

УДК 546.56.682.18.23

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ ТА ПОБУДОВА ІЗОТЕРМІЧНОГО ПЕРЕРІЗУ КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-“P}_2\text{Se}_4\text{”}$

Мотря С.Ф.<sup>1</sup>, Приц І.П.<sup>1</sup>, Поторій М.В.<sup>2</sup>, Товт В.В.<sup>1</sup>, Милян П.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НДІ фізики і хімії твердого тіла УжНУ, 88000, Ужгород, Підгірна, 46

<sup>2</sup>Кафедра неорганічної хімії УжНУ, 88000, Ужгород, Підгірна, 46

Для прогнозування характеру взаємодії в квазіпотрійних системах в монографії [1] пропонується двоетапний процес. Перший етап передбачає виявлення загальних закономірностей на основі систематики хімічних речовин, фізико-хімічного критерію та термодинамічних характеристик вихідних сполук. Це дозволяє виключити з подальшого розгляду безперспективні системи, визначити найбільш доцільну послідовність дослідження потрійних систем. Другий етап базується на використанні комплексу кристалохімічних, геометричних фізичних та хімічних критеріїв і визначає, чи буде проміжна фаза хімічною сполукою, чи твердим розчином.

Халькогенідні фази є важливими функціональними напівпровідниковими матеріалами сучасної техніки. Тому для виявлення і реалізації прикладних можливостей тетраарних халькогенідів актуальним є дослідження характеру їх утворення, областей гомогенності, вивчення фізико-хімічних та фізичних властивостей.

В даній роботі проведено дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ , як одного з квазібінарних перерізів системи  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-“P}_2\text{Se}_4\text{”}$ , та побудова її ізотермічного перерізу.

При синтезі сплавів системи  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  в ролі вихідних компонентів нами використовувались

попередньо синтезована тернарна сполука  $\text{CuInSe}_2$  та елементарні червоний фосфор і селен особливої чистоти, розраховані у стехіометричних кількостях. Одержання інших сплавів системи  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-“P}_2\text{Se}_4\text{”}$  здійснювалось з високочистих елементарних компонентів. Синтез проводили двоштанпературним методом у вакуумованих кварцових ампулах, причому температура порожнього кінця ампули була на 20-30 градусів вище зони синтезу. Це унеможливило сублімацію летких компонентів під час синтезу. Вихідну шихту повільно протягом трьох діб нагрівали до максимальної температури 920-950 К і витримували протягом 2-х тижнів. Потім протягом однієї доби температуру понижували до 670 К і протягом 14 діб проводили гомогенізуючий відпал одержаних сплавів. Синтезовані зразки гартували у льодяній воді. Одержані сплави мали темно-сірий колір з металевим блиском.

Дослідження одержаних сплавів проводили класичними фізико-хімічними методами: диференціально-термічним (ДТА), рентгенофазовим (РФА) аналізами. Ідентифікацію сплавів та визначення періодів комірок проводили з використанням комплексу програм “Karta” та “Latic” [2].

За результатами ДТА побудована діаграма стану системи  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  (рис.1). Досліджувана система характеризується перитектичною взаємодією

з обмеженою взаємною розчинністю вихідних компонентів і відноситься до IV-го типу діаграм стану за Розебомом. При температурі  $880 \pm 5$  К сполука  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  розчиняє  $\approx 30$  мол.%  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  ( $\alpha$ -твердий розчин); а  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  при цих умовах розчиняє  $\approx 28$  мол.%  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  ( $\beta$ -твердий

розчин). З пониженням температури взаємна розчинність сполук зменшується. Між  $\alpha$ -твердим розчином на основі  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  і рідиною L при температурі  $903 \pm 5$  К проходить перитектична реакція з утворенням  $\beta$ -твердих розчинів.

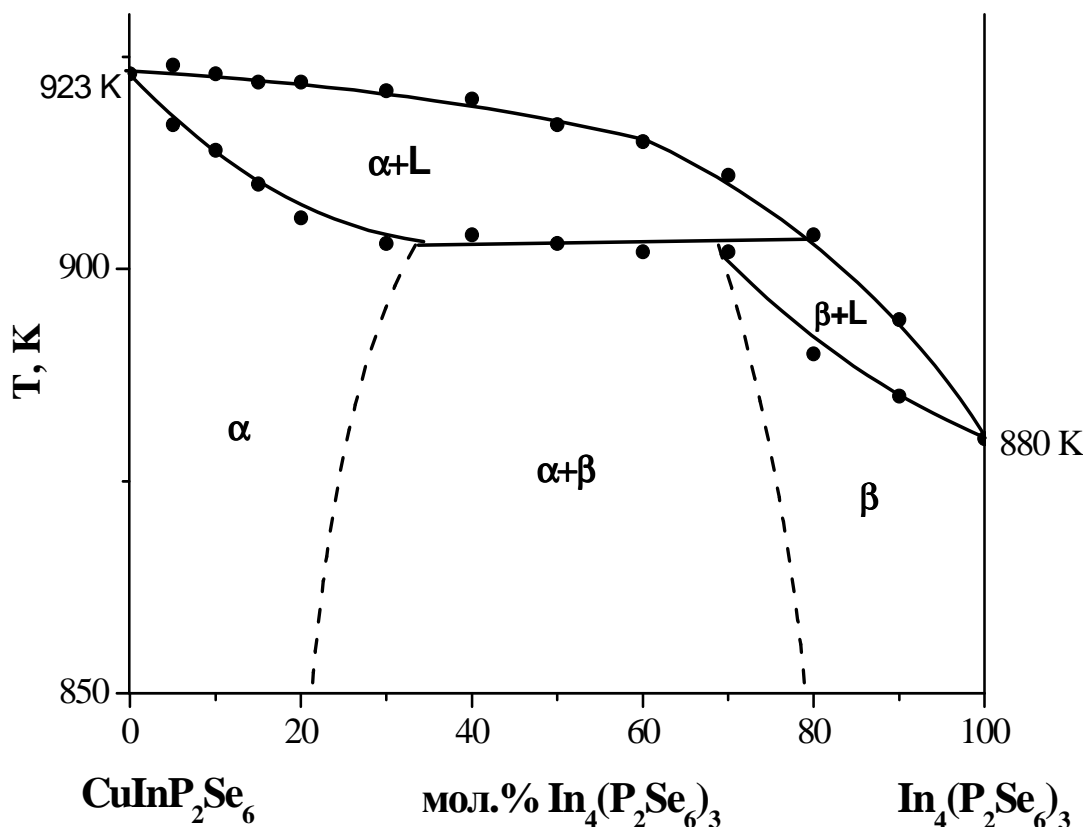
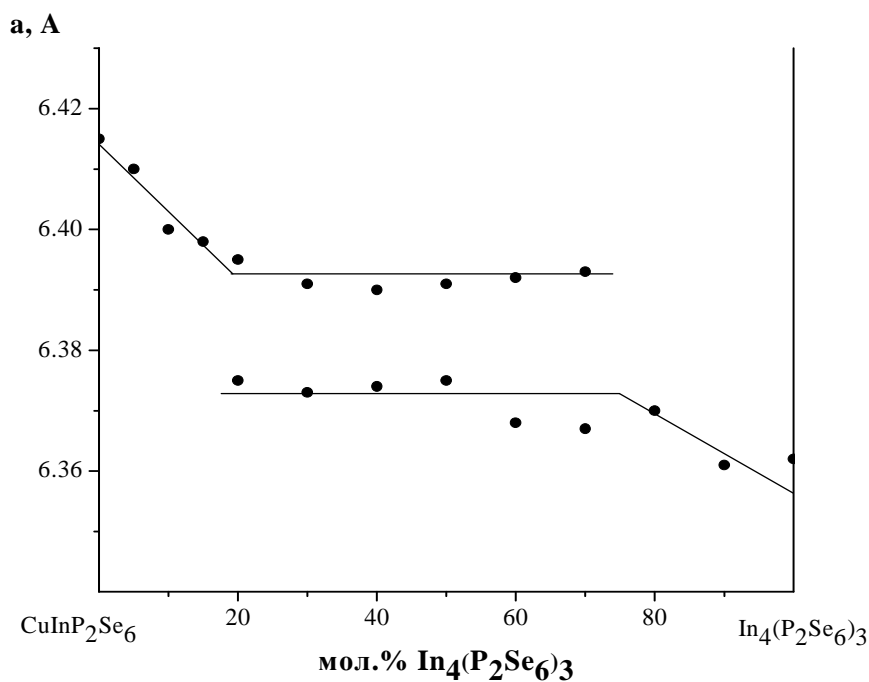


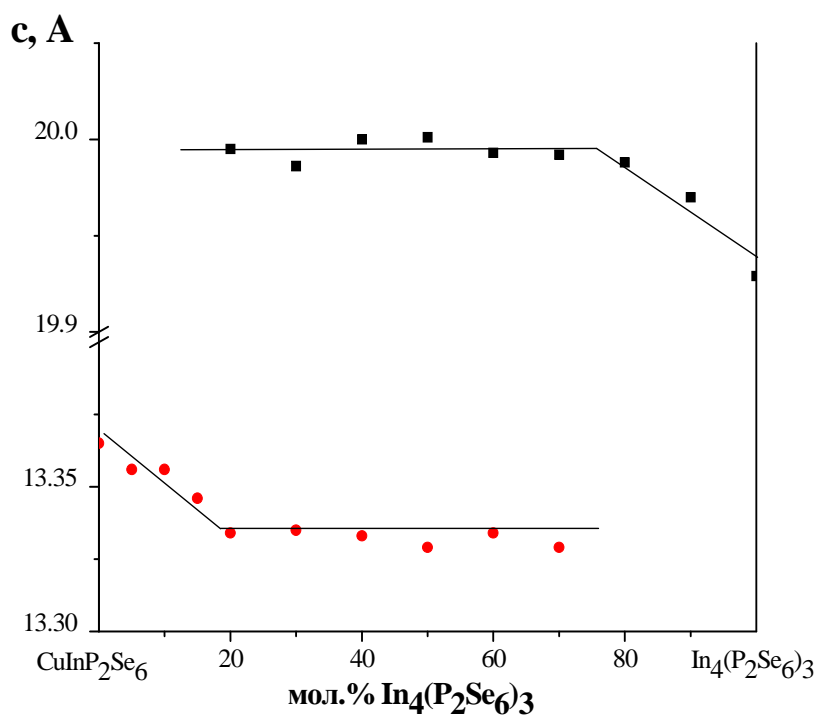
Рис.1. Діаграма стану системи  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$

На рис.2 приведена зміна параметрів елементарних комірок сплавів системи  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ - $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ . Як бачимо протяжність  $\alpha$ -твердих розчинів при 670 К складає біля 18 мол. %  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ , а  $\beta$ -твердих розчинів –

22 мол. %  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ . Характер зміни параметрів комірки  $a$  (рис.2а) і  $c$  (рис.2б) корелює з результатами диференціального термічного аналізу.



а)



б)

**Рис.2.** Залежність параметрів  $a$  і  $c$  від складу сплавів системи  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ :  
 а) зміна параметру  $a$ ; б) зміна параметру  $c$

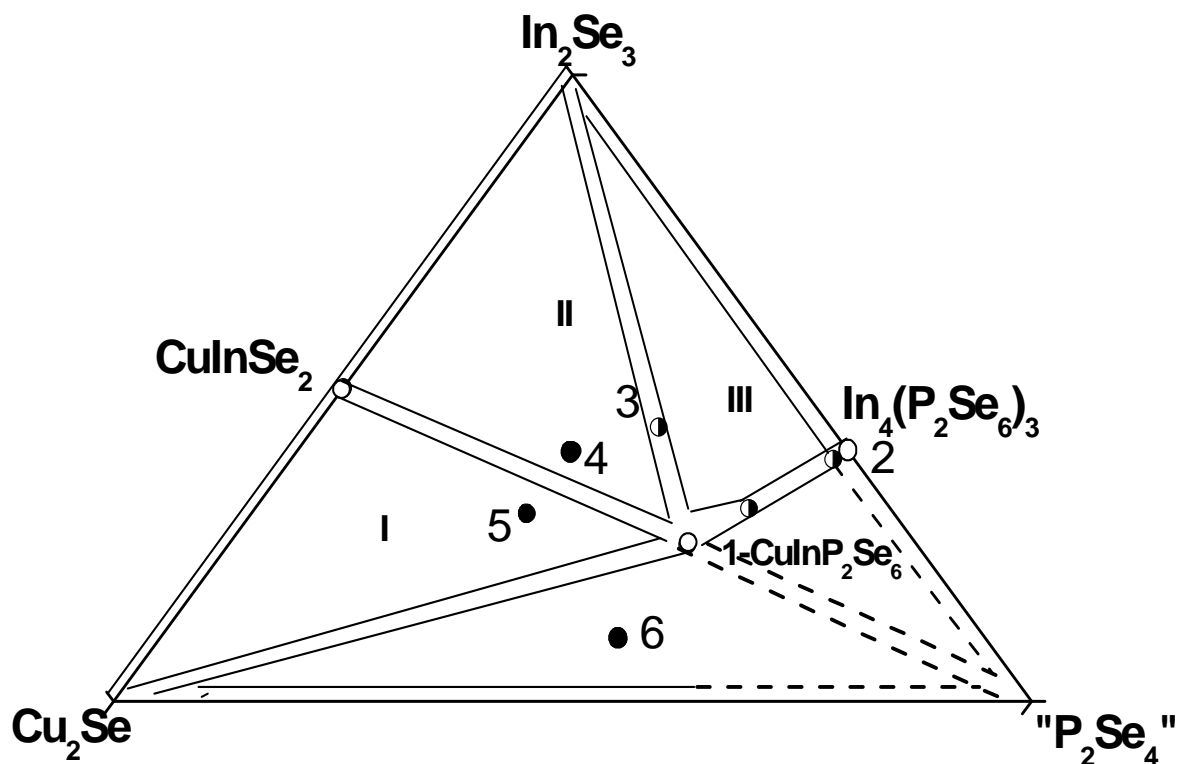
Для побудови фазових рівноваг квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-"P}_2\text{Se}_4\text{"}$  нами додатково синтезовано 7 сплавів (табл.),

склади яких знаходяться у вторинних трикутниках досліджуваної системи, а також використано результати роботи [3].

**Таблиця.** Фазовий склад сплавів, синтезованих в системі  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ 

№/П	Стехіометричний склад сплавів	Склад сплавів, мол. %		
		$\text{Cu}_2\text{Se}$	$\text{In}_2\text{Se}_3$	" $\text{P}_2\text{Se}_4$ "
1	$\text{CuInP}_2\text{Se}_6$	25	25	50
2	$\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$	0	40	60
3	$\text{Cu}_3\text{In}_7\text{P}_6\text{Se}_{24}$	18,75	43,75	37,5
4	$\text{Cu}_6\text{In}_8\text{P}_6\text{Se}_{27}$	30	40	30
5	$\text{Cu}_8\text{In}_6\text{P}_2\text{Se}_{25}$	40	30	30
6	$\text{Cu}_8\text{In}_2\text{P}_{10}\text{Se}_{17}$	40	10	50
7	$\text{CuInSe}_2$	50	50	0

На рис.3 приведено ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$  при температурі 670 К. Номери складів зразків на рис.3 відповідають номерам в таблиці.

**Рис.3.** Ізотермічний переріз системи  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$  (670 К)

В дослідженій квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$  при 670 К існує одна тетрарна сполука, яка плавиться конгруентно при температурі  $923 \pm 5$  К [3] і перебуває у рівновазі з  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  та  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ . Сполука  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  при цій температурі володіє областю гомогенності, яка складає біля 18 мол.% в напрямку  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ . Крім того встановлено, що при 670 К  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  розчиняє біля 22 мол.%  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ .

### Література

1. І.Д.Олексеюк. Бінарні і тернарні напів-провідникові фази в системах

- $\text{Me-V}^{\text{V}}-\text{C}^{\text{VI}}(\text{D}^{\text{VII}})$ . - Видавництво "Вежа" при Волинському держуніверситеті, 1995. - 345 с.
2. Печарський В.К., Завалій П.Ю., Аксель-руд Л.Г. Комплекс програм структурного аналізу для УВК СМ-4 //Вісник ЛНУ. Серія "Хімія". - 1984. - №6. - С.21-25.
3. Приц І.П., Ворошилов Ю.В., Поторій М.В. Гексатіогіподифосфат олова  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та його аналоги: характер утворення, вирощування монокристалів, властивості //Тез. доп. XVII Укр. конф. з неорг. хімії за уч. закорд. вчених, присв. 90-річчю засн. НАН України, 15-19 вересня 2008 р., Львів. - С.53.
4. Приц І.П., Мотря С.Ф., Поторій М.В., Товт В.В. Дослідження фізико-хімічної взаємодії в системі  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_4$  //Abst. III Int. Workshop "Relaxed, non-linear and acoustic optical processes and materials", 6-10 September 2006, Lutsk, Ukraine. - P.91-93.

## INVESTIGATION OF THE PHYSICAL-CHEMICAL INTERACTION IN THE $\text{CuInP}_2\text{Se}_6-\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ SYSTEM AND BUILDING OF THE ISOTHERMAL CROSS-SECTION OF THE $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$ QUASITERNARY SYSTEM

**Motrja S.F, Prits I.P, Potorii M.V, Tovt V.V., Myljan P.M.**

The  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{P}_2\text{Se}_4$  system have been established using X-ray diffraction and differential thermal analysis. The cross-section of the investigated system was built on the base of the theoretical end experimental triangulation. At 670 K in this system exist  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  tetrary compound in equilibria with binary -  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  and ternary -  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ . In order to investigate physical-chemical interactions in  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6-\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  system the proper phase diagram have been established.  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  compound owns of the homogeneity region up to 18 mol% of  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ , solubility of  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  in  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  is near 22 mol.%.