

УДК 546.56.681.24.536.42

Б.А. Татарин, І.Д. Олексеюк

Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$

Волинський державний університет імені Лесі Українки;
кафедра загальної та неорганічної хімії,
пр. Волі 13, м.Луцьк, 43025, Україна
тел. (03322) 4-10-07, 4-99-72.
E-mail: tatarin@lab.univer.lutsk.ua

Методами ДТА, МСА, РСА встановлено фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$. Підтверджено існування тернарної сполуки CuGaTe_2 . Встановлено границі існування твердих розчинів на основі вихідних компонентів і тернарної фази. Визначена структура, параметри ґратки і їх зміна в залежності від складу твердих розчинів.

Ключові слова: фазові рівноваги, параметри ґратки, квазібінарний переріз, діаграма стану, тверді розчини, диференційний термічний, рентгенофазовий та мікроструктурний аналізи.

Стаття постуила до редакції 17.07.2002; прийнята до друку 13.10.2002

I. Вступ

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ (рис. 1) досліджувалися Палатником і Беловою [1].

Побудовану ними діаграму плавкості можна розглядати як комбінацію евтектичного і другого типу по Розебому. Розчинність на основі Ga_2Te_3 при евтектичній температурі складає 50 мол % Cu_2Te і

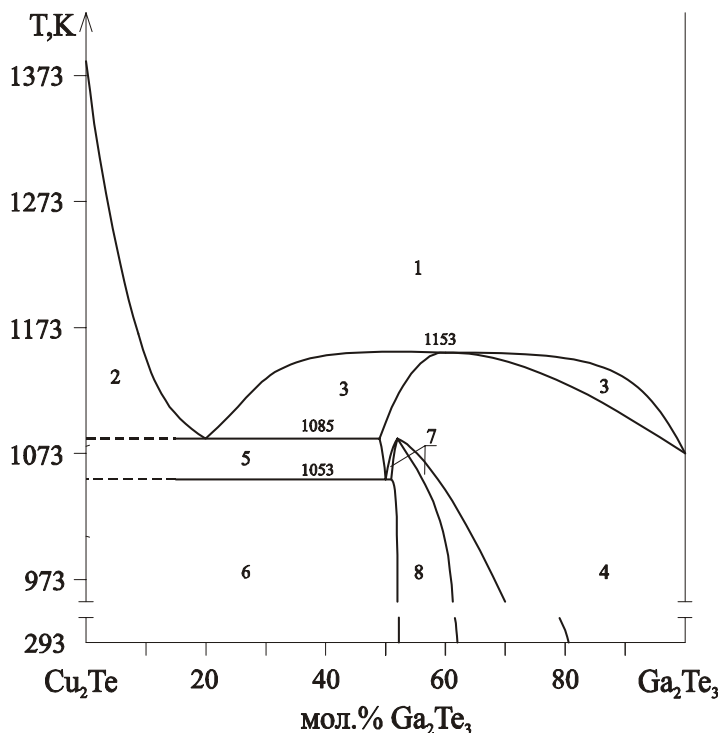


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$ за даними [1].
1-L, 2-L+ β , 3-L+ α , 4- α , 5- α + β , 6- γ + β , 7- α + γ , 8- γ .

зменшується до 20 мол. % Cu_2Te при 300 К. При температурі 1080 К поблизу складу 52 мол. % Ga_2Te_3 проходить впорядкування α -твердих розчинів з утворенням γ -фази, склад якої в дистектичній точці близький до сполуки CuGaTe_2 . Дана сполука кристалізується в структурі халькопїриту (просторова група $I \bar{4} 2d$, $a = 0,5994$ нм, $c = 1,191$ нм) [2] і має область гомогенності, що зсунута від стехіометричного складу в сторону Ga_2Te_3 (52-62 мол. % Ga_2Te_3 при кімнатній температурі). Координати евтектичної точки: 18 мол. % Ga_2Te_3 , 1085 К. Як видно з рис. 1, фазові рівноваги наведені вище 973 К, разом з тим відомо, що Cu_2Te володіє рядом поліморфних модифікацій при нижчих температурах [3]. Крім того в частині діаграми 0-15 мол. % Ga_2Te_3 відсутні експериментальні дані. У зв'язку з вищенаведеним постала необхідність додаткового дослідження даної системи.

II. Експериментальна частина

Сплави досліджуваної системи готували із елементарних компонентів – Купруму (99,99%), Галію (99,9997%), Телуру (99,9999%). Загальна маса вихідної шихти – 2 г. Синтез здійснювали однократним температурним методом у вакуумованих до 0,1 Па кварцових контейнерах. Шихта нагрівалась з швидкістю 20 К/год до температури, що на 50–70 К перевищувала температуру плавлення відповідного сплаву на діаграмі, побудованій в [1], з витримкою при ній протягом 10 годин. Далі сплави охолоджувалися з швидкістю 10–20 К/год до температури 500 К, при якій здійснювався гомогенізуючий відпал протягом 600 годин. Після відпалу сплави охолоджувалися з швидкістю 10 К/год до кімнатної температури. Отримані сплави досліджувалися методами ДТА, РСА та МСА.

III. Результати досліджень та їх обговорення

Діаграму стану системи $\text{Cu}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$, побудовану за результатами отриманих даних, зображено на рис. 2. Вона являє собою комбінацію діаграм евтектичної і другого типу по Розебому. Координати евтектичної точки – 18 мол. % Ga_2Te_3 , 1065 К. Евтектична горизонталь знаходиться в інтервалі 15–45 мол. % Ga_2Te_3 . При 1036 К тверді розчини на основі Ga_2Te_3 зазнають евтектоїдного упорядкування $\alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$ і евтектоїдна горизонталь знаходиться в інтервалі 10–50 мол. % Ga_2Te_3 . На термограмах Cu_2Te і сплавів на його основі виявлено наявність п'яти поліморфних перетворень, що зумовлює складний характер фазоутворення у цій частині діаграми. Тут спостерігається два евтектоїдних – $\beta \leftrightarrow \beta' + \gamma$ при 990 К; $\beta' \leftrightarrow \beta'' + \gamma$ при 810 К та три перитектоїдних процеси: $\beta'' + \gamma \leftrightarrow \beta'''$ при 620 К, $\beta''' + \gamma \leftrightarrow \beta''''$ при 574 К, $\beta'''' + \gamma \leftrightarrow \beta'''''$ при 534 К. Існування цих процесів зумовлене розчинністю на основі поліморфних модифікацій Cu_2Te .

Тверді розчини на основі Ga_2Te_3 при 500 К

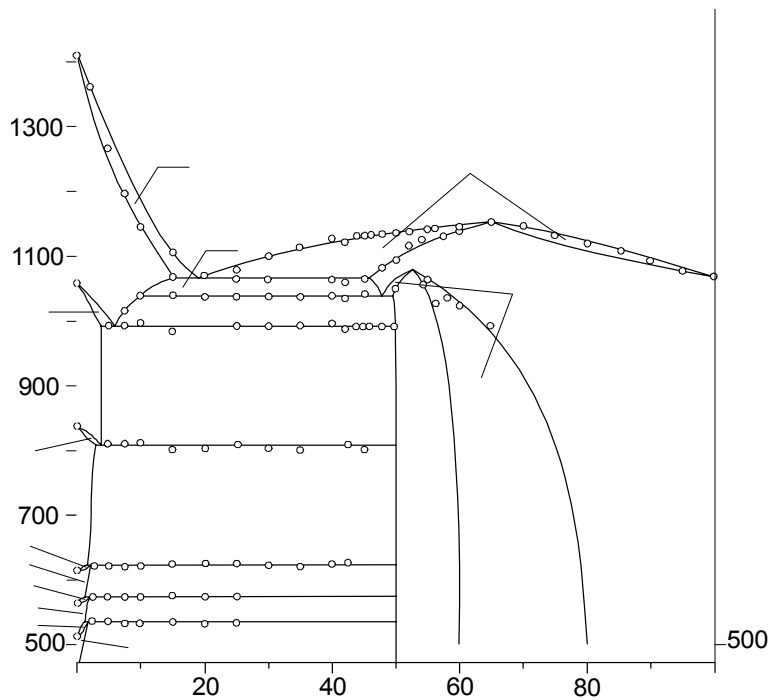


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$, отримана авторами: 1– $L+\alpha$, 2– β , 3– $\beta+\beta'$, 4– β' , 5– $\beta'+\beta''$, 6– β'' , 7– $\beta''+\beta'''$, 8– β''' , 9– $\beta'''+\beta''''$, 10– β'''' , 11– $\beta''''+\beta'''''$, 12– β''''' , 13– $\beta'''''+\gamma$, 14– $\beta'''''+\gamma$, 15– $\beta'''''+\gamma$, 16– $\beta'''''+\gamma$, 17– $\beta'+\gamma$, 18– $\beta+\gamma$, 19– $\gamma+\alpha$, 20– $L+\alpha$, 21– α , 22– $\alpha+\gamma$, 23– γ .

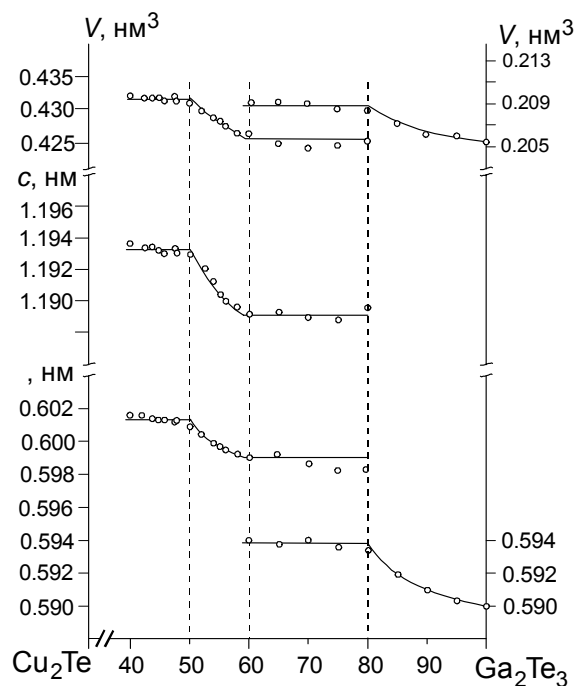


Рис. 3. Залежність параметрів елементарної комірки від складу сплавів системи $\text{Cu}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$.

знаходяться в межах 80 – 100 мол. % Ga_2Te_3 , а тверді розчини на основі CuGaTe_2 – в межах 50 – 60 мол. % Ga_2Te_3 .

За результатами досліджень сплавів методом РСА встановлено, що тверді розчини на основі Ga_2Te_3 відносяться до кубічної сингонії просторової групи $F\ 4\ 3m$, а тверді розчини на основі CuGaTe_2 – до тетрагональної сингонії просторової групи $I\ 4\ 2d$. Залежність параметрів елементарної комірки обох структур від складу подано на рис. 3. З рисунка

видно, що тверді розчини як на основі Ga_2Te_3 так і CuGaTe_2 мають незначне відхилення від правила Вегарда.

Таким чином, на основі проведених досліджень побудована повна Т-Х діаграма стану системи $\text{Cu}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$. Встановлена структура і границі існування твердих розчинів на основі бінарних сполук Cu_2Te , Ga_2Te_3 і тернарної сполуки CuGaTe_2 .

- [1] Л.С. Палатник, Е.К. Белова. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*, **3**(12), сс. 2194–2202, (1967).
 [2] В.Б. Лазарев, З.З. Киш, Е.Ю. Переш, Е.Е. Семрад. Сложные халькогениды в системах $A^I-B^{III}-C^{VI}$ // *Металлургия*, М., 240 с. (1993).
 [3] Н.Н. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая и др. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. Наука, М., 219 с. (1975).

В.А. Tataryn, I.D. Olekseyuk

Phase Diagram of System $\text{Cu}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$

'Lesi Ukrainky' Volyn State University, dept. general and unorganic chemistry
 13, Vohi Av., Lutsk, 43025, Ukraine,
 tel. (03322) 4-10-07, 4-99-72,
 E-mail: tatarin@lab.univer.lutsk.ua

Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{Te-Ga}_2\text{Te}_3$ system were investigated using differential thermal analysis, metallography and X-ray diffraction. The existence of the ternary phase CuGaTe_2 was confirmed. Considerable solid solution range of initial components and the ternary phase were determined. Structure, lattice parameters and their change with composition of the solid solutions were determined.