

УДК 536.42,48, 681.81,23

Л.В. Піскач, О.В. Парасюк, І.Д. Олексеюк, В.Я. Галаган
Система CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂

*Волинський державний університет імені Лесі Українки,
кафедра загальної та неорганічної хімії,
пр. Волі, 13, м. Луцьк, 43025
E-mail: oleg@lab.univer.lutsk.ua*

Методами ДТА, РФА та МСА досліджені фазові рівноваги в квазіпотрійній системі CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂. Побудовано фазові діаграми чотирьох політермічних перерізів, проекцію поверхні ліквідуса, ізотермічний переріз при 670 К. Тетрарних фаз в системі не виявлено. Встановлено характер і температури протікання моно- та нонваріантних процесів.

Ключові слова: халькогеніди, фазова діаграма, поверхня ліквідуса, ізотермічний переріз.

Стаття поступила до редакції 30.07.2001; прийнята до друку 12.12.2002.

I. Вступ

Дослідження квазіпотрійної системи CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂ є продовженням систематичного вивчення систем типу A^{II}X-B^{III}₂X₃-C^{IV}X₂ (A^{II}-Zn, Cd, Hg; B^{III}-Ga, In; C^{IV}-Si, Ge, Sn; X-S, Se) і представляє інтерес у зв'язку із наявністю в ній сполук, які знаходять практичне застосування. Крім того, у зв'язку із розробкою технології вирощування монокристалів сполук A^{II}B^{III}₂X₄ з нестехіометричних складів розчинно-розплавним методом, необхідно є побудова поверхонь ліквідуса відповідних квазіпотрійних систем і встановлення шляхів кристалізації фаз. Для трьох квазіпотрійних систем із вищевказаного типу (CdSe-Ga₂Se₃-GeSe₂ [1,2], HgSe-Ga₂Se₃-GeSe₂ [3], HgSe-Ga₂Se₃-SnSe₂ [4]) стабільні діаграми стану нами побудовані раніше і використовувались для вибору вихідних складів при вирощуванні монокристалів потрійних сполук [5]. В семи квазіпотрійних системах (CdS-Ga₂S₃-GeSe₂ [6], Zn(Cd,Hg)Se-Ga₂Se₃-GeSe₂ [7], Zn(Cd,Hg)Se-Ga₂Se₃-

SnSe₂ [8]) встановлено області склоутворення. Область існування скла в системі CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂ локалізована поблизу бінарної евтектики системи Ga₂Se₃-SnSe₂ в інтервалі 75-83 мол. % SnSe₂. Максимальний вміст CdSe у склі становить 4 мол. % [8].

Бінарні сполуки CdSe, Ga₂Se₃ і SnSe₂ плавляться конгруентно при 1523 [9], 1283 [10] і 948 К [11], відповідно, володіють вузькими областями гомогенності, що включають стехіометричний склад і можуть виступати компонентами квазіпотрійної системи CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂. Кадмій селенід кристалізується в структурі вюрциту (просторова група P₆3mc) з параметрами гексагональної комірки a = 0,42999, c = 0,70109 нм [12]. Сполука Ga₂Se₃ кристалізується в структурному типі сфалериту (просторова група F₄3m), a = 0,5422 нм [13]. SnSe₂ кристалізується в тригональній структурі (просторова група P₃m1), a = 0,3811; c = 0,6137 нм [14].

Відомості по обмежуваних системах CdSe-Ga₂Se₃, CdSe-SnSe₂ і Ga₂Se₃-SnSe₂ наведені в роботах [15-22]. Систему CdSe-Ga₂Se₃ досліджено в роботах [15,16], результати яких в основному узгоджуються між собою. В даній системі утворюється сполука CdGa₂Se₄, що плавиться конгруентно при 1238 К, і при 1103 К володіє поліморфним перетворенням [16]. Евтектичні точки мають координати 38 та 59 мол. % Ga₂Se₃ і 1213 К та 1193 К, відповідно [15]. На основі компонентів існують тверді розчини. При 870 К зі сторони CdSe тверді розчини містять до 9 мол. % Ga₂Se₃ (α -фаза); розчинність CdSe в Ga₂Se₃ складає 18 мол. % [2], що дещо менше від даних [15,16]. Низькотемпературна модифікація CdGa₂Se₄ кристалізується в структурі дефектного халькопіриту (тіогалату кадмію) в просторовій групі $I\bar{4}$ з параметрами кристалічної ґратки $a = 0,5700$ і $c = 1,0805$ нм [17].

Дослідження системи CdSe-SnSe₂ проводились в [18-20]. В роботі [18] вказується на можливість існування потрійної сполуки складу CdSnSe₃. Згідно [19,20], діаграма стану є евтектичного типу. Положення евтектичної точки 78 мол. % SnSe₂ і 893 К практично співпадають в обох роботах. На основі вихідних сполук є незначна розчинність (не перевищує 1 мол. % при температурі 823 К) [19].

Система Ga₂Se₃-SnSe₂ досліджувалась в роботах [21,22]. Система є квазібінарним

перерізом у потрійній системі Ga-Sn-Se і відноситься до V типу за класифікацією Розебома. Координати евтектичної точки: 833 К та 77 мол. % SnSe₂. На основі бінарних сполук при температурі відпалу 720 К утворюються тверді розчини протяжністю 0-10 та 95-100 мол. % SnSe₂ [21]. В пізнійшій роботі [22] температура евтектики дещо більша, що узгоджується із нашими результатами (868 К), одержаними при дослідженні системи HgSe-Ga₂Se₃-SnSe₂ [4].

II. Експериментальна частина

Сплави досліджуваної системи готували з високочистих речовин (Cd – марки “Екстра”, Ga – 99,9997 ваг. %; Sn – В-4, Se – ОСЧ 22-4). Синтез проводився зплавленням розрахованих кількостей компонентів у вакуумованих кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу складала 1070-1470 К в залежності від складу зразків у системі. Всі сплави відпалювались при 670 К протягом 250 год, після чого проводилось їх загартування в холодній воді.

Дослідження одержаних сплавів здійснювалось диференційно-термічним (ДТА), рентгенофазовим (РФА) та мікроструктурним (МСА) аналізами. Запис кривих ДТА проводився на установці складеній із печі “Термодент”, двокоординатного самописця ПДА-1 та

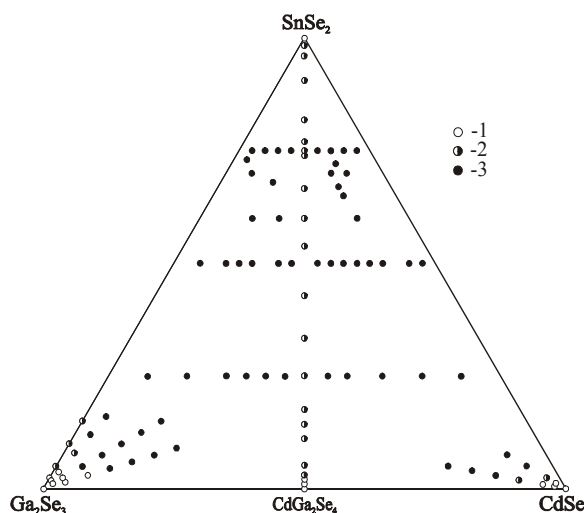


Рис. 1. Склади досліджуваних сплавів в квазіпотрійній системі CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂ (1 – однофазні сплави, 2 – двофазні сплави, 3 – трифазні сплави).

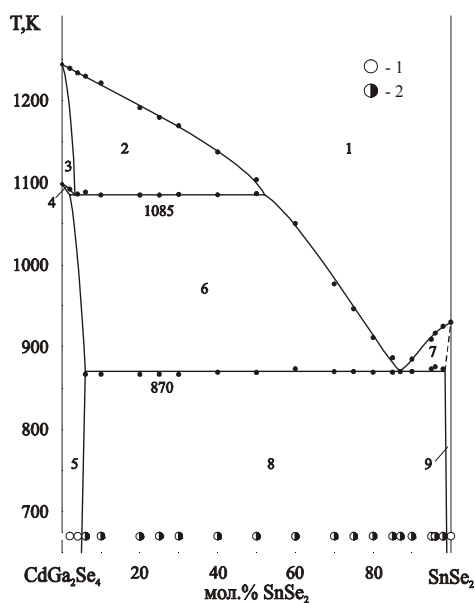


Рис. 2. Діаграма стану системи CdGa₂Se₄-SnSe₂ (1 – однофазні сплави, 2 – двофазні сплави): 1 – L, 2 – L+δ', 3 – δ', 4 – δ'+δ, 5 – δ, 6 – L+δ, 7 – L+γ, 8 – δ+γ, 9 – γ.

блоку підсилення сигналу термопари. Швидкість нагрівання становила 11 К/хв. Для калібрування використовували Cu, Ag, Ge, NaCl, Sb, Te і Sn. Рентгенофазовий аналіз проводився на дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK_α випромінювання), а мікроструктурний аналіз на мікроскопі ММУ-3.

III. Результати експерименту

Для побудови проекції поверхні ліквідуса та ізотермічного перерізу при 670 К в квазіпотрійній системі CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂ вивчали чотири перерізи середини концентраційного трикутника та окремі сплави для уточнення координат нонваріантних точок і граничних твердих розчинів. Фазовий та хімічний склад досліджуваних зразків представлені на рис. 1.

Переріз CdGa₂Se₄-SnSe₂ квазібінарний, евтектичного типу (рис. 2). Координати евтектичної точки: 87 мол. % SnSe₂ та 870 К. Горизонталь при 1085 К зумовлена метатектичним розпадом δ'-твердих розчинів на основі ВТР-модифікації CdGa₂Se₄ (δ' ⇌ δ + L). Ліквідус перерізу складається з ділянок первинної кристалі-

зації δ'- та δ-твердих розчинів на основі ВТР- та НТР-модифікацій CdGa₂Se₄ відповідно та γ-твердого розчину на основі SnSe₂. Протяжність δ-твердого розчину при 670 К, за результатами рентгенофазового та мікροструктурного аналізів становить 5 мол. % SnSe₂. Дифрактограма CdGa₂Se₄ добре проіндексувалася в тетрагональній структурі (пр. гр. I $\bar{4}$) з періодами елементарної комірки a = 0,57430(6), c = 1,0752(2) нм, що добре узгоджується з результатами [17]. В межах δ-твердого розчину відбувається їх зростання до a = 0,57455(8), c = 1,0759(2) нм граничного складу. При цій же температурі γ-твердий розчин містить менше 2 мол. % CdGa₂Se₄. Сплав із вмістом 98 мол. % SnSe₂ є двофазним, згідно мікροструктурного аналізу, але зміна (в сторону зменшення) піків на дифрактограмах сплавів середини перерізу, в порівнянні із чистим SnSe₂, вказує на присутність незначної розчинності.

Переріз CdGa₂Se₄-SnSe₂ є триангулюючим і розбиває досліджувану квазіпотрійну систему на дві підсистеми: CdSe-CdGa₂Se₄-SnSe₂, CdGa₂Se₄-Ga₂Se₃-SnSe₂.

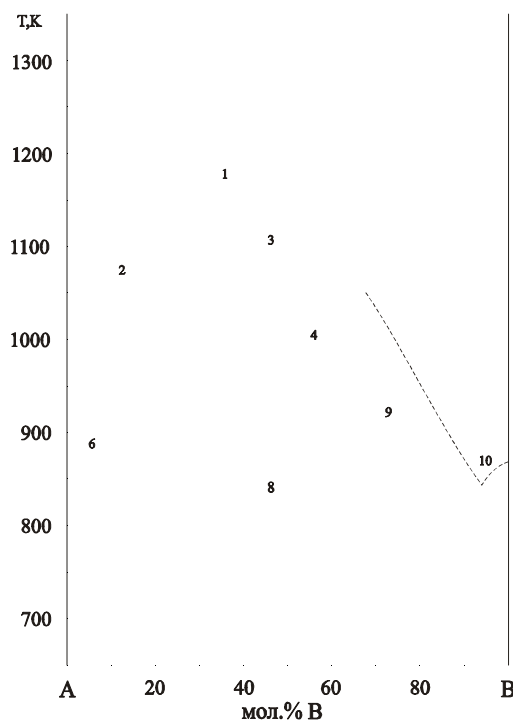


Рис. 3. Фазова діаграма перерізу А-В: 1 – L, 2 – L+ α , 3 – L+ δ' , 4 – L+ δ , 5 – L+ β , 6 – L+ α + γ , 7 – L+ α + δ , 8 – L+ γ + δ , 9 – L+ β + δ , 10 – L+ β + γ , 11 – α + γ , 12 – α + γ + δ , 13 – γ + δ , 14 – β + γ + δ , 15 – β + γ .

Ліквідус **перерізу А-В** (рис. 3), який проходить по ізоконцентраті 25 мол. % SnSe_2 , складається з п'яти ділянок первинної кристалізації α -, δ -, δ' -, δ - та β -твердих розчинів на основі CdSe , НТ-, ВТ- і НТ- CdGa_2Se_4 та Ga_2Se_3 , відповідно. Солідус представлений горизонталями при 858 К та 843 К, що належать площинам потрійних евтектичних процесів $L \leftrightarrow \alpha + \delta + \gamma$ і $L \leftrightarrow \beta + \delta + \gamma$ та кривими завершення вторинної кристалізації бінарних евтектик $L \leftrightarrow \alpha + \gamma$, $L \leftrightarrow \beta + \gamma$ та $L \leftrightarrow \delta + \gamma$. Між лініями ліквідуса та солідуса, крім полів первинної кристалізації, переріз перетинає п'ять об'ємів вторинної кристалізації $L + \alpha + \gamma$, $L + \alpha + \delta$, $L + \delta + \gamma$, $L + \beta + \delta$ та $L + \beta + \gamma$. Горизонталь при 1085 К відповідає поліморфному перетворенню кадмій селеногалату.

Переріз С-Д (рис. 4), який відповідає ізоконцентраті 50 мол. % SnSe_2 , за своєю будовою є подібний до попереднього. Ліквідус складається з ділянок первинної кристалізації α -, δ - та β -твердих розчинів. Нижче полів первинної кристалізації переріз є аналогічний до попереднього. Результати МСА вказують на евтектичний характер

кристалізації сплавів.

Переріз F-G (ізоконцентрата 75 мол. % SnSe_2) проходить через п'ять полів первинної кристалізації, з яких два (поля **3**) належать первинній кристалізації γ -твердих розчинів на основі SnSe_2 , і по одному полям первинної кристалізації α -, δ -, β -твердих розчинів (рис. 5). Вторинна кристалізація представлена полями $L + \alpha + \gamma$ (**6**), $L + \delta + \gamma$ (**7**) та $L + \beta + \gamma$ (**8**). Солідус та підсолідусна частина є такими ж, як і у двох попередніх перерізах.

На основі одержаних експериментальних результатів по вивченню фазових рівноваг чотирьох політермічних перерізів, окремих сплавів та використовуючи літературні дані по обмежуючих квазібінарних системах, побудована **проекція поверхні ліквідуса квазіпотрійної системи $\text{CdSe-Ga}_2\text{Se}_3\text{-SnSe}_2$** (рис. 6). Тетрарних проміжних фаз не виявлено. Побудована проекція поверхні ліквідуса складається з п'яти полів первинної кристалізації фаз: α -, β -, γ -, δ - та δ' -твердих розчинів на основі CdSe , Ga_2Se_3 , SnSe_2 та НТ- і ВТ-модифікацій CdGa_2Se_4 , відповідно. Поля

Система CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂

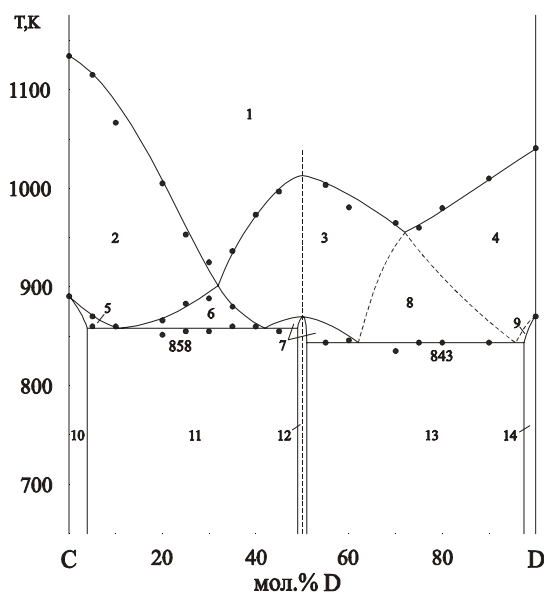


Рис. 4. Фазова діаграма перерізу C-D: 1 – L, 2 – L+α, 3 – L+δ, 4 – L+β, 5 – L+α+γ, 6 – L+α+δ, 7 – L+γ+δ, 8 – L+β+δ, 9 – L+β+γ, 10 – α+γ, 11 – α+γ+δ, 12 – γ+δ, 13 – β+γ+δ, 14 – β+γ.

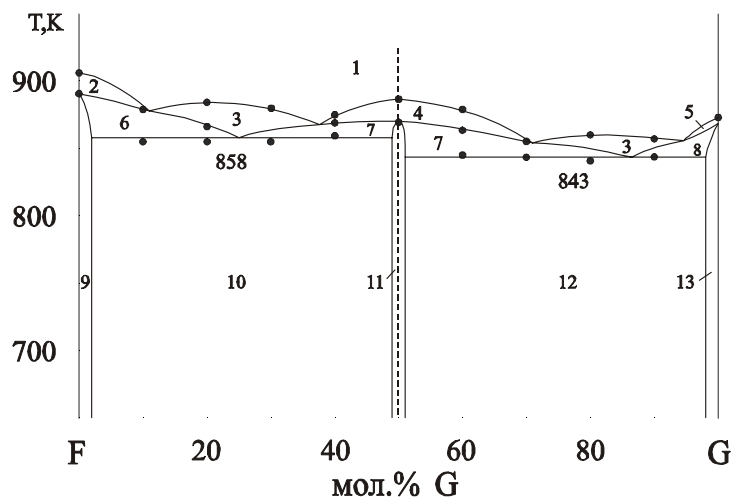


Рис. 5. Фазова діаграма перерізу F-G: 1 – L, 2 – L+α, 3 – L+γ, 4 – L+δ, 5 – L+β, 6 – L+α+γ, 7 – L+γ+δ, 8 – L+β+δ, 9 – α+γ, 10 – α+γ+δ, 11 – γ+δ, 12 – β+γ+δ, 13 – β+γ.

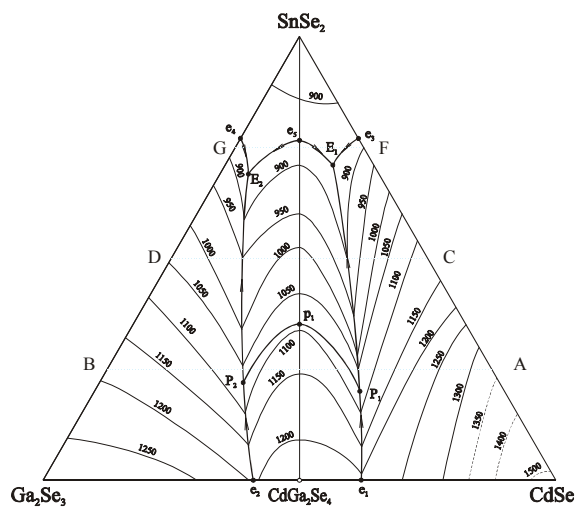
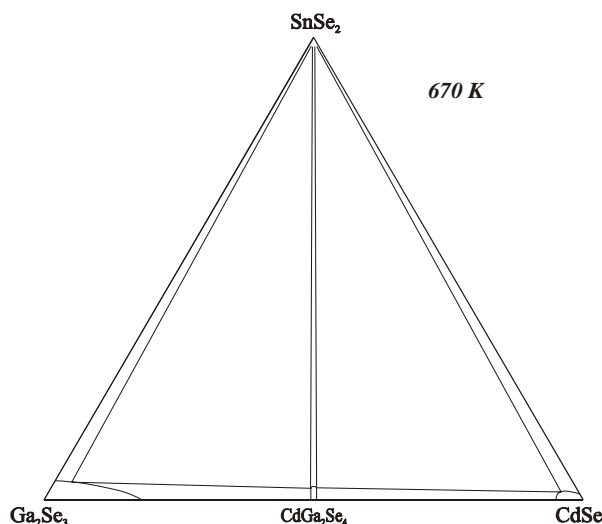


Рис. 6. Проекція поверхні ліквідуса квазіпотрійної системи CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂.

Рис. 7. Ізотермічний перетин квазіпотрійної системи CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂ при 670 К.

Таблиця

Характер і температури протікання потрійних неваріантних процесів квазіпотрійної системи CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂

Нонвар. точка	Процес	Склад, мол. %			Т, К
		CdSe	Ga ₂ Se ₃	SnSe ₂	
E ₁	$L \Leftrightarrow \alpha + \delta + \gamma$	21	8	71	858
E ₂	$L \Leftrightarrow \beta + \delta + \gamma$	5	26	69	843
P ₁	$L + \delta' \Leftrightarrow \alpha + \delta$	52	28	20	1085
P ₂	$L + \delta' \Leftrightarrow \beta + \delta$	28	50	22	1085

первинної кристалізації розділені між собою за допомогою десяти моноваріантних ліній та десяти неваріантних точок, з яких шість відповідають подвійним та чотири потрійним неваріантним процесам. Склади потрійних перитектичних визначалися геометрично, а потрійних евтектичних точок, крім того, ще й експериментально. Характер та температури протікання потрійних неваріантних процесів узагальнені в таблиці.

Для побудови **ізотермічного перерізу квазіпотрійної системи CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂ (670 К)** було додатково проведено дослідження в областях концентрацій, що прилягають до сполук CdSe і Ga₂Se₃. З цією метою було виготовлено ряд сплавів, розміщених по 6 променях (рис. 1). Дослідження сплавів проводилося рентгенофазовим і мікроструктурним аналізами.

Область розчинності на основі Ga₂Se₃ у квазібінарній системі Ga₂Se₃-SnSe₂ при 670 К становить ~ 7 мол. % SnSe₂, що дещо

менше ніж наведено у роботі [21] (~10 мол. % SnSe₂). Протяжність твердого розчину у квазібінарній системі CdSe-Ga₂Se₃ становить 0-18 мол. % CdSe. В середині концентраційного трикутника область існування β -твердого розчину на основі Ga₂Se₃ витягнута вздовж системи CdSe-Ga₂Se₃.

Розчинність на основі CdSe має краплеподібну форму і також локалізована вздовж обєжуючої сторони CdSe-Ga₂Se₃. Максимальний вміст Ga₂Se₃ не перевищує 5 мол. %, SnSe₂ – 2 мол. %.

В цілому, при 670 К ізотермічний перетин квазіпотрійної системи CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂ (рис. 7) містить дві трифазні області $\alpha + \delta + \gamma$ і $\beta + \delta + \gamma$, які розділені між собою двофазною областю $\delta + \gamma$ (переріз CdGa₂Se₄-SnSe₂). На основі всіх сполук системи знайдені тверді розчини. Найменша розчинність існує на основі SnSe₂ (менше 2 мол. % CdGa₂Se₄).

- [1] И.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк. Система CdSe–Ga₂Se₃–GeSe₂ // *Журн. неорган. химии*, **40**(2), сс. 315-319 (1995).
- [2] I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, L.V. Sysa, Yu.Yu. Yurchenko. The CdSe–Ga₂Se₃–GeSe₂ system at 870 K // *Polish J. Chem.*, **71**(6), pp.701-704 (1997).
- [3] I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, P.S. Salamakha, Yu.M. Prots. The phase equilibria in the quasi-ternary HgSe–Ga₂Se₃–GeSe₂ system // *J. Alloys Comp.*, **238**, pp.141-148 (1996).
- [4] И.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк. Фазовые равновесия в квазитройной системе HgSe–Ga₂Se₃–SnSe₂ // *Журн. неорган. химии*, **42**(5), сс. 838-842 (1997).
- [5] I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk. Системы Cd(Hg)Se–Ga₂Se₃–GeSe₂ і технологія монокристалів Cd(Hg)Ga₂Se₄ // *Proc. First Int. Conf. Material Sci. of Chalcogen. and Diamond-Structure Semiconductors*. Chernivtsi. p. 111, (1994).
- [6] S. Barnier, M. Guittard, C. Julien. Glassformation and structural studies of chalcogenide glasses in the CdS–Ga₂S₃–GeS₂ system.// *Mater. Sci. and Eng.*, **7**(3), pp. 209-214 (1990).
- [7] I.Д. Олексеюк, О.В. Парасюк, В.В. Божко, В.В. Галян, І.І. Петрусь. Склоутворення в системах Zn(Cd,Hg)Se–Ga₂Se₃–GeSe₂ // *Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки Рівненського педінституту*, **3**, сс. 158-162 (1997).
- [8] I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, V.V. Bozhko, I.I. Petrus', V.V. Galyan. Formation and properties of the quasi-ternary Zn(Cd,Hg)Se–Ga₂Se₃–SnSe₂ system glasses // *Functional Materials*, **6**(3), pp. 474-478 (1999).
- [9] И.Н. Один, В.В. Гринько. Давление и состав пара над образцами системы CdSe–GeSe₂ // *Журн. неорган. химии*, **36**(7), сс.1860-1864 (1991).
- [10] Л.С. Палатник, Е.К. Белова. Исследование диаграммы состояния Ga–Se // *Изв. АН СССР. Неорган. материал*, **2**(4), сс. 770-771 (1966).
- [11] М.И. Караханова, А.С. Пашинкин, А.В. Новоселова. О диаграмме состояния системы олово–селен // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **2**(7), сс. 138-141 (1966).
- [12] R.R. Reeber. Lattice parameter and stoichiometric Variations in CdSe // *J. Mater. Sci.*, **11**(3), pp. 590-591 (1976).
- [13] P.H. Hamilton. Advancts in III-V and II-VI Semiconductor Compounds // *Semicond. Prod. and Sol. State Technol.*, **7**(6), pp. 15-20 (1964).
- [14] P. Villars. *Pearson's Handbook*, Desk Edition, Materials Park, OH 44073 (1997).
- [15] М.Р. Tyrziu, S.I. Radautsan, M.M. Markus, S.M. Kolosenko. State Diagram of CdSe–Ga₂Se₃ // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **3**(4), pp. 293-296 (1970).
- [16] A.M. Loireau-Lozas'h, M. Guittard, J. Flahaut. Diagramme de phases du systeme Ga₂Se₃–CdSe // *Mat. Res.Bull.*, **20**, pp. 443-451 (1985)
- [17] L. Castaldi, M.G. Simeone, S. Viticoli. Cation ordering and crystal structures in AGa₂X₄ compounds (CoGa₂S₄, CdGa₂S₄, CdGa₂Se₄, HgGa₂Se₄, HgGa₂Te₄) // *Sol. Stat. Com.*, **55**(7), pp. 605-607 (1985).
- [18] А.А. Галиулин, И.Н. Один, А.В. Новоселові. Системы ZnSe–SnSe, ZnSe–SnSe₂, CdSe–SnSe₂ // *Журн. неорган. хими*, **27**(1), сс. 266-268 (1985).
- [19] О.В. Парасюк, Л.В. Пискач, И.Д. Олексеюк. Система Cu₂Se–CdSe–SnSe₂ // *Журн. неорган. хими*, **44**(8), сс.1363-1367 (1999).
- [20] С.И. Радауцан, Р.А. Иванова. Образование твердых растворов на основе сложных соединений типа A^{II}B^{IV}C^{VI}₃ // *Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук*, **10**(88), сс. 64-70 (1961).
- [21] А.З. Гаджиева, Б.Н. Мардахаев, П.Г. Рустамов. Синтез и исследования сплавов системы Ga₂Se₃–SnSe₂ // *Уч. зап. Азерб. ун-та. Сер. хим.*, **1**, сс.15-20 (1976).
- [22] F. Allapini, J. Flahaut, P.H. Foureroy et al. Diagramme de phases du systeme ternaire GaSe–SnSe–Se. Domaine formatan de verres // *Ann. Chim. (France)*, **6**(6), pp. 501-514 (1981).

L.V. Piskach, O.V. Parasyuk, I.D. Olekseyuk, V.Ya. Galagan

The CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂ System

*Department of General and Inorganic Chemistry,
Volyn State University,
13, Voli Av., Lutsk, 43025 Ukraine,
E-mail: oleg@lab.univer.lutsk.ua*

The phase equilibrium in the quasi-ternary CdSe-Ga₂Se₃-SnSe₂ system has been investigated using differential-thermal, X-Ray phase and metallography. Phase diagrams of four vertical sections, projection of the liquid's surface and the isothermal section of the system at 670 K have been constructed. Any quaternary intermediate phases have not been observed in the system. Type and temperature of the respective mono- and invariant processes were established.