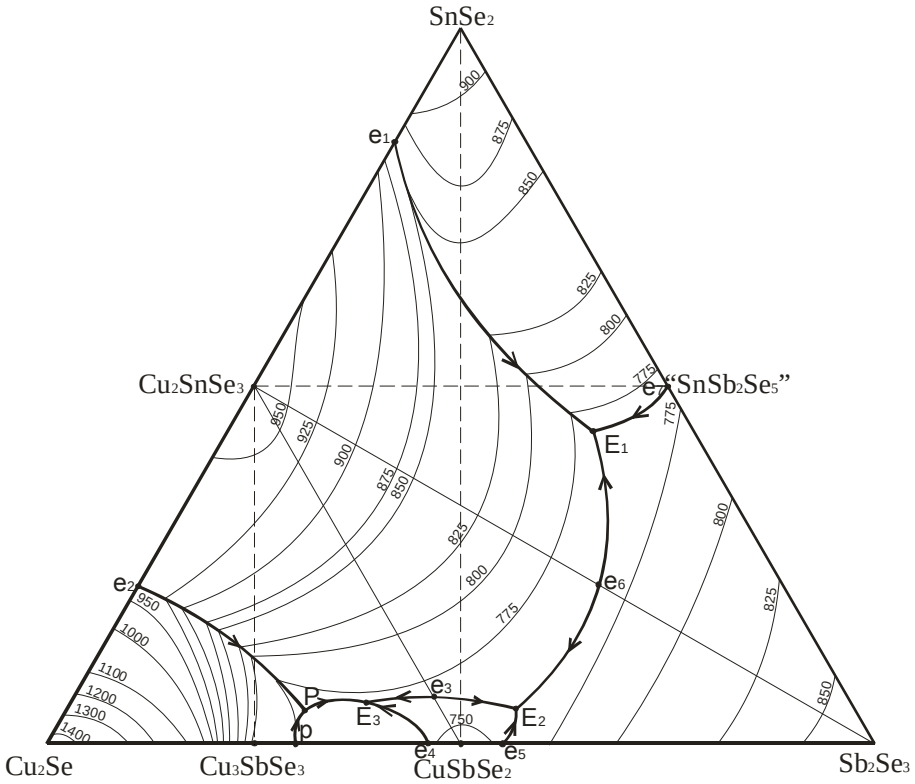
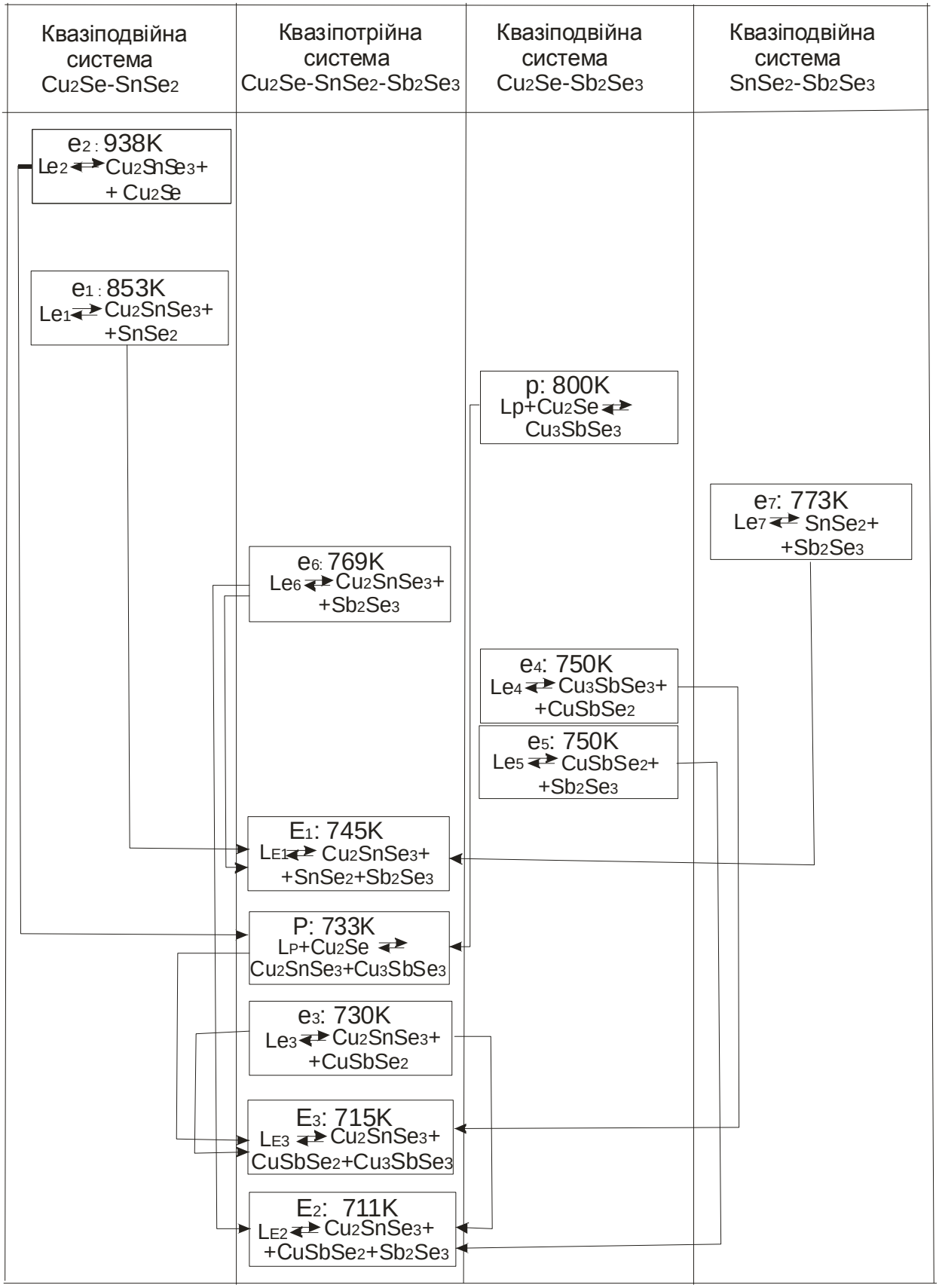


Рис. 8 Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи Cu_2Se–$SnSe_2$–Sb_2Se_3 на концентраційний трикутник.

Таблиця 1 Характер і температури перебігу моно- та нонваріантних процесів у квазіпотрійній системі $Cu_2Se–SnSe_2–Sb_2Se_3$.



Поля 3, 7, 8, 9 є полями вторинної (сумісної) кристалізації фаз. Горизонталь pm відповідає початку третинної кристалізації Cu_2SnSe_3 + $CuSbSe_2$ + Sb_2Se_3, а горизонталь qg відповідає початку третинної кристалізації Sb_2Se_3 + Cu_2SnSe_3 + $SnSe_2$.

3.7. Ізотермічний переріз системи Cu_2Se–$SnSe_2$–Sb_2Se_3 при 620 K

Результати дослідження 89 зразків методом рентгенофазового аналізу при 620 K дають можливість побудувати ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг системи Cu_2Se–$SnSe_2$–Sb_2Se_3 при цій температурі. Попередній аналіз термограм зразків показав, що при 620 K всі зразки перебувають у твердому стані. Тому саме ця температура була вибрана для гомогенізуючого відпалу. В системі не встановлено існування тетрарних фаз, а протяжність твердих розчинів на основі бінарних і тернарних сполук при температурі дослідження є мінімальною. Як видно з Рис. 7, при 620 K існують три подвійні рівноваги, які розділяють систему на 4 поля трифазних рівноваг: $SnSe_2$–Sb_2Se_3–Cu_2SnSe_3, Cu_2SnSe_3–Sb_2Se_3–$CuSbSe_2$, Cu_2SnSe_3–$CuSbSe_2$–Cu_3SbSe_3, Cu_2SnSe_3–Cu_3SbSe_3–Cu_2Se.

3.8. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи Cu_2Se–$SnSe_2$–Sb_2Se_3

На основі дослідження шести перерізів і літературних відомостей про взаємодію у квазіподвійних системах Cu_2Se–$SnSe_2$ та Cu_2Se–Sb_2Se_3 нами побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи Cu_2Se–$SnSe_2$–Sb_2Se_3 на концентраційний трикутник (Рис. 8). Як видно з рисунка, поверхня ліквідусу складається з шести полів первинної кристалізації фаз Cu_2Se, Cu_2SnSe_3, $SnSe_2$, Sb_2Se_3 $CuSbSe_2$, Cu_3SbSe_3. Найбільшу площу займає поле первинної кристалізації тернарної сполуки Cu_2SnSe_3, яка є чотириелектронною, алмазоподібною [9] і, очевидно, найбільш термодинамічно стійкою. Поля первинної кристалізації розділені моноваріантними лініями, що перетинаються в нонваріантних точках. В Таблиці 1 наведені моноваріантні процеси (лініями та стрілками) і нонваріантні процеси (рівняння реакцій), що відбуваються у квазіпотрійній системі Cu_2Se–$SnSe_2$–Sb_2Se_3.

Квазіподвійні перерізи Cu_2SnSe_3–Sb_2Se_3 та Cu_2SnSe_3–$CuSbSe_2$ (зображені суцільними лініями) триангулюють досліджувану систему на три підсистеми: Cu_2SnSe_3–Sb_2Se_3–$SnSe_2$, Cu_2SnSe_3–Sb_2Se_3–$CuSbSe_2$, Cu_2SnSe_3–$CuSbSe_2$–Cu_2Se.

Тонкими кривими показані ізотерми кристалізації. Прямі суцільні та пунктирні лінії – політермічні перерізи, які досліджувалися у цій системі.

Література

[1] В.М. Глазов, А.С. Пашинкин, В.А. Федоров, *Неорг. матер.* 35(7) (2000) 775-787.

[2] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская, *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*, М., Наука, 1975, 220 с.

[3] А.А. Бабицына, Т.А. Емильянова, М.А. Черницына, *Ж. неорг. хим.* 20(11) (1975) 3093-3096.

[4] Л.И. Бергер, Е.Г. Котина, *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 9(3) (1973) 368-370.

[5] Т.В. Зотова, Ю.А. Карагодин, *Сборник Научных Работ по Проблемам Микроелектроники*, М., МИЕТ, 1975, с. 59-61.

[6] І. Олексеюк, О. Парасюк, Л. Піскач, Г. Горгут, О. Змій, О. Криховець, Л. Сиса, Е. Кадикало, О. Строк, О. Марчук, В. Галка, *Квазіпотрійні халькогенідні системи, Т. 1*, Луцьк, Вежа, 1999, 168 с.

[7] М.И. Головей, В.И. Ткаченко, М.Ю. Риган, И.П. Стасюк, *Неорг. матер.* 26(5) (1990) 933-934.

[8] Н.Б. Бабанлы, *Автореф. дисс. ... канд. хим. наук*, Баку, 1991, 23 с.

[9] Н.А. Горюнова, *Сложные алмазоподобные полупроводники*, М., Советское радио, 1968, 268 с.