

УДК 548.735+536.42

Кристалохімічний метод розрахунку границь взаємної розчинності сфалеритної та халькопіритної фаз на прикладі системи $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnSe}$

Л.В. Сиса, І.Д. Олексеюк, В.О. Галка, О.В. Парасюк

*Волинський державний університет, пр. Воли 13, 43009 Луцьк,
E-mail: oleg@lab.univer.lutsk.ua*

Запропоновано напівкількісний (емпіричний) метод розрахунку областей розчинності в двохкомпонентних системах, що утворені сполуками із халькопіритною та сфалеритною структурами. Проведено порівняння експериментальних та розрахованих даних на прикладі системи $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnSe}$.

Ключові слова: халькопірит, сфалерит, параметри ґратки, тверді розчини.

Стаття надійшла до редакції 25.02.2000; прийнята до друку 18.04.2000.

І. Вступ

В системах $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_2\text{-B}^{\text{II}}\text{X}^{\text{VI}}$ відоме утворення тетраєдричних фаз типу $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}_2\text{C}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_4$, які можуть бути окремими проміжними фазами або частиною твердого розчину на основі $\text{B}^{\text{II}}\text{X}^{\text{VI}}$ [1–3]. В системах, де $\text{A}^{\text{I}}=\text{Cu}$ і $\text{B}^{\text{II}}=\text{Zn}$, більш характерний другий варіант, коли на ізотермічних перерізах в підсолідусній області містяться дві однофазні області (тверді розчини на основі вищезгаданих тернарної та бінарної сполук з халькопіритною та сфалеритною структурами, відповідно) та двофазна (їх рівноважне існування). До них належать, зокрема, система $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnSe}$ [1]. Такі перерізи є хорошими моделями для ілюстрації зміни періодів та пониження симетрії елементарної комірки при заміні одного сорту катіонів у тетраєдричних порожнинах ГЦК-підґратки аніонів халькогену на два різні сорти (атомів B^{II} на A^{I} і C^{III}). На їх прикладах можна прослідкувати кристалохімічні особливості взаємного переходу "сфалерит–халькопірит". В деяких системах, де $\text{A}^{\text{I}}=\text{Ag}$

(наприклад $\text{AgGaS}_2\text{-ZnS}$ і $\text{AgInS}_2\text{-ZnS}$ [2]) цей перехід відбувається через в'юрцитну фазу.

У структурі халькопіриту можна виділити три типи тетраєдрів ($\text{A}^{\text{I}}\text{X}^{\text{VI}}_4$, $\text{C}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_4$ та $\text{X}^{\text{VI}}\text{A}^{\text{I}}_2\text{C}^{\text{III}}_2$), які поставлені на ребро відносно площини 001 (рис.1, аніони зображено дуже малими, щоб не загроможувати рисунок). Розміри тетраєдрів $\text{A}^{\text{I}}\text{X}^{\text{VI}}_4$ та $\text{C}^{\text{III}}\text{X}^{\text{VI}}_4$ різні, оскільки відрізняються віддалі $\text{A}^{\text{I}}\text{-X}^{\text{VI}}$ і $\text{C}^{\text{III}}\text{-X}^{\text{VI}}$, а тетраєдри $\text{X}^{\text{VI}}\text{A}^{\text{I}}_2\text{C}^{\text{III}}_2$ за розмірами займають проміжну позицію між ними. При утворенні спільних ланцюжків та шарів у структурі халькопіриту відбувається вирівнювання всіх тетраєдрів по висоті та діагоналі елементарної комірки, що приводить до зміни обох періодів та деформації валентних кутів. Ці зміни характеризуються тетрагональним стисненням τ , яке детально описано у [4].

Наявність двох катіонів різної валентності у тетраєдрі $\text{X}^{\text{VI}}\text{A}^{\text{I}}_2\text{C}^{\text{III}}_2$

приводить до того, що зв'язок $C^{III}-X^{VI}$ є більш ковалентним, ніж зв'язок A^I-X^{VI} , що зумовлює зміщення аніону X^{VI} із центра свого тетраедра у напрямку катіона з

том.

Для експериментального підтвердження запропонованого методу нами було проведено вивчення системи $CuGaSe_2-ZnSe$.

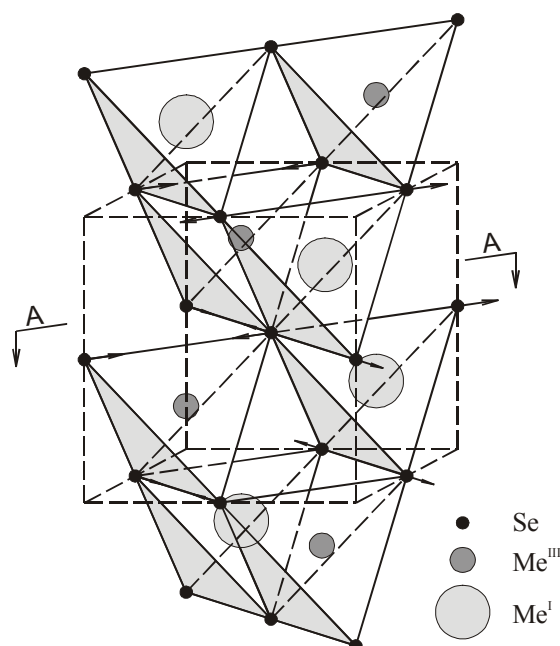


Рис.1. Схема деформації тетраедрів $MeSe_4$ при заміні катіонів одного сорту (Me^{II}) у структурі сфалериту на два різні (Me^{III} і Me^I).

більшою валентністю. Це зміщення описується параметром σ , прямо пов'язаним з плаваючою координатою "x" правильної системи точок (ПСТ) $8d$ у структурі халькопіриту [5].

При випадковому (статистичному) розподілі всіх катіонів по тетраедричних пустотах ГЦК-підрешітки халькогену структура залишається сфалеритною (катіони в ПСТ 4c); при впорядкуванні катіонів по двох різних наборах тетраедричних пустот виникає структура халькопіриту (катіони в ПСТ 4a і 4b, відповідно) [6].

Ці та інші способи опису і порівняння структур сфалериту та халькопіриту у більшості випадків пояснюють експериментальні результати, але не дають можливості кількісно передбачити деформацію вищеповисаних тетраедрів при заміні одних катіонів чи аніонів іншими. Саме тому важко розрахувати зміну періодів ґратки і, відповідно, межі існування твердих розчинів за табличними кристалохімічними даними. Пропонований авторами метод дозволяє проводити згадані розрахунки, які задовільно підтверджуються експеримен-

Ізотермічний переріз вказаної системи вивчався раніше [1], де було виявлено тверді розчини значної протяжності на основі компонентів. Область сумісного існування цих твердих розчинів локалізована в незначному концентраційному інтервалі, що знаходиться між 40 і 50 мол.% $ZnSe$.

II. Методика експерименту

Вихідними зразками для отримання набору емпіричних параметрів (фазовий склад, кристалохімічні характеристики), необхідних для розробки теоретичної моделі процесу, а також для перевірки правильності розрахунків, служили сплави ізотермічного перерізу при 870 К системи $CuGaSe_2-ZnSe$. Синтез сплавів здійснювався з високочистих елементів ($Cu - 99,99$ ваг.%, $Zn - 99,9999$ ваг.%, $Ga - 99,9997$ ваг.%, $Se - 99,997$ ваг.%) у вакуумованих кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила 1470 К. Відпал протягом 500 год проходив при температурі 870 К, після чого ампули із сплавами загартовувались у холодній воді.

Одержані сплави досліджувались диференційно-термічним (дериватограф Паулік–Паулік–Ердей, Pt/Pt–Rh термопари), рентгенофазовим, рентгеноструктурним (дифрактометр ДРОН 4–13, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, зйомка з кроком $0,05^\circ$ і часом експозиції 20 с) та мікроструктурним

III. Результати та їх обговорення

Базовою моделлю для розробки програми розрахунків послужила система $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnSe}$, для якої було побудовано діаграму фазових рівноваг (рис.2). Система вище 1302 К є неквазібінарною, що

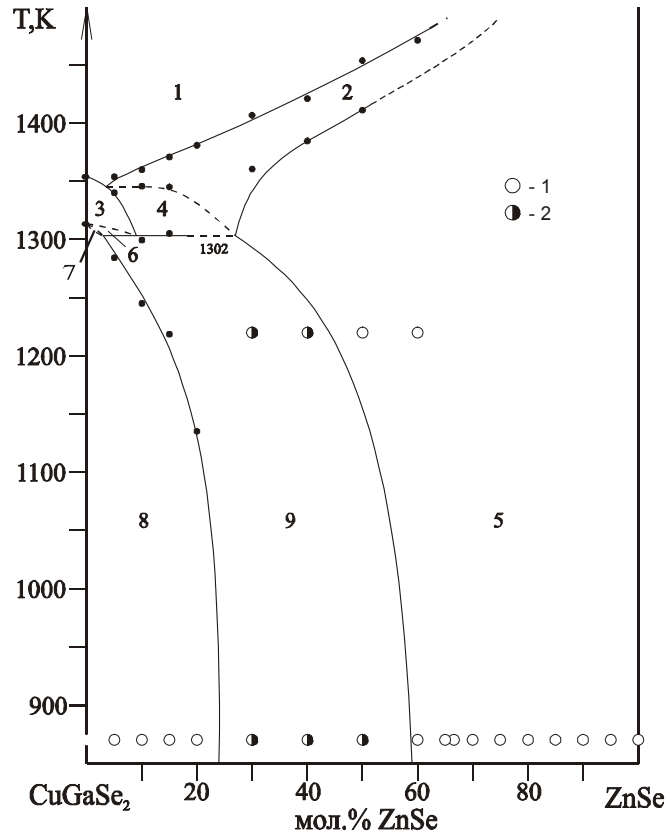


Рис.2. Діаграма фазових рівноваг системи $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnSe}$ (1 – однофазні сплави, 2 – двофазні сплави): 1 – L, 2 – L + β , 3 – L + γ , 4 – L + γ + β , 5 – β , 6 – L + γ + α , 7 – α + γ , 8 – α , 9 – α + β .

(мікроскоп ММУ-3) аналізами. Експериментальні границі твердих розчинів визначались за дифрактограмами (комплекс програм PDWin2), розшифровка кристалічних структур проводилась з використанням комплексу програм структурного аналізу CSD [7].

Теоретична кристалохімічна модель процесу переходу "сфалерит - халькопірит" розраховувалась за авторською методикою. Основою для неї служили табличні іонні радіуси компонентів [8], емпіричні коефіцієнти перекривання (деформації) електронних оболонок, визначені з міжатомних віддалей, значення валентних кутів, склади статистичних сумішей, отримані при кристалохімічному аналізі структур вихідних сполук та проміжкових сплавів.

узгоджується з перитектичним типом утворення CuGaSe_2 ($\text{L} + \gamma \leftrightarrow \text{CuGaSe}_2$) [9]. Ліквідус системи представлений двома полями первинної кристалізації γ -фази та β -твердого розчину на основі ZnSe . Солідусом системи виступає горизонталь при 1302 К, яка, скоріш за все, належить чотирьохфазному нонваріантному процесу, та граничні тверді розчини на основі вихідних сполук (при температурах вище 1302 К). Між солідусом і ліквідусом мають місце дві трьохфазні області (поля 6 і 4). Перша з них належить вторинній кристалізації бінарної перитектики $\text{L} + \gamma \leftrightarrow \text{CuGaSe}_2$, в другій існують фази L, γ і β . Приналежність останньої до якогось процесу можлива після дослідження квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe-Ga}_2\text{Se}_3$.

За даними РФА та МСА визначено

фазовий склад сплавів цієї системи при 870 К і за зміною періодів ґратки визначено фактичні концентраційні границі існування сфалеритної та халькопіритної фаз при вказаній температурі (рис.3). Для встановлення границі β -твердого розчину при вищих температурах проведено додатковий відпал декількох сплавів при 1220 К.

Халькопіритна структура сполуки CuGaSe_2 виводиться заміною іонів цинку у сфалеритній структурі сполуки ZnSe на іони міді та галію (рис.1). За розмірами та кількістю іонів елементарна комірка структури халькопіриту вдвічі більша від

поняттями, прослідкуємо деформацію координаційних многогранників катіонів у процесі їх взаємозаміни. Описаний нижче метод можна вважати напівкількісним, оскільки він не використовує результатів квантовомеханічних розрахунків, а оперує лише табличними та емпіричними даними про структури досліджуваних сполук.

Щоб вивести деякі загальні закономірності процесів взаємозаміни катіонів у цих структурах, введемо таке поняття як "зважений середній радіус" (ρ) для групи катіонів. Це поняття необхідне для визначення розмірів тетрадрів, утворених аніонами навколо катіонів.

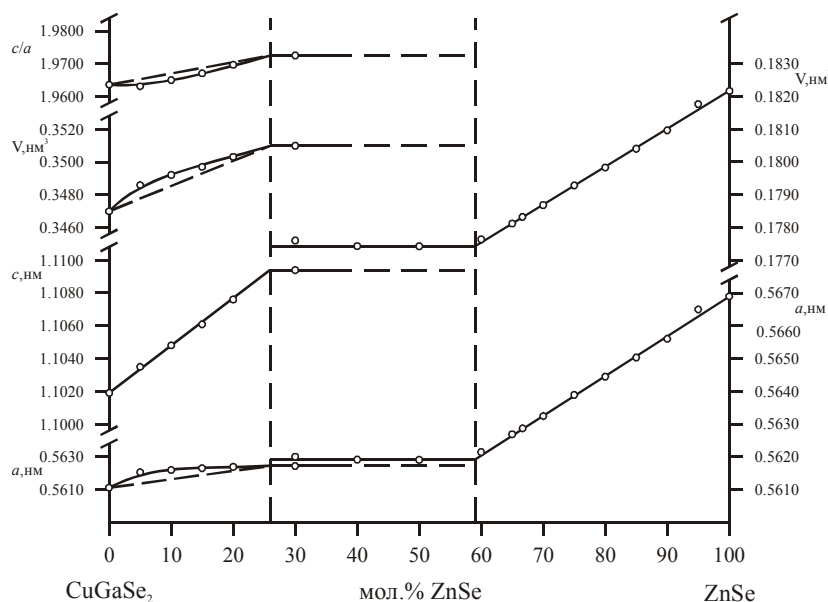


Рис.3. Зміна параметрів елементарних комірок в твердих розчинах системи $\text{CuGaSe}_2 - \text{ZnSe}$.

сфалеритної, тому для збереження загального мотиву структури при кристалохімічному аналізі використано подвоєну сфалеритну комірку (Zn_2Se_2), але сам переріз розрахований на мол.% ZnSe . Наприклад, склад сплаву 33,3 мол. % $\text{CuGaSe}_2 - 66,7$ мол. % ZnSe (1:2 на перерізі) відповідає 50 мол. % CuGaSe_2 на 50 мол. % Zn_2Se_2 (у кристалохімічному розумінні). При цьому складі кількість катіонів цинку рівна сумарній кількості катіонів міді та галію, а співвідношення катіон/аніон вздовж усього перерізу залишається 1:1 (певна кількість цинку заміщається такою ж кількістю міді і галію).

Аналізуючи міжатомні віддалі та валентні кути у досліджених структурах, користуючись простими геометричними

Значення іонних радіусів катіонів (к.ч. 4), що використані для розрахунків, взято з [8]: $r(\text{Cu}^+) = 0,060$; $r(\text{Ga}^{3+}) = 0,047$; $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,060$ нм. ρ для групи катіонів визначається за формулою:

$$\rho = \frac{\sum(r_i \cdot n_i)}{\sum n_i} \quad (1)$$

де r_i - табличний радіус i -го сорту катіонів; n_i - їх кількість у формульній одиниці сплаву.

Іонний радіус селену у [8] подано тільки для к.ч. 6. Його можна перевести в к.ч. 4, домноживши на поправочний коефіцієнт $k \approx 0,94$: $r(\text{Se}^{2-})_{\text{к.ч.6}} = 0,198$ нм; тому $r(\text{Se}^{2-})_{\text{к.ч.4}} = 0,198 \cdot 0,94 = 0,186$ нм. Розраховувався і такий варіант моделі, однак через те, що коефіцієнт 0,94 є дуже

приблизним, то результати мали значну похибку. У зв'язку з цим, аналізуючи міжатомні віддалі Kt-An у структурі чистого ZnSe (для пари катіон-аніон $r_0 = 0,2454$ нм), бачимо, що вони менші від суми іонних радіусів на $\approx 4,9\%$. Це можна описати "коефіцієнтом перекривання електронних оболонок" κ_n :

$$\kappa_n = \frac{r(\text{Kt}-\text{An})_{\text{факт}}}{r(\text{Kt})_{\text{табл}} + r(\text{An})_{\text{табл}}} \quad (2).$$

У випадку ZnSe $\kappa_n = 0,951$; у CuGaSe₂ для відстаней Cu-Se $\kappa_n(1) = 0,944$; для Ga-Se, відповідно, $\kappa_n(2) = 0,973$; в інших

більшою валентністю), що суперечить твердженню авторів [5] про параметр σ . Виходячи з нахилу графіків зміни періодів ґратки (рис.3) в областях твердих розчинів на основі сфалеритної та халькопїритної структур, коефіцієнти перекривання повинні змінюватися пропорційно вмісту ZnSe в наступних межах: $\kappa_n = 0,962 \div 0,951$; $\kappa_n(1) = 0,950 \div 0,943$; $\kappa_n(2) = 0,970 \div 0,963$. Враховуючи це, величину r_0 для сфалеритної структури варто визначати так:

$$r_0 = (\rho + r(\text{An})_{\text{табл}}) \cdot \kappa_n \quad (3)$$

Відстані An-An менші від подвоєного іонного радіусу селену, тобто, аніони не

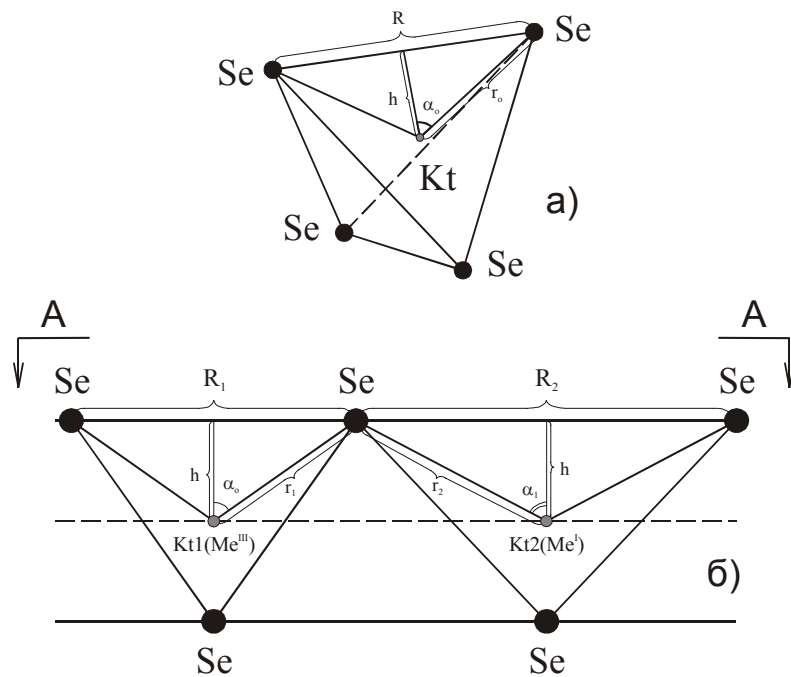


Рис.4. Геометрична інтерпретація формул для визначення періодів ґратки сфалеритної (а) та халькопїритної (б) структур через міжатомні віддалі (r_0, r_1, r_2).

структурах його значення міняється в широких межах – від 0,92 до 1,10. При цьому і в самому CuGaSe₂, і в деяких інших аналогічних сполуках κ_n для зв'язків $\text{Me}^{\text{III}}-\text{X}^{\text{VI}}$ є більшими від κ_n для $\text{Me}^{\text{I}}-\text{X}^{\text{VI}}$ (халькоген сильніше зміщений до катіона з меншою валентністю, ніж до катіона з

дотикаються між собою. Отже, для розрахунку розмірів тетраедрів у зразках з частково заміщеним цинком варто користуватись рис.4. У випадку правильного тетраедра (рис.4,а) довжина його ребра визначається формулою:

$$R = 2 \cdot r_0 \cdot \sin \frac{109,5^\circ}{2} = 2 \cdot r_0 \cdot 0,817 = 1,634 \cdot r_0 \quad (4)$$

Прослідкуємо процес заміни іонів цинку двома іншими із збереженням кубічної структури (статистичне заміщення) та з

виникненням тетрагональної (впорядковане).

У першому випадку при заміні цинку на

менші за розміром катіони зменшується ρ і розмір тетраедрів (тобто, значення періоду "a"); на більші - відповідно, збільшуються. Якщо один катіон заміни більший за цинк, а другий - менший, то вирішальним є середнє арифметичне значення їх радіусів. Оскільки

період "a" сфалеритної структури рівний $2 \cdot R / \sqrt{2}$ (рис.4,а), то робоча формула для визначення періоду кубічної структури через розраховану за табличними даними міжатомну віддаль Kt–An має вигляд:

$$a = \frac{2 \cdot 2}{\sqrt{2}} \cdot r_0 \cdot \sin \frac{109,5^\circ}{2} = 2,310 \cdot (\rho + r(\text{An})_{\text{табл}}) \cdot K_{\Pi} \quad (5)$$

У другому випадку формули для визначення періодів виводяться дещо складніше. Розглянемо розріз халькопіритної структури по площині А-А (рис.1) трохи детальніше (рис.4,б). За даними [10] та інших авторів, у таких структурах тетраедри навколо менших за розміром катіонів (Me1) мають практично правильну форму. Це означає, що їх розміри можна визначати за формулою

(4), враховуючи лише зміну ρ для позицій з меншими катіонами і, відповідно, r_1 . Тетраедри навколо більших за розміром катіонів (Me2) вирівнюються по висоті h з першими, проте розтягуються в напрямку діагоналі основи комірки. Враховуючи це, для обох сортів тетраедрів можна вивести формулу, що визначає їх висоту:

$$h = r_1 \cdot \cos(\alpha_0) = r_1 \cdot \cos \frac{109,5}{2} = 0,577 \cdot r_1 \quad (6)$$

Висота елементарної комірки халькопіритної структури (період "c") становить $8 \cdot h$. Тоді отримаємо:

$$c_{\text{тетр}} = 8 \cdot 0,577 \cdot (\rho_1 + r(\text{An})_{\text{табл}}) \cdot K_{\Pi}(1) = 4,617 \cdot (\rho_1 + r(\text{An})_{\text{табл}}) \cdot K_{\Pi}(1), \quad (7)$$

де ρ_1 - зважений середній радіус для менших за розміром катіонів.

Період $a_{\text{тетр}}$ можна вивести через суму $R_1 + R_2$, що є діагоналлю основи

елементарної комірки халькопіритної структури. Після відповідних математичних перетворень отримаємо формулу:

$$a_{\text{тетр}} = \frac{R_1 + R_2}{\sqrt{2}} = \frac{2 \cdot r_1 \cdot \sin \alpha_0 + 2 \cdot \sqrt{r_2^2 - h^2}}{\sqrt{2}} = \frac{1,633 \cdot (\rho_1 + r(\text{An})) \cdot K_{\Pi}(1) + 2 \cdot \sqrt{((\rho_2 + r(\text{An})) \cdot K_{\Pi}(2))^2 - ((\rho_1 + r(\text{An})) \cdot K_{\Pi}(1) \cdot 0,577)^2}}{\sqrt{2}}, \quad (8)$$

де ρ_2 - зважений середній радіус для більших за розміром катіонів.

Дуже важливим є питання розрахунку складу статистичних сумішей у положеннях катіонів (іншими словами - у яких ПСТ має знаходитись цинк, а в яких - катіони заміни).

Зрозуміло, що кубічний варіант структури може відбутись лише при невпорядкованому розташуванні – розміри всіх катіонних тетраедрів повинні бути однакові. Тоді логічним є висновок, що для існування тетрагонального варіанту різниця

в розмірах катіонних тетраедрів повинна бути максимальною. Для цього катіони з найбільшим і найменшим радіусом повинні знаходитись в різних ПСТ, катіони з проміжковими розмірами - там, де катіони з близького їм радіусу. При цьому, звичайно, треба враховувати загальну кількість катіонів кожного виду та кількість позицій в ПСТ.

Розрахунок усіх можливих варіантів розташування катіонів для досягнення максимальної різниці між ρ_1 і ρ_2 підтвердив вищезгадане припущення. При вмісті ZnSe

Таким чином, вибравши довільний склад сплаву, за значенням ρ можна розрахувати для нього періоди кубічної і тетрагональної елементарної комірки. Для наглядності на рис.3 зображено графіки зміни періодів елементарної комірки для сплавів перерізу $\text{CuGaSe}_2 - \text{ZnSe}$, визначених за рентгенівськими даними. Зміни розрахованих за вищеприписаною методикою параметрів обох варіантів структур зображені на рис.5.

Наступний етап роботи - визначити, який з варіантів кристалічної структури є більш

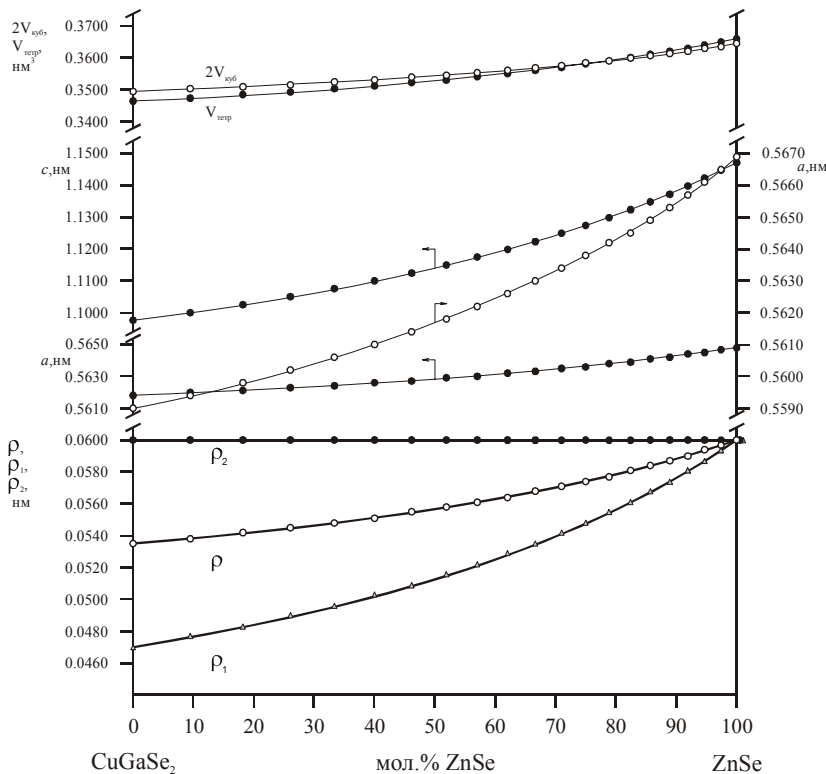


Рис.5. Розрахована зміна параметрів елементарних комірок сфалеритної та халькопіритної фаз системи $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnSe}$.

від 100 до 66,7 мол.% у тетрагональному варіанті структури одна ПСТ (4a) зайнята лише цинком, друга (4c) - сумішшю всіх трьох сортів катіонів. При складі $33,3\text{CuGaSe}_2:66,7\text{ZnSe}$ (1:2) у ПСТ 4a - тільки цинк, у 4c - тільки мідь і галій. При меншому вмісті ZnSe у ПСТ 4a знаходиться цинк і метал, ближчий до нього за іонним радіусом (мідь, практично рівні радіуси), у 4c - решта міді та галій. Та ж схема розташування статистичних сумішей підтвердилась і результатами розшифровки кристалічних структур кількох сплавів перерізу за рентгенівськими даними.

стійким при даному складі сплаву. Знаючи це, можна теоретично розрахувати межі існування твердих розчинів на основі тої чи іншої фази, що і є метою даної роботи. Тут потрібно розглянути кілька важливих моментів. По-перше, мова йде лише про конкретний ізотермічний переріз, тобто, не враховується вплив температури на концентраційні межі існування твердих розчинів. Це питання вивчалось багатьма авторами, наприклад [10,11], однак однозначного підходу до його вирішення не вироблено. По-друге, не визначались термодинамічні параметри переходу.

Виходячи лише з існуючого набору табличних даних, це зробити практично неможливо. По-третє, визначаючим параметром стійкості структури може служити мінімальне значення енергії кристалічної ґратки, однак її розрахунок вартує окремого дослідження.

іонів близькою до сферичної, враховуючи часткове їх перекривання у випадку катіон-аніон та повну його відсутність у випадку аніон-аніон (без врахування ковалентної складової зв'язку), можна оцінити ϕ для кожного зі сплавів за тими ж геометричними поняттями, що

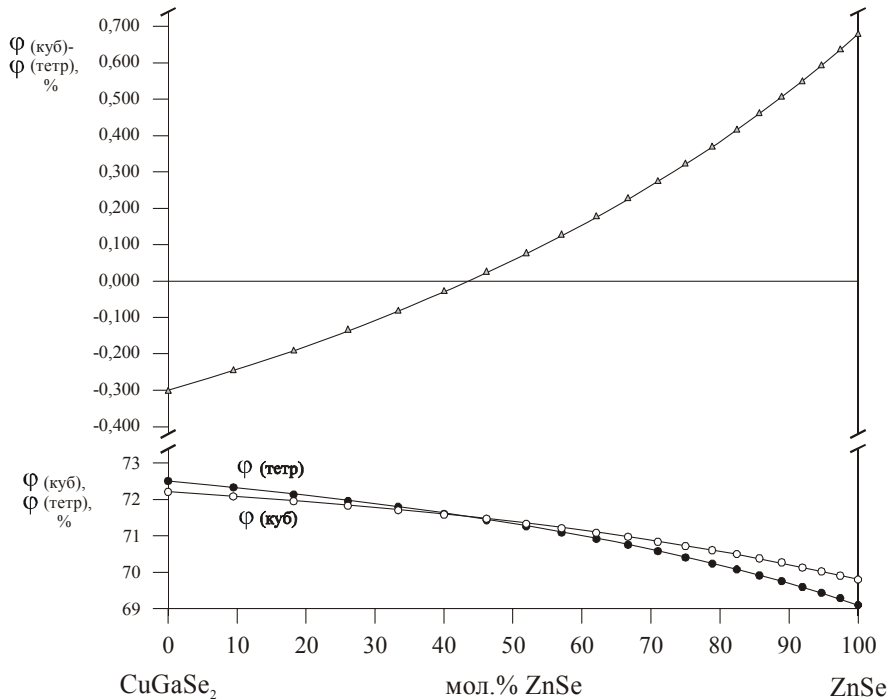


Рис.6. Залежність зміни величини ϕ (куб.), ϕ (тетр.) та різниці між ними від складу в системі $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnSe}$.

Параметром стійкості структури вибрано критерій, тісно пов'язаний з її геометрією - коефіцієнт заповнення простору (ϕ). Вважаючи форму електронних оболонок

використовувались для розрахунку періодів ґратки. Зокрема, формули для визначення ϕ мають вигляд:

для кубічного варіанту:

$$\phi(\text{куб}) = \frac{8 \cdot \kappa_{\Pi} \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot (r(\text{An})^3 + \rho^3)}{2 \cdot (a_{\text{куб}})^3} \cdot 100 = \frac{16,755 \cdot \kappa_{\Pi} (r(\text{An})^3 + \rho^3)}{a_{\text{куб}}} \cdot 100 \quad (9);$$

для тетрагонального варіанту:

$$\phi(\text{тетр}) = \frac{4 \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\kappa_{\Pi}(1) \cdot \rho_1^3 + \kappa_{\Pi}(2) \cdot \rho_2^3 + 8 \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3} \cdot \frac{\kappa_{\Pi}(1) + \kappa_{\Pi}(2)}{2} \cdot r(\text{An})^3 \right)}{(a_{\text{тетр}})^2 \cdot c_{\text{тетр}}} \cdot 100 =$$

$$= \frac{16,755 \cdot (\kappa_{\Pi}(1) \cdot \rho_1^3 + \kappa_{\Pi}(2) \cdot \rho_2^3 + (\kappa_{\Pi}(1) + \kappa_{\Pi}(2))r(\text{An})^3)}{(a_{\text{тетр.}})^2 \cdot c_{\text{тетр}}} \cdot 100 \quad (10),$$

де $\kappa_n(1)$ та $\kappa_n(2)$ - для зв'язків $\text{Me}^{\text{III}}\text{-Se}$ та $\text{Me}^{\text{I}}\text{-Se}$, відповідно.

Як бачимо з рис.6, $\varphi(\text{куб})$ переважає над $\varphi(\text{тетр})$ при великих вмістах ZnSe ; при малих - навпаки. Графіки перетинаються при вмісті $\text{ZnSe} \approx 45$ мол.%, що близько до середини двофазної області (за рентгенівськими даними, рис.3). Звідси можна зробити висновок, що при різниці у значення $\varphi \pm (\approx 0,15\%)$ можливе одночасне існування сфалеритної та халькопіритної структур, а при більшій різниці починається однофазна область.

Для знаходження меж існування твердого розчину на основі сфалеритної фази системи $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnSe}$ можна використати ще один критерій. По мірі заміщення цинку на менші за розміром катіони зменшується розмір катіонних тетрадрів, і, відповідно, відстань Se-Se . Вважаючи, що електронні оболонки аніонів не повинні перекриватись, границею існування твердого розчину можна вважати той склад сплаву, при якому відстань Se-Se стає рівною подвоєному іонному радіусу

селену. Зменшення періоду елементарної комірки при цьому складі повинно припинитись, а φ повинен почати зменшуватись (ρ катіонів зменшується, а розмір тетраедричної порожнини не змінюється). Саме ця точка і відповідає границі твердого розчину на основі ZnSe .

IV. Висновок

Таким чином, використовуючи лише табличні дані та деякі емпіричні величини, отримані шляхом кристалохімічного аналізу структур вихідних сполук, можна з достатньою точністю передбачити геометричну деформацію структурних фрагментів у зразках сплавів проміжкового складу. На основі цих розрахунків можна побудувати графіки зміни періодів елементарної комірки і, відповідно, теоретично передбачити межі існування твердих розчинів без проведення експериментальних робіт або для їх підтвердження.

- [1] V.G. Lambrecht. Preparation and crystal growth of materials in the pseudo-binary $\text{CuInSe}_2\text{-ZnSe}$ and $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnSe}$ systems // *Mat. Res. Bull.* **8**, pp. 1383-1388 (1973).
- [2] [2] И.В. Боднар, Л.В. Чибусова. Диаграмма состояния системы $\text{CuInSe}_2\text{-2ZnSe}$ // *ЖХХ.* **43(11)**, сс. 1913-1915 (1998).
- [3] [3] M. Robbins and M.A. Mikovsky. Preparation and phase relationship in system of the type $\text{ZnS-M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{S}_2$ where $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu, Ag}$ and $\text{M}^{\text{III}} = \text{In, Ga, Al}$ // *J. Solid State Chem.* **5**, pp. 462-466 (1972).
- [4] [4] Н.А. Горюнова, Ю.А. Валов. *Полупроводники $A^2B^4C^6$* . Сов. радио. Москва (1974).
- [5] [5] Л.М. Сусликов, В.Ю. Сливка, М.П. Лисица. *Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах*. Интепрес ЛТД. Киев (1998).
- [6] [6] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники*. Сов. радио. Москва (1968).
- [7] [7] L.G. Akselrud, Yu.N. Grin, P.Yu. Zavalii, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamenskii. CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment // *Collected Abstracts 12th European Crystallographic Meeting. Moscow, 20-29 August 1989*. Nauka, Moscow. **3**, p.155 (1989).
- [8] [8] В.С. Урусов. *Теоретическая кристаллохимия*. Изд. Моск. ун-та. Москва (1987).
- [9] [9] Л.С. Палатник, Е.К. Белова. Исследование закономерностей в полупроводниковых системах типа $A^2C^{\text{VI}}\text{-B}^{\text{III}}C^{\text{VI}}_3$ // *Неорган. матер.* **3(12)**, сс.2194-2202 (1967).
- [10] [10] C. Rincon. On the order-disorder phase transition in ternary compounds. // *Solid. State Commun.* **64(5)**, pp. 663-665 (1987).
- [11] [11] P. Grima Gallardo. $\text{Hg}_{2x}(\text{CuIn})_{1-x}\text{Se}_2$ Alloys: Phase Diagram and Lattice Parameter Values // *Phys. stat. sol.* **130**, pp. 39-44 (1992).

Crystallographical method of computation of mutual solid solubility limits sphalerite and chalcopyrite phases on the $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnSe}$ system example

L.V. Sysa, I.D. Olekseyuk, V.O. Halka, O.V. Parasyuk

Volynskiy State University, Voly avn., 13, 43009, Lutsk

We suggested the half-quantitative (empirical) method of calculation of solid solubility regions in two-components system, which is formed with chalcopyrite and sphalerite structure phases. Took place the comparing of experimental and calculated data with the $\text{CuGaSe}_2\text{-ZnSe}$ system example.