

УДК 544.344.3:(546.56+546.81+546.85+546.23)

Т. А. Остап'юк¹, І. А. Івашенко^{2*}, І. Д. Олексюк², О. Ф. Змій²¹СП ТОВ «Модерн-Експо», гальванічна дільниця, вул. Рівненська, 4, 45603, с. Струмівка, Луцький р-н., Україна²Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, кафедра хімії та технологій, просп. Волі, 13, 43025, м. Луцьк, Україна

*e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

За результатами досліджень синтезованих зразків методом рентгенофазового аналізу побудований ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К. В системі встановлено існування нової тетравної сполуки складу $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, що кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $I-43m$, $a = 1,06945(1)$ нм, структурний тип тетраедриту. За результатами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів синтезованих зразків побудовано чотири політермічних перерізи, одна діаграма стану системи $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$, що є триангулюючим перерізом досліджуваної квазіпотрійної системи. Встановлений характер утворення тетравної сполуки $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ за перитектичною реакцією $\text{Lp}_2 + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ при 750 К. Враховуючи отримані результати та літературні дані побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник. Поверхня ліквідусу складається з полів первинної кристалізації фаз: Cu_2Se , CdSe , Sb_2Se_3 , Cu_3SbSe_3 , $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ та CuSbSe_2 . Найбільшу площу займає поле первинної кристалізації бінарної сполуки CdSe . Встановлені, також, характер, температури та координати нон-і моноваріантних рівноваг.

Ключові слова: квазіпотрійна система, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, проекція поверхні ліквідусу.

У літературі відсутні відомості стосовно дослідження квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Вихідні бінарні сполуки Cu_2Se , Sb_2Se_3 та CdSe мають конгруентний характер плавлення, при температурах 1421 К [1], 893 К [2] та 1512 К [3] відповідно, і можуть бути вихідними компонентами квазіпотрійної системи. Крім того, дані сполуки вже знаходять практичне використання: всі вони є напівпровідниковими матеріалами, що володіють фоточутливістю, а тому можуть використовуватися як напівпровідники, складові фотоелементів та фоторезисторів, лазерних матеріалів та ін. Дослідження даної системи є актуальним не тільки з теоретичної точки зору, але й з практичної.

Дану систему обмежують три квазіподвійні системи: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe}$ та $\text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ характеризується утворенням двох проміжних сполук – CuSbSe_2 з конгруентним характером плавлення при 765 К та Cu_3SbSe_3 із інконгруентним характером плавлення при 808 К [4,5]. На основі високотемпературної модифікації Cu_2Se та Sb_2Se_3 утворюються обмежені тверді розчини, які нижче температури 620 К є незначними. Система $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe}$ відноситься до евтектичного типу з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані [6-8]. Евтектична точка відповідає складу 53 мол. % CdSe і температурі 1183 К. Система $\text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ евтектичного типу, координати евтектичної точки: 866 К і 15 мол. %

$CdSe$. Область розчинності на основі Sb_2Se_3 складає 6 мол. % іншого компоненту, на основі $CdSe$ – 1,5 мол. %, сполук у даній системі не виявлено [9, 10].

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для встановлення взаємодій між компонентами у квазіпотрійній системі $Cu_2Se - CdSe - Sb_2Se_3$ усі зразки виготовлялися з високочистих простих речовин (Se – 99,999 мас %; Cd – 99,999 мас %; Cu – 99,99 мас %; Sb – 99,99 мас %). Синтез здійснювався прямим однотемпературним методом, у кварцових вакуумованих ампулах. Максимальна температура синтезу – 1273 К. Гомогенізуючий відпал здійснювався при 620 К на протязі 500 годин. Від цієї температури зразки гартувалися у воду кімнатної температури.

Усі зразки досліджувалися диференційним термічним аналізом та методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням CuK_{α} випромінювання, діапазон сканування $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$, крок сканування $0,05^{\circ}$, час експозиції – 2с. Фазовий аналіз проводився з використанням пакетів програм DRWin та Powder Cell-2. Диференційний термічний аналіз здійснювався на дериватографі Paulik-Paulik-Erdey з використанням Pt/Pt-Rh термопари.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Квазібінарна система $CdSe - CuSbSe_2$

На основі результатів РФА та ДТА 15 зразків побудовано діаграму стану системи $CdSe - CuSbSe_2$ (рис. 1.)

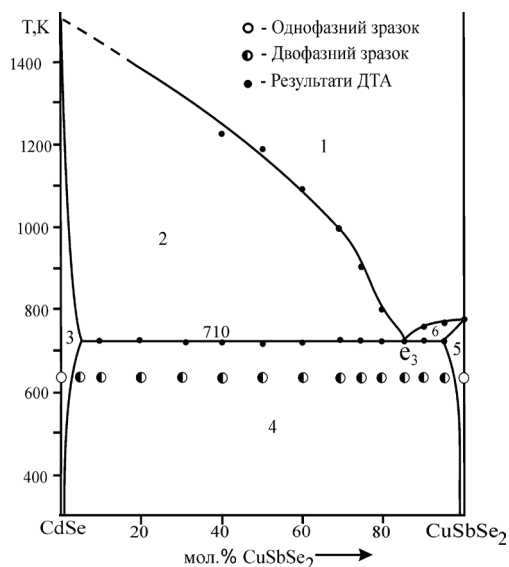


Рис. 1. Діаграма стану системи $CdSe - CuSbSe_2$:
1 – L; 2 – L+ α ; 3 – α ; 4 – α + β ; 5 – β ; 6 – L+ β .

Fig. 1. Phase diagram of the $CdSe - CuSbSe_2$ system: 1 – L; 2 – L+ α ; 3 – α ;
4 – α + β ; 5 – β ; 6 – L+ β .

З рис.1. видно, що переріз $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ є системою евтектичного типу з координатами евтектичної точки 15 мол. % CdSe , $T_e = 710 \text{ K}$. Розчинність на основі вихідних компонентів незначна і при 620 K, температурі відпалу, зменшується до мінімуму.

Політермічний переріз $\text{CdSe} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$

Переріз досліджувався на 14 зразках, синтезованих описаним вище методом. За результатами ДТА та РФА зразків побудовано політермічний переріз $\text{CdSe} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (рис. 2).

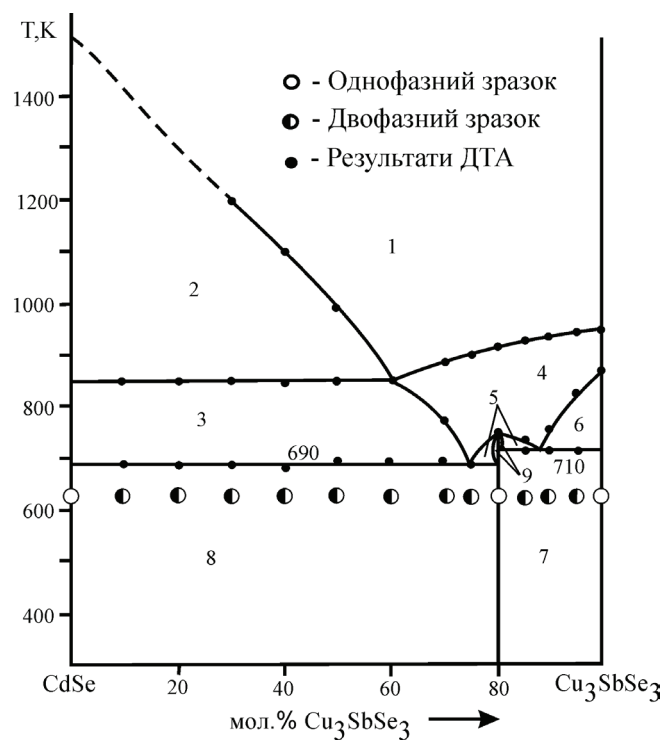


Рис. 2. Політермічний переріз $\text{CdSe} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$:
 1 – L; 2 – L+CdSe; 3 – L+CdSe+Cu₂Se; 4 – L+Cu₂Se; 5 – L+Cu₂Se+Cu₁₂CdSb₄Se₁₃;
 6 – L+Cu₂Se+Cu₃SbSe₃; 7 – Cu₁₂CdSb₄Se₁₃+Cu₃SbSe₃; 8 – CdSe+Cu₁₂CdSb₄Se₁₃,
 9 – Cu₂Se+Cu₁₂CdSb₄Se₁₃

Fig. 2. Polythermal section $\text{CdSe} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$:
 1 – L; 2 – L+CdSe; 3 – L+CdSe+Cu₂Se; 4 – L+Cu₂Se; 5 – L+Cu₂Se+Cu₁₂CdSb₄Se₁₃;
 6 – L+Cu₂Se+Cu₃SbSe₃; 7 – Cu₁₂CdSb₄Se₁₃+Cu₃SbSe₃; 8 – CdSe+Cu₁₂CdSb₄Se₁₃,
 9 – Cu₂Se+Cu₁₂CdSb₄Se₁₃

З рис. 2 видно, що на перерізі існує нова тетрарна сполука складу $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, що утворюється за перитектичною реакцією $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ при 750 K

але поверхня її первинної кристалізації не перетинається перерізом. Слід зазначити, що в точці при 750 К процес $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ закінчується зникненням і рідини і кристалів Cu_2Se , тому нижче сплав при 620 К однофазний. Переріз не є квазібінарною системою, перетинає поля первинної кристалізації CdSe і Cu_2Se , які відповідають ліквідусу перерізу. Солідусом перерізу є горизонталь при 690 К, що відповідає процесу: $\text{L}_{\text{P1}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{CdSe} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ та горизонталь при 710 К: $\text{L}_{\text{P2}} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$. В зразках даного перерізу обидва процеси завершуються зникненням і рідини і кристалів Cu_2Se , тому нижче цих температур і при 620 К сплави двофазні (поля 7 і 8).

Політермічний переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$

Переріз досліджувався на 12 зразках, що синтезувались описаним вище методом. За результатами диференційного термічного та рентгенофазового аналізу побудовано діаграму фазових рівноваг даного перерізу (рис. 3).

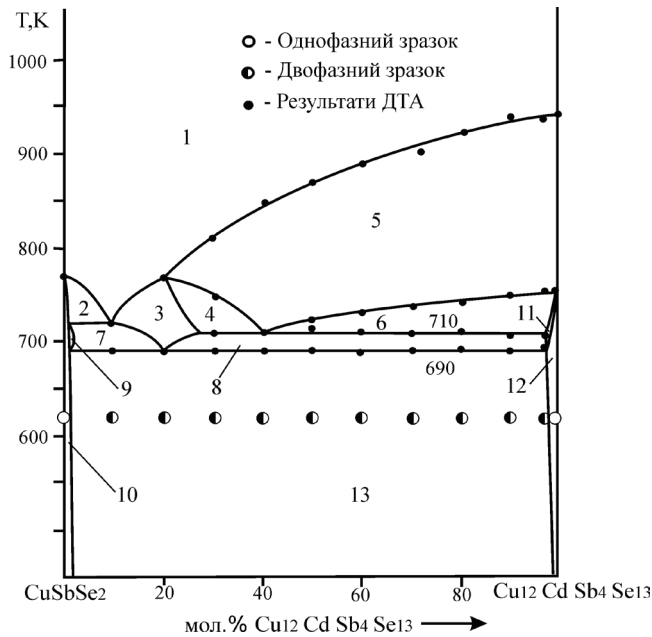


Рис. 3. Політермічний переріз $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$:

1 – L; 2 – L+CuSbSe₂; 3 – L+Cu₃SbSe₃; 4 – L+Cu₃SbSe₃+Cu₂Se; 5 – L+Cu₂Se; 6 – L+Cu₂Se+Cu₁₂CdSb₄Se₁₃; 7 – L+Cu₃SbSe₃+CuSbSe₂; 8 – L+Cu₃SbSe₃+ Cu₁₂CdSb₄Se₁₃; 9 – Cu₃SbSe₃+CuSbSe₂; 10 – CuSbSe₂; 11 – L+ Cu₁₂CdSb₄Se₁₃

Fig. 3. Polythermal section $\text{CuSbSe}_2 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$:

1 – L; 2 – L+CuSbSe₂; 3 – L+Cu₃SbSe₃; 4 – L+Cu₃SbSe₃+Cu₂Se; 5 – L+Cu₂Se; 6 – L+Cu₂Se+Cu₁₂CdSb₄Se₁₃; 7 – L+Cu₃SbSe₃+CuSbSe₂; 8 – L+Cu₃SbSe₃+ Cu₁₂CdSb₄Se₁₃; 9 – Cu₃SbSe₃+CuSbSe₂; 10 – CuSbSe₂; 11 – L+ Cu₁₂CdSb₄Se₁₃

Даний переріз також не є квазіподвійною системою, перетинає поля первинної кристалізації CuSbSe_2 , Cu_2Se , Cu_3SbSe_3 . Горизонталь при 710 К відповідає перетину перерізом перитектичного чотирикутника: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} - \text{P}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (рис. 3), де відбувається відповідний нонваріантний процес $L_{\text{P}_2} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, що завершується зникненням кристалів Cu_2Se (тому існує трифазне поле 8). Горизонталь при 690 К є солідусом системи і відповідає перетину перерізом перитектичного чотирикутника $\text{CuSbSe}_2 - \text{P}_3 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (рис.3), на якому проходить відповідний нонваріантний процес $L_{\text{P}_3} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CuSbSe}_2$. У зразках перерізу цей процес завершується і зникненням рідини та Cu_3SbSe_3 , тому зразки нижче 690 К двофазні $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CuSbSe}_2$ (поле 13).

Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{Se} - \langle \text{Cu}_4\text{CdSb}_4\text{Se}_9 \rangle$ (20 мол. % $\text{CdSe} - 80$ мол. % CuSbSe_2)

Для дослідження перерізу синтезовано 13 зразків описаним вище методом. (рис. 4).

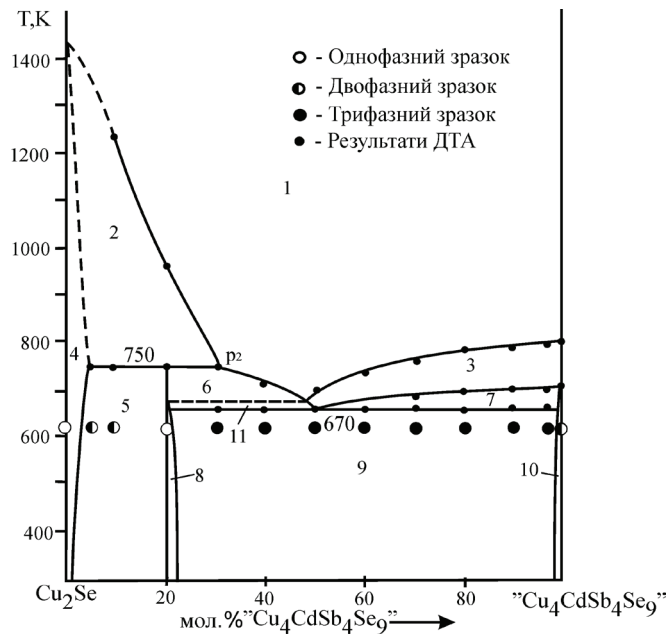


Рис. 4. Політермічний переріз $\text{Cu}_2\text{Se} - \langle \text{Cu}_4\text{CdSb}_4\text{Se}_9 \rangle$:
 1 – L; 2 – L+ Cu_2Se ; 3 – L+ CdSe ; 4 – Cu_2Se ; 5 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 6 – L+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$;
 7 – L+ $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 8 – $\text{CdSe} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 9 – $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$;
 10 – $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 11 – L+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CdSe}$

Fig. 4. Polythermal section $\text{Cu}_2\text{Se} - \langle \text{Cu}_4\text{CdSb}_4\text{Se}_9 \rangle$:
 1 – L; 2 – L+ Cu_2Se ; 3 – L+ CdSe ; 4 – Cu_2Se ; 5 – $\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 6 – L+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$;
 7 – L+ $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 8 – $\text{CdSe} + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; 9 – $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$;
 10 – $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 11 – L+ $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CdSe}$

В інтервалі концентрацій 70-100 мол. % Cu_2Se переріз є квазібінарною системою, де знаходиться нонваріантна точка p_2 , що лежить на горизонталі при 750 К, що відповідає нонваріантному перитектичному процесу $L_{p_2} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, за яким утворюється тетрарна сполука $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$. Горизонталь при 670 К відповідає нонваріантному перитектичному процесу $L_{E_2} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CuSbSe}_2 + \text{CdSe}$, що проходить у досліджуваній квазіпотрійній системі.

Політермічний переріз « $\text{Cu}_9\text{CdSb}_9\text{Se}_{19}$ » – « $\text{CdSb}_{18}\text{Se}_{28}$ »

Переріз досліджувався на 13 зразках, синтезованих описаним вище методом. За результатами ДТА та РФА було побудовано політермічний переріз (рис. 5). Ліквідус системи складається з кривих первинної кристалізації CuSbSe_2 та Sb_2Se_3 . Горизонталь при 670 К – солідус системи і вона, також, є лінією перетину перерізом евтектичної площини, якій відповідає процес: $L \leftrightarrow \text{CuSbSe}_2 + \text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Поля 4,5,6 відповідають моноваріантним евтектичним процесам: $L \leftrightarrow \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (поле 4), $L \leftrightarrow \text{CuSbSe}_2 + \text{CdSe}$ (поле 5), $L \leftrightarrow \text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (поле 6).

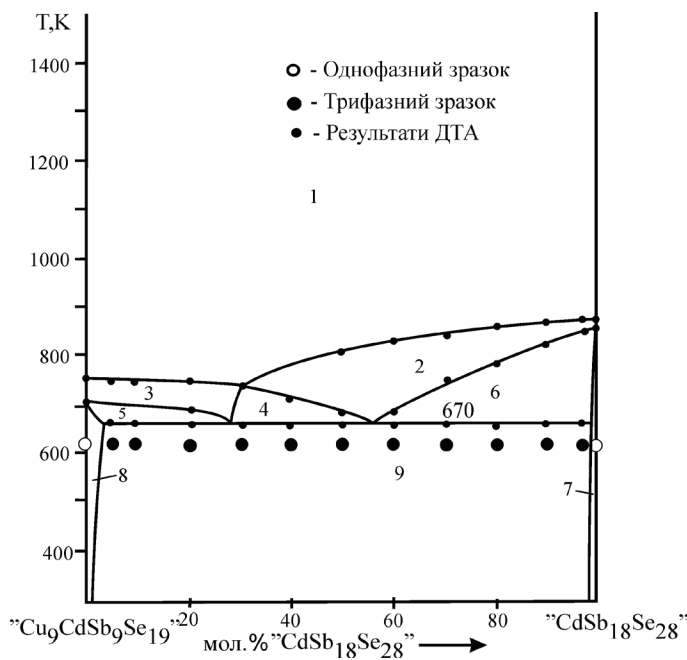


Рис. 5. Політермічний переріз « $\text{Cu}_9\text{CdSb}_9\text{Se}_{19}$ » – « $\text{CdSb}_{18}\text{Se}_{28}$ »:

1 – L; 2 – L+ Sb_2Se_3 ; 3 – L+ CuSbSe_2 ; 4 – L+ $\text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 5 – L+ $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$;
6 – L+ $\text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 7 – $\text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 8 – $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 9 – $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$

Fig. 5. Polythermal section « $\text{Cu}_9\text{CdSb}_9\text{Se}_{19}$ » – « $\text{CdSb}_{18}\text{Se}_{28}$ »:

1 – L; 2 – L+ Sb_2Se_3 ; 3 – L+ CuSbSe_2 ; 4 – L+ $\text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 5 – L+ $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$;
6 – L+ $\text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 7 – $\text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$; 8 – $\text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$; 9 – $\text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$

Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К

Результати досліджень синтезованих зразків методом РФА при 620 К, дають можливість побудувати ізотермічний переріз діаграми фазових рівноваг системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при цій температурі (рис. 6). Попередній аналіз термограм зразків показав, що при 620К всі зразки перебувають у твердому стані. Тому саме ця температура була вибрана для гомогенізуючого відпалу. В системі встановлено існування нової тетравної сполуки складу $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$. Сполука кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $I-43m$, $a = 1,06945(1)$ нм, структурний тип тетраедриту $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Тверді розчини на основі бінарних та тернарних сполук при температурі дослідження є мінімальними.

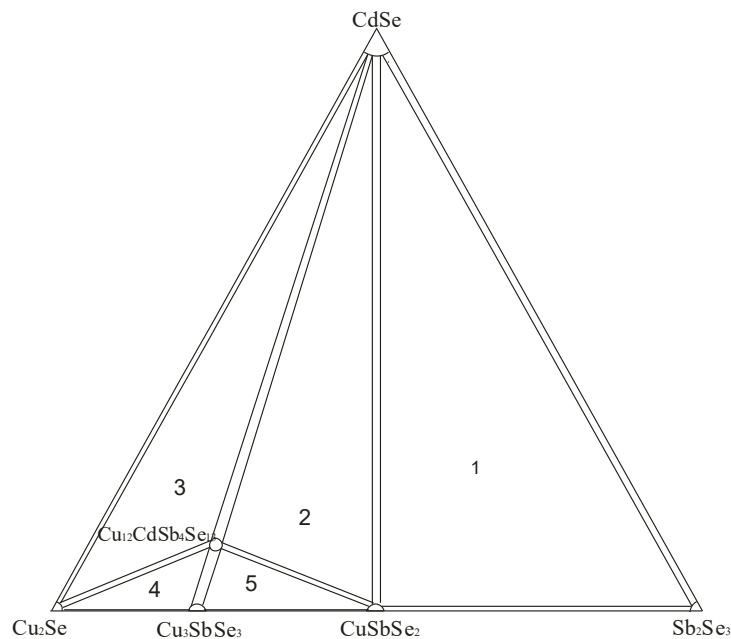


Рис. 6. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К

Fig. 6. Isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ system at 620 K

Як видно з рис. 6, при 620 К існує 5 подвійних рівноваг, які розділяють систему на 5 полів трифазних рівноваг: $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (поле 1); $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ (поле 2); $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ (поле 3); $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ (поле 4); $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} - \text{CuSbSe}_2$ (поле 5).

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

На основі досліджень чотирьох політермічних перерізів, однієї діаграми стану, окремих сплавів та літературних даних стосовно взаємодії компонентів у квазібінарних системах $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe}$, $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ та $\text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ нами побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на кон-

центраційний трикутник (рис. 7). Як видно з рисунка, поверхня ліквідусу складається з шести полів первинної кристалізації фаз Cu_2Se , CdSe , Sb_2Se_3 , Cu_3SbSe_3 , $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ та CuSbSe_2 . Найбільшу площу займає поле первинної кристалізації бінарної сполуки CdSe , яка є чотириелектронною, алмазоподібною і треба думати, найбільш термодинамічно стійкою. Поля первинної кристалізації розділені моноваріантними лініями, що перетинаються в нонваріантних точках. В таблиці наведені нонваріантні процеси (рівняння реакції в рамках), що відбуваються у квазібінарних системах та у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

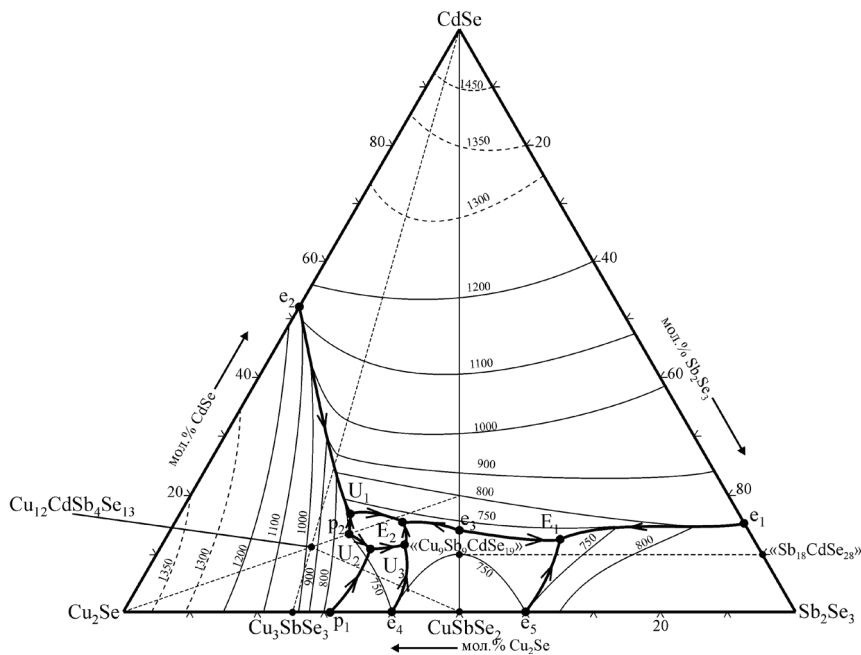


Рис. 7. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник

Fig. 7. The liquidus surface projection of the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ quasi-ternary system on the concentration triangle

Тонкими кривими лініями показані ізотерми кристалізації, тобто лінії, на яких кристалізація зразків починається при однаковій температурі. Прямі суцільні та пунктирні лінії – політермічні перерізи, які досліджувалися у даній системі. Переріз $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ (зображений суцільною прямою лінією) – є триангулюючим. Він розділяє досліджувану систему на дві підсистеми: $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ та $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

Таблиця

Характер та температури перебігу моно- і нонваріантних процесів
квасіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Table

Characters and temperatures of the mono- and nonvariant processes
in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Квасіподвійна система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}$	Квасіпотрійна система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Квасіподвійна система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Квасіподвійна система $\text{CdSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$
<p>$e_2: 1183\text{K}$ $\text{Le}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Se} + \text{CdSe}$</p>			<p>$e_1: 866\text{K}$ $\text{Le}_1 \rightleftharpoons \text{CdSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$</p>
		<p>$p_1: 808\text{K}$ $\text{Lp}_1 + \text{Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$</p>	
	<p>$p_2: 750\text{K}$ $\text{Lp}_2 + \text{Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$</p>		
	<p>$U_1: 690\text{K}$ $\text{Lu}_1 + \text{Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CdSe}$</p>	<p>$e_4: 750\text{K}$ $\text{Le}_4 \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 + \text{CuSbSe}_2$</p>	
	<p>$U_2: 710\text{K}$ $\text{Lu}_2 + \text{Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$</p>	<p>$e_5: 750\text{K}$ $\text{Le}_5 \rightleftharpoons \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$</p>	
	<p>$e_3: 710\text{K}$ $\text{Le}_3 \rightleftharpoons \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2$</p>		
	<p>$U_3: 690\text{K}$ $\text{Lu}_3 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} + \text{CuSbSe}_2$</p>		
	<p>$E_2: 670\text{K}$ $\text{LE}_2 \rightleftharpoons \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2 + \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$</p>		
	<p>$E_1: 675\text{K}$ $\text{LE}_1 \rightleftharpoons \text{CdSe} + \text{CuSbSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$</p>		

ВИСНОВКИ

За результатами досліджень зразків методом рентгенофазового аналізу побудований ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К. В системі встановлено існування нової тетравної сполуки складу $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, яка кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. $I-43m$, $a = 1,06945(1)$ нм, структурний тип тетраедриту. Встановлений характер утворення $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ за перитектичною реакцією $\text{Lp}_2 + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ при 750 К. За результатами диференційно-термічного аналізу синтезованих зразків побудовано проекцію поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентраційний трикутник.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Глазов В.М., Пашилкин А.С., Федоров В.А. Фазовые равновесия в системе Cu–Se // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 35, № 7. – С. 775-787.
2. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975. – 220 с.
3. Один И.Н., Гринько В.В. Давление и состав пара над образцами системы $\text{CdSe} - \text{GeSe}_2$ // ЖНХ. – 1991. – Т. 36, № 7. – С. 1860-1864.
4. Головей М.И., Ткаченко В.И., Риган М.Ю., Стасюк И.П. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ в области соединения CuSbSe_2 // Известия АН СССР, Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 5. – С. 933-934.
5. Бабанлы Н.Б. Фазовые равновесия и термодинамические свойства систем Cu–Ge(Sb)–халькоген. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Баку, 1991. – 23 с.
6. Трищук Л.И., Олейник Г.С., Мизецкая И.Б. Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_{2-x}\text{Se} - \text{CdSe}$ // Известия АН СССР, Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20, № 4. – С. 679-680.
7. Вишняков А.В., Куклева Т.В., Альтах О.Л., Зубровская В.И., Ковтуненко П.В. Растворимость халькогенидов кадмия в халькогенидах меди (I) в твердом состоянии // Журн. неорганической химии. – 1980. – Т. 25, № 5. – С. 1358-1361.
8. Вишняков А.В., Хариф Я.Л. Растворимость Cu_2Se в ZnSe и CdSe // Известия АН СССР, Неорганические материалы. – 1972. – Т. 8, № 2. – С. 217-219.
9. Олексюк І.Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах $\text{Me} - \text{V}^{\text{V}} - \text{C}^{\text{VI}}(\text{D}^{\text{VII}})$. – Луцьк: Вежа, 1995. – 348 с.
10. Томашик В.Н., Грицив В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}$. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1982. – 167 с.

Стаття надійшла до редакції 10.01.2020

Т. А. Остап'юк¹, І. А. Іващенко^{2*}, І. Д. Олексюк², О. Ф. Змії²

¹СП ТОО «Модэрн-Експо», гальванічний цех, ул. Ровенська, 4, 45603, с. Струмівка, Луцький р-н., Україна

²Вісхідноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, кафедра хімії і технології, пр. Воли, 13, 43025, г. Луцьк, Україна,

*e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

Исходя из результатов исследований синтезированных образцов методом рентгенофазового анализа построен изотермический разрез системы $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ при 620 К. В системе зафиксировано существование нового тетраэдрического соединения $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, которое кристаллизуется в кубической сингонии, пр. гр. $I-43m$, $a = 1,06945$ (1) нм, структурный тип тетраэдрита. Исходя из результатов дифференциально-термического и рентгенофазового анализов синтезированных образцов построено четыре политермических сечения, одна диаграмма состояния системы $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$, что является триангулирующим сечением исследуемой квазитройной системы. Установлен характер образования тетраэдрического соединения $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ по перитектической реакции $\text{Lp}_2 + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ при 750 К. Учитывая полученные результаты и литературные данные построено проекцию поверхности ликвидуса квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ на концентрационный треугольник. Поверхность ликвидуса состоит из полей первичной кристаллизации фаз: Cu_2Se , CdSe , Sb_2Se_3 , Cu_3SbSe_2 , $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ и CuSbSe_2 . Наибольшую площадь занимает поле первичной кристаллизации бинарного соединения CdSe . Установлены, также, характер, температуры и координаты нон- и моновариантных равновесий.

Ключевые слова: квазитройная система, фазовые равновесия, изотермический разрез, проекция поверхности ликвидуса.

Т. А. Ostapyuk¹, І. А. Ivashchenko^{2*}, І. D. Olekseyuk², О. F. Zmiy²

¹JE «Modern-Expo» Ltd., galvanic station, 4 Rivnenska St., 45603, Strumivka, Lutsk District, Ukraine

²Lesya Ukrainka Eastern European National University, Department of Chemistry and Technology, Voli Ave, 13, 43025, Lutsk, Ukraine,

*e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

PHASE EQUILIBRIUM IN THE $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ QUASITERNARY SYSTEM

Based on the results of studying the synthesized samples by X-ray phase analysis, the isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ system at 620 K has been constructed. There are five quasiternary systems, which divide the system on the five fields of the three-phase equilibrium: $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$; $\text{CuSbSe}_2 - \text{CdSe} - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_2 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$; $\text{Cu}_3\text{SbSe}_2 - \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13} - \text{CuSbSe}_2$. In the system, the existence of a new quaternary compound $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, which crystallizes in cubic syngony, Sp.Gr. $I-43m$, $a = 1.06945$ (1) nm, of tetrahedrite structural type. Based on the results of the differential thermal and X-ray phase analyzes of the synthesized samples, four polythermal sections have been constructed. One phase diagram of the $\text{CdSe} - \text{CuSbSe}_2$ system has been built, which is a triangulating section of the quasiternary system. It divides

the investigated system on two subsystems: $Cu_2Se - CdSe - CuSbSe_2$ and $CuSbSe_2 - CdSe - Sb_2Se_3$. It has been found that the $CdSe - CuSbSe_2$ phase diagram is a system of eutectic type with coordinates of eutectic point 15 mol % $CdSe$, $T_e = 710$ K. The solubility based on the initial components is insignificant and at 620 K, the annealing temperature, is reduced to a minimum. The nature of the formation of the tetrahedral compound $Cu_{12}CdSb_4Se_{13}$ from the peritectic reaction $L p_2 + Cu_2Se \leftrightarrow Cu_{12}CdSb_4Se_{13}$ at 750 K has been investigated. The liquidus surface projection of the quasi-ternary system $Cu_2Se - CdSe - Sb_2Se_3$ onto the concentration triangle has been built using the obtained results and literature data. The liquidus surface consists of the fields of primary crystallization of the phases: Cu_2Se , $CdSe$, Sb_2Se_3 , Cu_3SbSe_3 , $Cu_{12}CdSb_4Se_{13}$ and $CuSbSe_2$. The largest area is occupied by the primary crystallization field of the binary $CdSe$ compound. The nature, temperatures, and coordinates of non- and monovariant equilibria have been also established.

Keywords: quasi-ternary systems, isothermal section, polythermal section, liquid surface projection, eutectic point.

REFERENCES

1. Glazov V.M., Pashinkin A.S., Fedorov V.A. *Fazovye ravnovesiya v sisteme Cu-Se*. Neorganicheskie materialy, 2000, vol. 35, no 7, pp. 775-787 (in Russian).
2. Abrikosov N.H., Bankina V.F., Poreckaja L.V., Skudnova E.V., Chizhevskaja S.N. *Poluprovodnikovye halkogenidy i splavy na ih osnove*. Moscow, Nauka, 1975, 220 p. (in Russian).
3. Odin I.N., Grinko V.V. *Davlenie i sostav para nad obrazcami sistemy CdSe - GeSe₂*, Zhurnal Neorganicheskoy Himii, 1991, vol. 36, no 7, pp. 1860-1864 (in Russian).
4. Golovej M.I., Tkachenko V.I., Rigan M.Yu., Stasyuk I.P. *Diagramma sostoyaniya sistemy Cu₂Se-Sb₂Se₃ v oblasti soedineniya CuSbSe₂*, Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Neorganicheskie materialy, 1990, vol. 26, no 5, pp. 933-934 (in Russian).
5. Babanly N.B. *Fazovye ravnovesiya i termodinamicheskie svoystva sistem Cu-Ge (Sb)-halkogen*. Avtoreferat dissertatsii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata himicheskikh nauk. Baku, 1991, 23 p. (in Russian).
6. Trishhuk L.I., Olejnik G.S., Mizieczkaya I.B. *Diagrama sostoyaniya sistemy Cu₂Se - CdSe*. Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Neorganicheskije materialy, 1984, vol. 20, no 4, pp. 679-680 (in Russian).
7. Vishniakov A.V., Kukleva T.V., Altah O.L., Zubrovskaya V.I., Kovtunenکو P.V. *Rastvorimost halkogenidov kadmiya v halkogenidah medi (I) v tverdom sostoyanii*. Zhurnal Neorganicheskoy Himii, 1980, vol. 25, no 5, pp. 1358-1361 (in Russian).
8. Vishniakov A.V., Kharif Ya.L. *Rastvorimost Cu₂Se v ZnSe i CdSe*. Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Neorganicheskije materialy, 1972, vol. 8, no 2, pp. 217-219 (in Russian).
9. Olekseyuk I.D. *Binarni i ternarni napivprovodnykovi fazy v systemah Me - B^{IV} - C^{VI}(D^{III})*. Lutsk, Vezha, 1995, 348 p. (in Ukrainian).
10. Tomashik V.N., Gritsiv V.I. *Phase diagrams of the systems based on A^{IV}B^{IV} semiconductor compounds*. Reference book. Kyiv, Naukova Dumka, 1982, 167 p. (in Russian).