

УДК 546.56'47'81'23+536.42.3

І.Д. Олексюк, І.В. Дудчак, Л.В. Піскач
**Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі
 $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe-Cu}_2\text{SnSe}_3$**

*Волинський державний університет ім.Лесі Українки, пр.Волі, 13
43009 Луцьк, Україна, e-mail: pikr@lab.univer.lutsk.ua*

Методами диференційно-термічного, рентгенофазового та мікроструктурного аналізів проведено дослідження чотирьох політермічних перерізів квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe-Cu}_2\text{SnSe}_3$. Побудовані проекція поверхні ліквідуса та ізотермічний переріз при 670 К. В системі підтверджено існування тетравної сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, що належить до класу алмазоподібних напівпровідників, та є аналогом природнього мінералу станіну і кристалізується в тетрагональній структурі з параметрами решітки $a=0,5855$ (1) нм та $c=1,1379$ (3) нм. Встановлені характер протікання моно- і нонваріантних процесів та їх координати.

Ключові слова: станін, фазові рівноваги, евтектика, перитектика, квазіпотрійна система, політермічний переріз, тетравна сполука, розчинність.

Стаття поступила до редакції 14.01.2001; прийнята до друку 5.03.2001

Дослідження системи $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe-Cu}_2\text{SnSe}_3$ представляє інтерес в зв'язку з наявністю в ній подвійних та потрійних сполук, що вже знаходять використання в якості напівпровідникових матеріалів. Утворення тетравної сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ доповнює інтерес до цієї системи. Тетравна сполука належить до класу алмазоподібних напівпровідників і є аналогом природнього мінералу станіну. В роботі [1] були вивчені деякі властивості $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ та показано, що вона, маючи $\Delta E=1,5$ еВ, може бути використана як матеріал в пристроях для акумулювання сонячної енергії. У зв'язку з цим систематичне дослідження системи $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe-Cu}_2\text{SnSe}_3$ необхідне для визначення природи утворення, області існування тетравної сполуки та підбору умов вирощування її монокристалу.

Сполуки Cu_2Se , ZnSe , Cu_2SnSe_3

плавляться конгруентно при 1421 К [2], 1793 К [2], 968 К [3] відповідно, що дозволяє їм виступати компонентами квазіпотрійної системи. Згідно [2,4] кристалічна структура Cu_2Se при кімнатній температурі відповідає тетрагональній сингонії, при 404 К відбувається перехід у кубічну сингонію. В роботі [5] низькотемпературна $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ ідентифікована як орторомбічна. Отримані нами результати погоджуються з роботою [5]. ZnSe також має дві модифікації – сфалерит і вюрцит [2,6]. Згідно [3] сполука Cu_2SnSe_3 має поліморфний перехід при 853 К. Низькотемпературна модифікація кристалізується в кубічній сингонії.

Обмежуючі квазіподвійні системи $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe}$, $\text{Cu}_2\text{Se-Cu}_2\text{SnSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$ вивчалися раніше [7–11] (рис.1).

Система $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe}$ має діаграму стану

четвертого типу по Розебому [7]. Координати перитектичної точки: 46 мол.% ZnSe, 1415 К. Розчинність при 670 К на основі Cu_2Se складає близько 1 мол.% ZnSe, на основі ZnSe – 0,27 мол.% Cu_2Se . При підвищенні температури до перитектичної

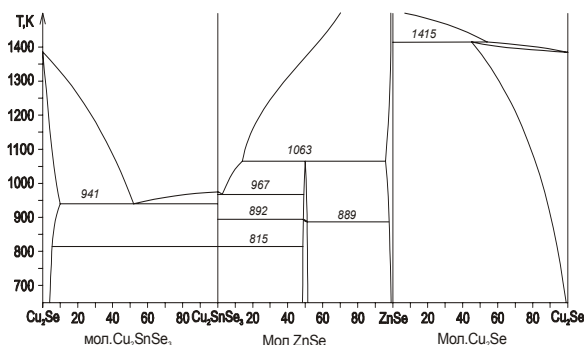


Рис. 1. Розгортка бічних систем Cu_2Se - Cu_2SnSe_3 ; Cu_2SnSe_3 -ZnSe; ZnSe- Cu_2Se .

розчинність ZnSe в Cu_2Se значно зростає і становить 55 мол.% ZnSe.

Система Cu_2Se - Cu_2SnSe_3 є складовою дослідженої в літературі квазібінарної системи Cu_2Se - SnSe_2 , відомості про яку приведені в роботах [8, 9, 10]. Для системи характерна евтектична взаємодія. Координати евтектичної точки 941 К та 27 мол.% SnSe_2 . Область гомогенності при температурі евтектичного процесу не перевищує 10 мол.% SnSe_2 . Із пониженням температури розчинність зменшується і при 670 К складає 4 мол.% SnSe_2 .

Система Cu_2SnSe_3 -ZnSe є квазібінарним перерізом і триангулює квазіпотрійну систему Cu_2Se -ZnSe- SnSe_2 на дві підсистеми: Cu_2Se - Cu_2SnSe_3 -ZnSe та ZnSe- Cu_2SnSe_3 - SnSe_2 [11]. В цій системі утворюється тетраерна сполука $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ за перитектичним процесом $L + \beta \leftrightarrow \delta$ (β -твердий розчин на основі ZnSe, δ -твердий розчин на основі $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) який проходить при 1061 К. Поліморфне перетворення $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($\delta \leftrightarrow \delta'$) протікає при 890 К. Область гомогенності складає 1,5 мол.% при 670 К по обидва боки від стехіометричного складу. Кристалізується низькотемпературна модифікація у структурному типі станіну, пр. гр. $\bar{I}42m$, $a=0,5855$ (1) нм та $c=1,1379$ (3) нм, що узгоджується з даними [12]. Склад перитектичної точки відповідає 14 мол.%

ZnSe. Евтектичний процес $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \delta$ проходить при 967 К. Склад евтектичної точки відповідає 2,5 мол.% ZnSe. Розчинність на основі Cu_2SnSe_3 не виявлена. Тверді розчини на основі ZnSe при 670 К простягаються до 1 мол.% Cu_2SnSe_3 і з підвищенням температури зростають до 4 мол.% Cu_2SnSe_3 (при температурі перитектичного процесу).

Для синтезу сплавів використовували прості речовини: Cu – 99,99 мас.%, Zn – 99,99 мас.%, Sn – 99,999 мас.%, Se – 99,9997 мас.%. Синтез досліджуваних зразків проводився одотемпературним методом у вакуумованих кварцових ампулах; максимальна температура складала 1400 К; температура відпалу – 670 К.

Фазові рівноваги в системі Cu_2Se -ZnSe- Cu_2SnSe_3 вивчали диференційно-термічним (ДТА), рентгенофазовим (РФА) та мікроструктурним (МСА) методами. ДТА виконували на установці, що складається із печі “Термодент”, двохкоординатного самописця та блоку підсилення сигналу Pt-Pt/Rh термопари. РФА сплавів проводили методом порошку на ДРОН 4-13 (CuK_α -випромінювання). Мікроструктурний аналіз виконували на мікроскопі ММУ-3.

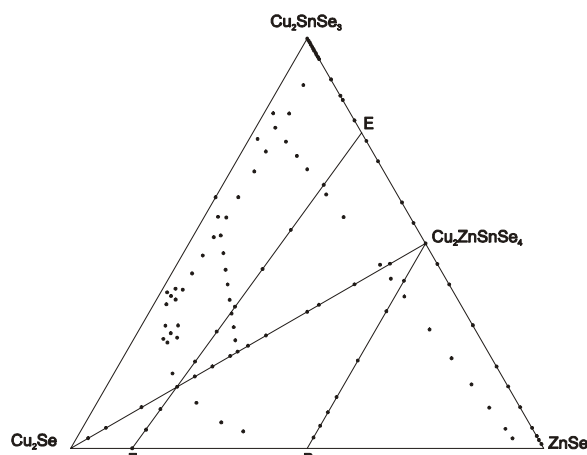


Рис.2. Склади досліджуваних зразків системи Cu_2Se -ZnSe- Cu_2SnSe_3 .

Для побудови поверхні ліквідуса та ізотермічного перерізу системи Cu_2Se -ZnSe- Cu_2SnSe_3 (рис. 2) було вивчено чотири політермічних перерізи всередині концентраційного трикутника та близько п'ятидесяти окремих сплавів для уточнення положення моноваріантних ліній, складів

неваріантних точок та границь твердих розчинів.

Переріз $Cu_2Se-Cu_2ZnSnSe_4$

Політермічний переріз $Cu_2Se-Cu_2ZnSnSe_4$ представлений на рис. 3. Він перетинає поля первинної кристалізації α -твердого розчину на основі Cu_2Se та β -твердого розчину на

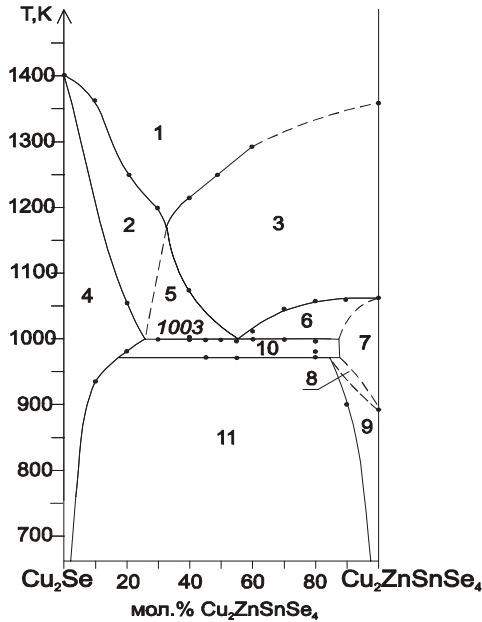


Рис. 3. Фазова діаграма перерізу $Cu_2Se-Cu_2ZnSnSe_4$:

- 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + β , 4 – α , 5 – L + α + β ,
- 6 – L + δ + β , 7 – δ , 8 – δ + δ' ,
- 9 – δ' , 10 – α + δ , 11 – α + δ' .

основі ZnSe. Вторинна кристалізація бінарних перитектик $L + \beta \Leftrightarrow \alpha$ та $L + \beta \Leftrightarrow \delta$ закінчується при температурі потрібної перитектики при 1003 К. Переріз є квазібінарним в підсолідусній області. Однофазна область δ' межує з трифазною $L + \delta' + \alpha$, а лінія між ними є двофазною $\delta' + \alpha$. Межа твердого розчину тетравної сполуки становить 7 мол.% Cu_2Se при температурі перитектичного процесу і зменшується із з пониженням температури до 2 мол.% при температурі відпау. Поліморфне перетворення $Cu_2ZnSnSe_4$ в об'ємі системи $Cu_2Se-ZnSe-Cu_2SnSe_3$ проходить по перитектоїдній реакції $\delta \Leftrightarrow \delta' + \alpha$ і протікає із значним зростанням температури до 950 К. Поліморфне перетворення $\alpha \Leftrightarrow \alpha'$ не зображено на рисунку. Процес носить евтектоїдний характер і його температура складає 400 К.

При цьому високотемпературна ГЦК-фаза Cu_2Se перетворюється у низькотемпературну орторомбічну фазу. Рентгенофазовим аналізом було встановлено, що Cu_2Se та найближчі сплави містять низькотемпературну модифікацію $\alpha-Cu_2Se$ з параметрами решітки $a=1,19(5)$ нм, $b=0,82(2)$ нм, $c=0,42(1)$ нм та кубічну модифікацію $\alpha'-Cu_2Se$ з параметрами решітки $a=0,569(3)$ нм. Параметри решітки $\alpha-Cu_2Se$ та $\alpha'-Cu_2Se$ погоджуються з результатами досліджень в роботі [5]. Стабілізація високотемпературної модифікації α -твердих розчинів на основі Cu_2Se до 400 К зумовлена тим, що вони формуються з участю ZnSe і відбувається ізоморфне заміщення атомів міді на атоми цинку. Це твердження узгоджується з висновками авторів [13].

Переріз $Cu_2ZnSnSe_4-B$

(B – 50 мол.% ZnSe, 50 мол.% Cu_2Se)

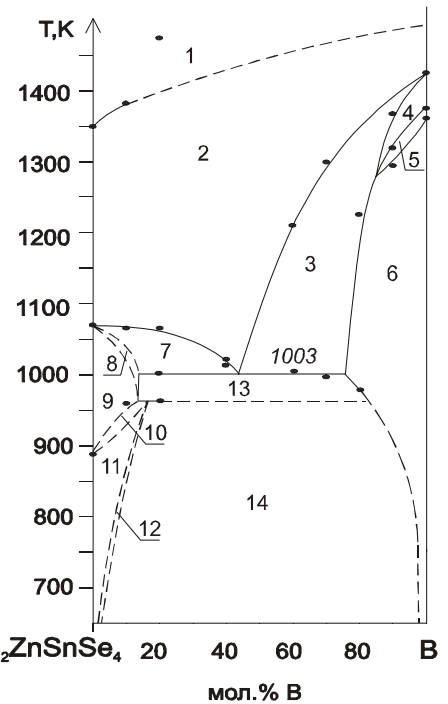


Рис. 4. Фазова діаграма перерізу $Cu_2ZnSnSe_4-B$ (B – 50 мол.% ZnSe, 50 мол.% Cu_2Se):

- 1 – L, 2 – L + β , 3 – L + α + β , 4 – L + α , 5 – α ,
- 6 – α + β , 7 – L + δ + β ,
- 8 – δ + β , 9 – δ , 10 – δ + δ' , 11 – δ' , 12 – β + δ' ,
- 13 – β + α + δ , 14 – β + α + δ' .

Ліквідус цього політермічного перерізу (рис. 4) складається з однієї лінії, що

відповідає початку кристалізації β-твердих розчинів. Поле первинної кристалізації α-твердого розчину знаходиться всередині фазової діаграми перерізу $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4 - \text{В}$. Це обумовлено тим, що точка максимальної розчинності ZnSe в Cu_2Se перевищує 50 мол.% ZnSe . Солідус перерізу представлений лінією, що належить площині нонваріантної перитектичної рівноваги з температурою 1003 К. При цій температурі закінчується вторинна кристалізація бінарних перитектик $L + \beta \leftrightarrow \alpha$ та $L + \beta \leftrightarrow \delta$. Перитектоїдний процес відображає поліморфне перетворення тетравної сполуки ($\delta \leftrightarrow \delta'$), нижче якого існує рівновага α- і β-твердих розчинів та β- і δ-твердих розчинів відповідно.

Переріз F – E

(F – 13 мол.% ZnSe , 87 мол.% Cu_2Se ,
E – 13 мол.% ZnSe , 87 мол.% Cu_2SnSe_3)

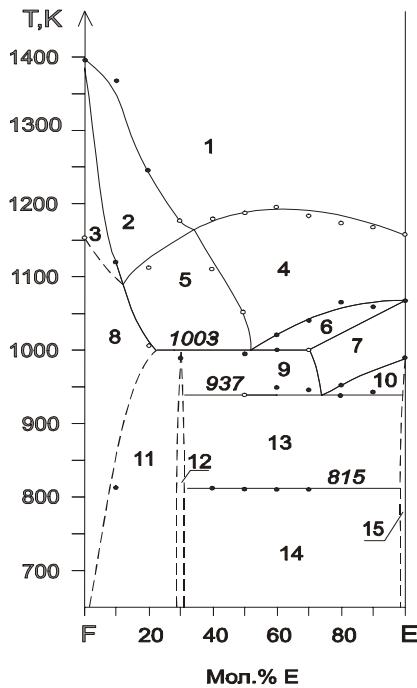


Рис. 5. Фазова діаграма перерізу F – E (F – 13 мол.% ZnSe , 87 мол.% Cu_2Se , E – 13 мол.% ZnSe , 87 мол.% $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$):
1 – L, 2 – L + α, 3 – α, 4 – L + β, 5 – L + α + β, 6 – L + δ + β, 7 – L + δ, 8 – α + β, 9 – L + δ + α, 10 – L + δ + Cu_2SnSe_3 , 11 – α + δ + β, 12 – α + δ, 13 – Cu_2SnSe_3 + α + δ, 14 – Cu_2SnSe_3 + α + δ', 15 – Cu_2SnSe_3 + δ.

Політермічний переріз F – E (рис. 5) проходить через дві площини потрійних рівноваг квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$. Горизонталь при 1003 К

відповідає площині потрійного перитектичного процесу $L + \beta \leftrightarrow \alpha + \delta$, а при 937 К – площині потрійного евтектичного процесу $L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \alpha + \delta$. Крім двох полів первинної кристалізації α- та β-фаз, що складають ліквідус цього перерізу, він, після поля вторинної кристалізації бінарної перитектики $L + \beta \leftrightarrow \delta$, перетинає поле первинної кристалізації тетравної сполуки. Вторинна кристалізація бінарних перитектик, що знаходяться на бічних сторонах $L + \beta \leftrightarrow \alpha$ та $L + \beta \leftrightarrow \delta$, закінчується при температурі перитектичного процесу при 1003 К. Вторинна кристалізація бінарної евтектики $L \leftrightarrow \delta + \alpha$, яка починається при температурі перитектичного процесу $L + \beta \leftrightarrow \delta + \alpha$, із зникненням β-фази та бінарної евтектики $L \leftrightarrow \beta + \delta$ закінчується при температурі евтектичного процесу при 937 К.

Об'єми трифазних рівноваг $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \alpha + \delta$ та $\alpha + \delta + \beta$ розділені двофазною $\alpha + \delta$. До сторони трикутника $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{ZnSe}$ примикає двофазна область $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \delta$.

Ізотермічний переріз та проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$

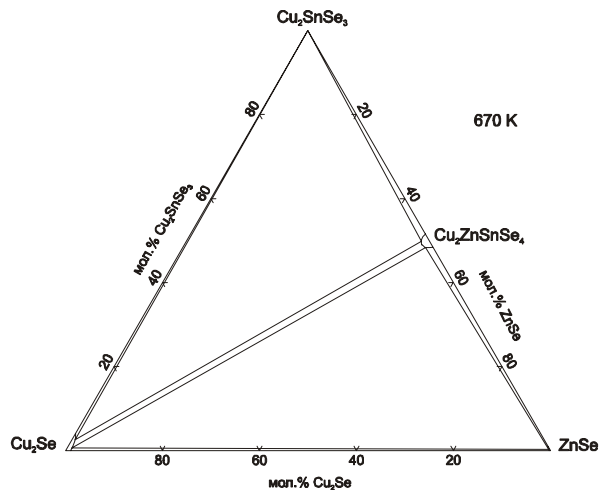


Рис. 6. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ при 670 К.

Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ при 670 К зображений на рис. 6. При даній температурі в системі існує область гомогенності α-твердих розчинів на основі Cu_2Se , максимальні значення яких складають 1 мол.% ZnSe та 4 мол.% Cu_2SnSe_3 на відповідних бічних

сторонах та менше 2 мол.% по перетину $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Область гомогенності β -твердих розчинів на основі ZnSe складає 0,27 мол.% Cu_2Se та 1 мол.% Cu_2SnSe_3 на відповідних бічних сторонах. Область гомогенності δ -твердих розчинів на основі $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ складає по 1,5 мол.% по обидва боки від стехіометричного складу на бічній стороні та 2 мол.% Cu_2Se на перерізі $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4-\text{Cu}_2\text{Se}$. Розчинність на основі тернарної сполуки Cu_2SnSe_3 не виявлено. Знайдено дві трифазні області: $\alpha + \beta + \delta$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \alpha + \delta$, які обмежені областями сумісного існування двох фаз: $\alpha + \beta$, $\beta + \delta$, $\alpha + \delta$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \alpha$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \delta$.

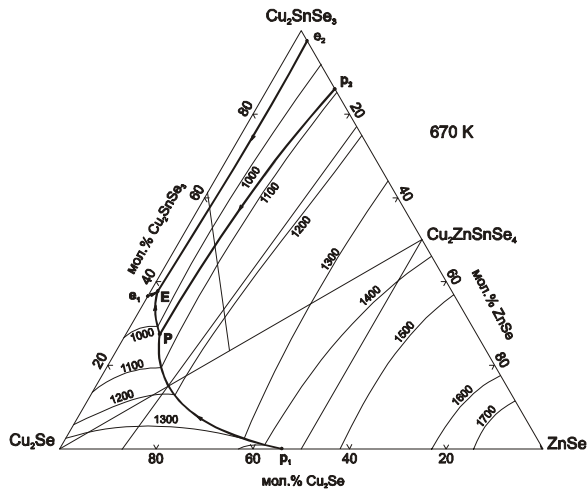


Рис. 7. Проекція поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$.

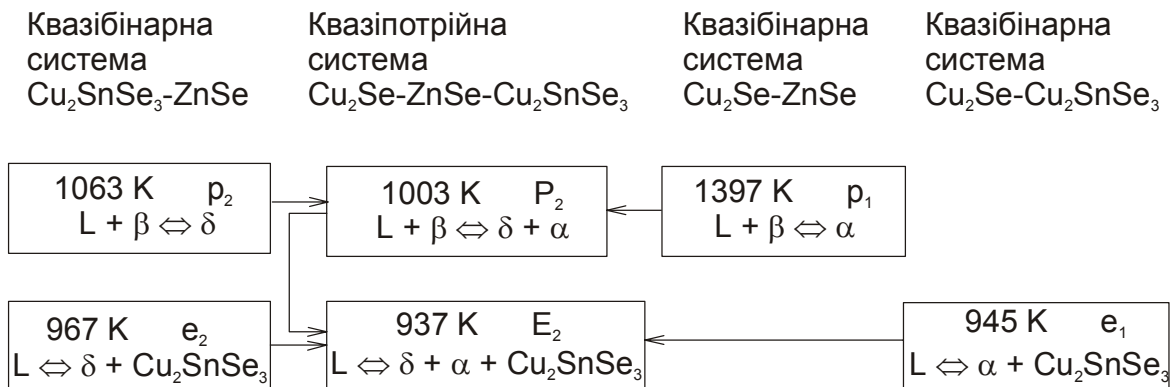
Поверхня ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ (рис. 7), побудована на основі літературних даних [7–11] та власних досліджень і складається з чотирьох полів первинної кристалізації фаз: α , β , δ та Cu_2SnSe_3 . Поле β -твердого розчину на основі ZnSe , як найбільш тугоплавкої фази, займає значну площу концентраційного трикутника. Поля первинної кристалізації розділені п'ятьма нонваріантними лініями та шістьма нонваріантними точками, з яких одна відповідає потрійній перитектиці, друга – потрійній евтектиці, дві – подвійним евтектикам, дві – подвійним перитектикам (табл. 1).

Висновки

За допомогою методів диференційно-термічного, рентгенофазового та мікроструктурного аналізів побудовано чотири політермічних перерізи системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, її ізотермічний переріз та проекцію поверхні ліквідусу. В системі підтверджено існування тетрарної сполуки $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, яка утворюється інконгруентно за перитектичною реакцією $L + \beta \leftrightarrow \delta$ при 1061 K, встановлено область гомогенності δ -твердих розчинів на основі $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ має тетрагональну

Табл. 1. Характер та температури перебігу нонваріантних процесів в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{ZnSe} - \text{Cu}_2\text{SnSe}_3$.

Характер та температури перебігу нонваріантних процесів у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$



структуру з параметрами решітки $a=0,5855$ (1) нм та $c=1,1379$ (3) нм. Розчинність на основі Cu_2Se та ZnSe незначна. Розчинність на основі Cu_2SnSe_3 не виявлена.

- [1] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, T. Takizawa. Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds $\text{Cu}_2\text{-III-IV-VI}_4$ and $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ (II – Zn, Cd; III – Ga, In; IV – Ge, Sn; VI – Se) // *J. of Crystal Growth*. **208**, pp. 416–422 (2000).
- [2] Н.Х.Абрикосов, В.Ф.Банкина, Л.В.Поречкая и др. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*, М.: Наука, 219 с. (1975).
- [3] Л.И. Бергер, В.Д. Прочухан. *Тройные алмазоподобные полупроводники*. М.: Металлургия. 151 с. (1968).
- [4] Ю.Г. Асадов, Г.А. Джабраилова, В.И. Насиров. Структурные превращения в Cu_2Se // *Неорган. материалы*, **VIII**, сс. 144-1146 (1972).
- [5] А.Д. Бигвава, А.П. Жирнова, Р.Р. Швангирадзе, П.Г. Юдин. Исследование фазовых соотношений в системе Cu-Se вблизи соединения Cu_2Se // *Неорган. материалы*, **16**, сс. 1292-1295 (1980).
- [6] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники*, М.: "Советское радио", 265 с. (1968).
- [7] И.Б. Мизецкая, Г.С. Олейник, Л.И. Трищук. Диаграммы состояния систем $\text{Cu}_{2-x}\text{S-ZnS}$ и $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-ZnSe}$ // *Неорган. материалы*, **18(11)**, сс. 1792-1795(1982).
- [8] J. Rivet, P. Laruelle, J. Flahaut, R.Fichet. diagrammes de phases des systemes $\text{SnSe -Cu}_2\text{Se}$ et $\text{SnSe}_2 - \text{Cu}_2\text{Se}$. Phenomene ordre-desordre et conductivite thermique du compose Cu_2SnSe_3 // *Bull. Soc. chim.*, **5**, pp. 1667-1670 (1970).
- [9] Т.В.Зотова, Ю.А.Карагодин. Исследование фазового равновесия в системах Cu-Ge(Sn)-Se по разрезам $\text{Cu}_2\text{Se-Ge(Sn)Se}_2$ // Сборник научных трудов по проблемам микроэлектроники (химико-технологическая серия), Вып. **XXI**, сс. 57-61 (1975).
- [10] Л.И. Бергер, Е.Г. Котина. Диаграммы состояния систем $\text{Cu}_2\text{Se - SnSe}_2$, $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}$ и $\text{Cu}_2\text{Se - SnSe}$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1973. **IX(3)**. сс. 368-370.
- [11] І.В. Дудчак, Л.В. Піскач. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$ // *Вісник Львів. ун-ту*, **40**, (2001), (в публікації).
- [12] H.Hahn, H.Schulze. Über quaternäre Chalkogenide des Germaniums und Zinns // *Naturwis. Jg.* **52(14)**, pp. 426 (1965).
- [13] Ю.Г. Асадов, К.М. Джафаров, С.Ю. Асадова. Рентгенографическое исследование катионного замещения в Cu_2Se // *Неорган. материалы*, **36(5)**, сс. 542-544 (2000).

I.D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, L.V. Piskach

Phase Equilibrium in the Quazythird-Timed System $\text{Cu}_2\text{Se-ZnSe-Cu}_2\text{SnSe}_3$

*Lesya Ukrainka Volynj State University, Voli av., 13
43009 Lutsk, Ukraine, E-mail: pikr@lab.univer.lutsk.ua*

Investigation of: Eight polythermal sections of the quasiternary $\text{Cu}_2\text{Se - ZnSe - Cu}_2\text{SnSe}_3$ system have been investigated using differential thermal, X-ray phase and microstructural analyses. The projection of the liquidus surface and the isothermal section at 670 K have been constructed. The quaternary compound $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, which melts incongruently at 1061 K is formed in the system. It corresponds to the adamantine semiconductors and is an analogue of stannite. The compound crystallizes in the tetragonal structure with the lattice parametres $a=0,5855$ (1) nm and $c=1,1379$ (3) nm. The character of mono- and nonvariant processes passing and their coordinates were determined.