

УДК 541.11/123+621.315.592

В.М. Мороз, А.І. Щурок, Д.І. Олексин, М.В. Мороз
**Т-х простір Cu-Sn-SnSe-Cu₂SnSe₃-Cu₂Se-Cu
системи Cu-Sn-Se**

*Український державний університет водного господарства та природокористування
вул. Соборна, 11, Рівне, 33000, Україна,
E-mail: Solidus@rstu.rv.ua*

Розглядається зв'язок структури Р-Т-х простору складних неорганічних систем з плинністю параметрів напівпровідникових фаз. Описується експериментально побудований Т-х простір системи Cu-Sn-Se в частині Cu-Sn-SnSe-Cu₂SnSe₃-Cu₂Se-Cu концентраційного трикутника.

Ключові слова: Система, діаграма, напівпровідники, параметри, стабільність металів.

Стаття постуила до редакції 27.08.2002; прийнята до друку 23.10.2002

I. Вступ

Вивчення Р-Т-х простору потрійних систем $A^I-B^{IV}-C^{VI}$ (A^I -Cu, Ag; B^{IV} -Si, Ge, Sn; C^{VI} -S, Se, Te) становить науковий та практичний інтерес. Системи характеризуються сукупністю подвійних та потрійних фаз типу A_2C^{VI} , $B^{IV}C^{VI}$, $A_2B^{IV}C^{VI}_3$, $A_8B^{IV}C^{VI}_6$, сплави яких проявляють цінні властивості як напівпровідникові матеріали [1,2]. Практичне застосування в багатьох приладах електроніки та енергетики знайшли сплави складу A_2C^{VI} та $B^{IV}C^{VI}$ [3,4]. Потрійні напівпровідникові фази складу $A_2B^{IV}C^{VI}_3$ з упорядкуванням атомів в кристалічній ґратці за типом алмазу, виявляють властивості, не характерні для елементарних та подвійних напівпровідникових фаз з таким типом ґратки [1,2]. Фази складу $A_8B^{IV}C^{VI}_6$ характеризуються неповним упорядкуванням атомів в речовині [5]. За певних умов, в матеріалах з таким типом упорядкування атомів можна одержати електропровідність близьку до металічної, проте обумовлену просторовим переміщенням речовини. Практичне використання таких матеріалів оцінюється високо [6]. В зазначених системах виявлено області склоутворень, сплави з яких можуть знайти практичне застосування, зокрема, в ролі іоноселективних мембран, пристроїв оптичного запису інформації тощо [7,8,9].

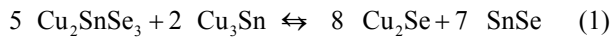
Одержання матеріалів фаз складів $A_2B^{IV}C^{VI}_3$ та $A_8B^{IV}C^{VI}_6$, придатних для практичного використання, залишається невирішеною проблемою на даний час. Вирощені традиційними методами матеріали характеризуються плинністю важливих параметрів напівпровідникових фаз як в часі, так і при короткочасній дії на них всеможливих зовнішніх факторів. Приведена в [10] інформація про структуру

Р-Т-х простору багатьох потрійних систем є суперечливою стосовно конкретних систем і мало прояснює як причини плинності параметрів напівпровідникових фаз, так і шляхи їх усунення. На наш погляд, одна з можливостей прояснити енергетичні причини нерівноважної структурної недосконалості сплавів подвійних та потрійних фаз лежить в аналізі структур Р-Т-х простору систем з урахуванням висновків теоретичних робіт [11,12]. Оціночні розрахунки температурної залежності енергії Гібса ΔG для процесу утворення із елементів рівноважних сумішей фаз в системах $A^I-B^{IV}-C^{VI}$ показують, що окремі частини їх Р-Т-х простору можуть мати структуру взаємних систем з витісненням. В найпростіших випадках, результатом перебігу хімічних реакцій витіснення є зміна способу поділу складної системи на підсистеми через взаємозаміну триангулюючих розрізів. Загальним відображення перебігу процесів в гетерогенній частині систем, пов'язаних з реакціями заміщення чи витіснення, є зміна області існування гомогенних фаз та зміна дефектної структури їх ґраток. Під терміном "дефектна структура" тут розуміється набір енергетично еквівалентних, рівноважних при конкретній температурі способів спотворення кристалічної ґратки, зокрема структури ближнього порядку [13,14]. Суто конкретний для кожної із фаз набір рівноважних дефектів диктується вимогою рівності хімічних потенціалів елементів в кожній із фаз. Є ряд факторів, які гальмують процес перебудови структури ближнього порядку гомогенних фаз по обидві сторони температури перебігу згаданих реакцій. При відносно низьких температурах імовірними є кінетичні перепони. В області температур, де величиною кінетичних

бар'єрів можна знехтувати, гальмівні процеси можуть бути обумовлені зміною вкладу величини поверхневої енергії фаз на етапі розпаду одних та утворення інших дефектних утворень [15]. Останній фактор є визначальним в околі значень ΔG близьких до нуля, що має проявитися на практиці в неефективності довготривалих відпалів матеріалів по досягненню рівноважного стану.

Таким чином, визначальною причиною плинності напівпровідникових параметрів фаз з областей Р-Т-х простору складних систем, де здійснюються обмінні реакції чи реакції витіснення, імовірно є незавершеність у перебудові структури ближнього порядку сплавів. Часткове вирішення проблеми повноти перебудови дефектної структури гомогенних сплавів лежить через охолодження їх від температур росту до, наприклад, кімнатних температур з послідовним нагрівом та відпалом при температурах, де гальмівна дія зазначених вище факторів є мінімальною. Більш повне розв'язання проблеми одержання структурно рівноважного в умовах експлуатації матеріалу лежить у розробці методів його вирощування нижче температур обмінних реакцій чи реакцій витіснення.

Система Cu-Sn-Se є однією з систем A^I-B^{IV}-C^{VI}, Р-Т-х простір яких не виключає реакцій витіснення. Оціночні розрахунки температурної залежності енергії Гібса ΔG для реакції



вказують на можливість зміни її напрямку в околі 820 К. Виконана нами робота по експериментальному дослідженню Т-х простору в частині Cu-Sn-SnSe-Cu₂SnSe₃-Cu₂Se-Cu мала на меті перевірку таких розрахунків.

Елементи Т-х простору системи описані в роботах [16,17]. Виявлена єдина потрійна проміжна фаза з широкою областю існування в околі складу Cu₂SnSe₃. Сплав зазначеного складу плавиться з відкритим максимумом при температурі 969 К. Розрізи Cu₂Se-SnSe₂, Cu₂SnSe₃-SnSe, Cu₂SnSe₃-Se та Cu₂Se-SnSe знайдені квазібінарними. Триангуляція системи в частині Cu-Sn-SnSe-Cu₂SnSe₃-Cu₂Se-Cu не проведена по причині експериментальних труднощів в досягненні рівноважного стану сплавів.

Концентраційний трикутник Cu-Sn-Se формують подвійні системи Cu-Sn, Sn-Se, Cu-Se.

В системі Cu-Sn [18] утворюються β , γ , δ , ζ , ϵ та η -фази змінного складу, з яких лише ϵ та η існують при кімнатних температурах. Найбільшу концентраційну область існування має γ -фаза, що утворюється при температурі ~ 1020 К по перитектичній реакції взаємодії рідини з β -фазою та, в подальшому, зазнає двох евтектоїдних розпадів при 913 К та 793 К. При 950 К склад Cu₃Sn γ -фази зазнає структурного перетворення з утворенням ϵ -фази. η -фаза (Cu₆Sn₅) утворюється при 688 К за перитектичною схемою взаємодії рідини та ϵ -фази і змінює свою кристалічну структуру на η' при ~ 462 К. Максимальна розчинність олова в міді (α -фаза) складає 9,1 % в інтервалі температур 793 ÷ 859 К.

В системі Sn-Se [4] утворюються дві сполуки складу SnSe та SnSe₂, які плавляться з відкритим максимумом при температурах відповідно 1153 К та 948 К. Моноселенід олова зазнає структурного перетворення при 813 К. Евтектичний сплав між сполуками містить 61 ат.% Se і плавиться при 898 К.

Зі сторони олова, виявлена область незмішування у рідкій фазі в межах 10 ÷ 50 ат. % Se. Евтектики підсистем Sn-SnSe та SnSe₂-Se є виродженими поблизу олова та селену.

Система Cu-Se [18] характеризується трьома проміжними фазами: Cu₂Se, Cu₃Se₂ та CuSe. Cu₃Se₂ та CuSe є термічно нестійкими сполуками, що розпадаються в процесі нагріву відповідно при 448 К на Cu₂Se та CuSe, та 673 К на Cu₂Se та рідину, багату селеном. Сполука Cu₂Se плавиться з відкритим максимумом при 1403 К і є фазою змінного складу, на що вказує зміна температури структурного перетворення в ній по розрізу Cu₂Se. Максимальне значення температур структурного перетворення в 413 К відмічаються в сплавах ділянки розрізу Cu-Cu₂Se. В підсистемах Cu-Cu₂Se та Cu₂Se-Se виявлено широкі області незмішування у рідкій фазі, відповідно при 1373 К та 813 К. Евтектичний сплав підсистеми Cu-Cu₂Se містить ~ 5 ат.% Se і плавиться при 1336 К. В підсистемі Cu₂Se-Se евтектика є вироджена поблизу селену.

II. Експериментальна частина

Для синтезу сплавів використовували мідь класу чистоти В-3, олово марки ОСЧ-000 та селен класу чистоти ОСЧ 22-4. Сплави готували із дрібнодисперсних сумішей елементів. Синтез матеріалу з частини концентраційного трикутника Cu-Cu₆Sn₅-SnSe-Cu₂SnSe₃-Cu₂Se-Cu проводили при температурах нижче солідуса. Досягнення рівноважного стану в гетерогенних сумішах цієї частини вимагало 2÷3-кратного проміжного перетирання матеріалу. З трикутника Cu₆Sn₅-Sn-SnSe для досліджень використовувався попередньо проплавлений матеріал. Дослідження проводились класичними методами фізико-хімічного аналізу. Маса наважок для диференціально-термічного аналізу складала (150÷250)·10⁻³ кг. Швидкість нагріву та охолодження сплавів знаходилась в межах (0,10÷0,15) К/с. Похибка визначення температур теплових ефектів не перевищувала ± 5 К. Рентгенофазовий аналіз здійснювали по дифрактограмах. Мікроструктурний аналіз та вимірювання мікротвердості фаз проведено на приладі ПМТ-3.

На рисунку приведена проекція поверхні ліквідуса на площину концентраційного трикутника, а таблиця відтворює зміст чотирифазних процесів в досліджуваній частині системи. В околі кімнатних температур сплави розрізів Cu₂Se-SnSe, Cu₂Se-Cu₃Sn, SnSe-Cu₃Sn та SnSe-Cu₆Sn₅ є двофазними. Має місце якісне узгодження значень температур теплових ефектів в триелементних сплавах з температурами безваріантних процесів утворення та розпаду проміжних фаз розрізу Cu-Sn [18]. Так,

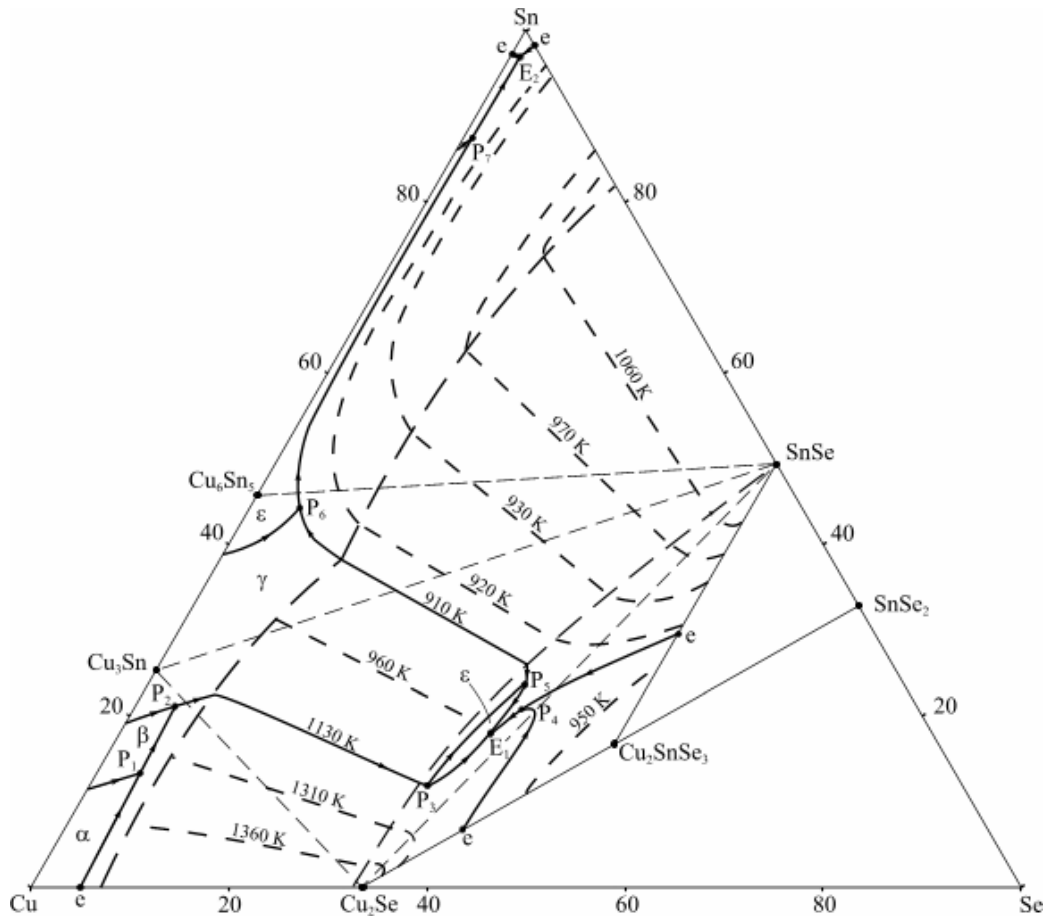


Рисунок. Проекція поверхні ліквідуса системи Cu-Sn-Se в частині Cu-Sn-SnSe-Cu₂SnSe₃-Cu₂Se-Cu.

поява рідкої фази в сплавах розрізу Cu₂Se-Cu₃Sn спостерігається при температурі ~970 К. Сплави розрізу SnSe-Cu₆Sn₅ твердофазні до ~688 К. На термограмах сплавів трикутників Cu₂Se-Cu₃Sn-SnSe та Cu₂Se-Cu-Cu₃Sn в межах ±5 К має місце співпадіння температур утворення та розпаду β-, γ- та ε-фаз з літературними даними. Причиною таких співпадінь може бути незначна область існування відмічених фаз в триелементній частині діаграми стану. Поверхня ліквідуса характеризується широкою областю незмішування в рідкій фазі, яка простягається від підсистеми Sn-SnSe до підсистеми Cu-Cu₂Se та розпадається на поля виділення фаз SnSe, Cu₂Se та γ-фази. Розріз Cu₂Se-SnSe не є квазібінарним, оскільки він перетинається полем виділення фази Cu₂SnSe₃. Вузька смуга поверхні ліквідуса між розрізом Cu₂Se-SnSe та областю розшарування в рідкій фазі характеризується значною крутизною та наявністю поля виділення ε-фази. Тут же зосереджені чотири точки безваріантних процесів P₃, P₄, P₅ та E₁.

Існування широкої області розшарування в полі виділення γ-фази, поява області виділення ε-фази поблизу розрізу Cu₂Se-SnSe та факт його неквазібінарності є відображенням росту енергії Гібса для процесу утворення із елементів рівноважної суміші фаз в чотирикутнику Cu₂Se-Cu₃Sn-SnSe-Cu₂SnSe₃-Cu₂Se по мірі росту температури. За умови близького до нуля тиску в системі, зміни областей існування подвійних та

потрійних фаз зі зміною температури є такими, що нульове значення енергії Гібса для реакції (1) не досягається.

III. Висновки

Побудована проекція поверхні ліквідуса на площину концентраційного трикутника в частині Cu-Sn-SnSe-Cu₂SnSe₃-Cu₂Se-Cu. Широке поле виділення γ-фази, наявність поля виділення ε-фази поблизу розрізу Cu₂Se-SnSe як і його неквазібінарність є відображенням збільшення енергії Гібса для процесу утворення із елементів рівноважної суміші фаз в чотирикутнику Cu₂Se-Cu₃Sn-SnSe-Cu₂SnSe₃-Cu₂Se з ростом температури. Реакція витіснення (1) в структурі Т-х простору досліджуваної частини системи не реалізується.

Чотирифазні рівноваги в частині Cu-Sn-SnSe-Cu₂SnSe₃-Cu₂Se-Cu системи Cu-Sn-Se

Точка системи	Чотирифазна рівновага
P ₁	$L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \text{Cu}_2\text{Se}$
P ₂	$L + \beta \rightleftharpoons \gamma + \text{Cu}_2\text{Se}$
P ₃	$L + \gamma + \text{Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \varepsilon$
P ₄	$L + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Se} + \text{SnSe}$
P ₅	$L + \gamma + \text{SnSe} \rightleftharpoons \varepsilon$
P ₆	$L + \gamma \rightleftharpoons \varepsilon + \text{SnSe}$
P ₇	$L + \varepsilon \rightleftharpoons \eta + \text{SnSe}$
E ₁	$L \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Se} + \text{SnSe} + \varepsilon$
E ₂	$L \rightleftharpoons \eta + \text{Sn} + \text{SnSe}$

- [1]. Н.А. Гоюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники*. Советское радио, М. 265 с. (1968).
- [2]. Л.И. Бергер, В.Д. Прочухан. *Тройные алмазоподобные полупроводники*. Металлургия, М. 151 с. (1968).
- [3]. [В.В. Горбачев. *Полупроводниковые соединения A^I₂B^{VI}*. Наука, М. 132 с. (1980).
- [4]. Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе A^{IV}B^{VI}*. Наука, М. 195 с. (1975).
- [5]. А.В. Петров, В.М. Орлов, В.К. Зайцев, В.А. Фейгельман. Особенности теплопроводности соединений Ag₈MX₆, обладающих сложной кристаллической структурой // *ФТТ.*, **17**(12), с. 3703-3705 (1975).
- [6]. Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионная проводимость твердых тел // *Итоги науки и техники. ВИНТИ. Химия твердого тела*, **4**, сс. 3-156 (1987).
- [7]. Y. Kawamoto, M. Nishida. Ionic conduction in As₂S₃-Ag₂S, GeS₂-GeS-Ag₂S and P₂S₅-Ag₂S glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*, **20**(5), pp. 393-404 (1976).
- [8]. А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела*. Мир, М. 556 с. (1986).
- [9]. T. Kawaguchi. Photoinduced surface deposition of Ag on Ag-rich Ag-Ge-S films: Optimal Ag content and film thickness for applications in optical recording devices // *Appl. Phys. Lett.*, **72**(2), pp. 161-163 (1998).
- [10]. І. Олексюк, О. Парасюк, Л. Піскач та ін. *Квазіпотрійні халькогенідні системи*. Вежа, Луцьк., 164 с. (1999).
- [11]. Н.К. Воскресенская. Термодинамическое обоснование правила Каблукова // *Ж. неорганической химии*, **8**(5), сс. 1190-1195 (1963).
- [12]. В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.А. Фиалков. *Основы физико-химического анализа*. Наука, М. 503 с. (1976).
- [13]. Р.А. Свелин. *Термодинамика твердого состояния*. Металлургия, М. 314 с. (1968).
- [14]. Ф. Крэггер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М. 654 с. (1969).
- [15]. В.А. Киреев. *Курс физической химии*. Химия, М. 775 с. (1975).
- [16]. Л.И. Бергер, Е.Г. Котина, Ю.В. Обозненко, А.Е. Ободовская. Исследование разрезом системы Cu-Sn-Se // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **9**(2), сс. 225-230 (1973).
- [17]. Л.И. Бергер, Е.Г. Котина. Диаграммы состояния систем Cu₂Se-SnSe₂, Cu₂SnSe₃-SnSe и Cu₂Se-SnSe // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **9**(3), сс. 368-370 (1973).
- [18]. М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Л.С. Гузей и др. *Двойные и многокомпонентные системы на основе меди*. Наука, М. 250 с. (1979).

V.M. Moroz, A.I. Schurok, D.I. Oleksyn, M.V. Moroz

T-x Space Cu-Sn-SnSe-Cu₂SnSe₃-Cu₂Se-Cu of Systems Cu-Sn-Se

*Ukrainian State University of Water Economy and Nature Management,
11, Soborna St, Rivne, 33000, Ukraine, E-mail: Solidus@rstu.rv.ua*

The relation ship of the structure of P-T-x space of complex inorganic systems with the instability of semiconductor phases parameters is considered. The experimentally constructed T-x space of Cu-Sn-Se system is described in part Cu-Sn-SnSe-Cu₂SnSe₃-Cu₂Se-Cu of the concentration triangle

Key words: system, diagram, semiconductors, parameters, stability metals..