

УДК 546:544.344

**І. Д. Олексюк** – доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**Е. М. Кадикало** – старший викладач кафедри органічної та біоорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**Л. П. Марушко** – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри органічної та біоорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**О. Ф. Змій** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**О. В. Парасюк** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**О. Є. Жбанков** – інженер I категорії кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

### Фазові рівноваги у системі $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$

*Роботу виконано на кафедрі неорганічної та фізичної хімії ВНУ ім. Лесі Українки*

Методами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів досліджено фазові рівноваги у системі  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$  та побудовано діаграму стану цієї системи. Підтверджено наявність у системі тернарних сполук  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  та  $\text{CuInTe}_2$ , високотемпературна модифікація останньої утворює твердий розчин з  $\text{VTM}-\text{In}_2\text{Te}_3$ .

**Ключові слова:** фазові рівноваги, твердий розчин, тернарна сполука, диференційно-термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз.

**Олексюк І. Д., Кадикало Е. М., Марушко Л. П., Змій О. Ф., Парасюк О. В., Жбанков А. Е. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ .** Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализа изучено фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$  и построено диаграмму состояния этой системы. Подтверждено существование в системе тернарных соединений  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  и  $\text{CuInTe}_2$ , высокотемпературная модификация последнего образует твердый раствор с  $\text{VTM}-\text{In}_2\text{Te}_3$ .

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, твердый раствор, тернарное соединение, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ.

**Oleksyuk I. D., Kadykalo E. M., Marushko L. P., Zmiy O. F., Parasyuk O. V., Zhbankov O. Ye. Phase Equilibria of the  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$  System.** Phase equilibria and the phase diagram of the  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$  system were investigated using differential thermal analysis and X-ray diffraction methods. The existence of the ternary compounds  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  and  $\text{CuInTe}_2$  was confirmed in the system. The high-temperature modification of  $\text{CuInTe}_2$  forms a continuous solid solution series with  $\text{HT}-\text{In}_2\text{Te}_3$ .

**Key words:** phase equilibria, solid solution, ternary compound, differential thermal analysis, X-ray phase analysis.

**Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$  досліджувалася у роботі [1], згідно з якою в інтервалі концентрацій 0–50 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$  вона є евтектичного типу. Фазовий склад і структуру сплавів перерізу  $\text{CuInTe}_2-\text{In}_2\text{Te}_3$  було досліджено у роботі [2]. За даними [1, 2] у системі в твердому стані утворюються дві тернарні фази з міжкатіонним (структура халькопіриту) і катіон-вакансійним (структура тіогалату) упорядкуванням. Стехіометричному складові  $\text{CuInTe}_2$ , який у твердому стані розміщений поза областю гомогенності даної фази, на кривих ліквідусу і солідусу відповідає дуже пологий максимум при 1062 К. Оптимальним складом катіон-вакансійного упорядкування є склад 83,3 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , що відповідає стехіометричній формулі  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ . Високотемпературна модифікація  $\text{CuInTe}_2$  кристалізується у решітці сфалериту. На думку авторів [2], стехіометричний склад  $\text{CuInTe}_2$  можна розглядати як сполуку, що утворюється у твердому стані при переході до

упорядкованого розподілу катіонів (структура халькопїриту). Упорядкування здійснюється при 945 К як фазовий перехід 1-го роду. Незначна кривизна ліквідусу й солїдусу біля дистектичної точки свідчить про дисоціацію  $\text{CuInTe}_2$  у рідкому і твердому станах.

У роботі [3] встановлено області гомогенності сполук  $\text{CuInTe}_2$  та  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  у системі  $\text{Cu}_2\text{Te}$ – $\text{In}_2\text{Te}_3$ : при 673 К для  $\text{CuInTe}_2$  – у межах 41–49 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , а для  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  – в інтервалі 14–27 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . Згідно з одержаними результатами, область гомогенності  $\text{CuInTe}_2$  при 673 К не включає стехіометричного складу.

У роботах [2, 4, 5] підтверджено конгруентний характер плавлення  $\text{CuInTe}_2$ . Ця сполука плавиться при 1062 К [4] та має фазовий перехід при 936–945 К [5]. Кристалічна структура  $\text{CuInTe}_2$  вивчалась у роботах [6–8]. Низькотемпературна модифікація (НТМ)  $\text{CuInTe}_2$  кристалізується у структурі халькопїриту (ПГ  $I\bar{4}2d$ ) з параметрами елементарної комірки:  $a = 0,61944$  нм,  $c = 1,24157$  нм [6], або  $a = 0,61838$  нм,  $c = 1,23713$  нм [7]. Високотемпературна модифікація (ВТМ)  $\text{CuInTe}_2$  кристалізується у кубічній сингонії (СТ  $\text{ZnS}$  – ПГ  $F\bar{4}3m$ ) з параметрами елементарної комірки:  $a = 0,6160$  нм [8].

Кристалічна структура сполуки  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  вивчалась в роботах [3; 9]. Згідно з [9] структура є похідною від структури халькопїриту й належить до однієї із просторових груп  $I\bar{4}$  або  $I\bar{4}2d$ . У роботі [3] кристалічна структура сполуки  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  була визначена методом рентгеноструктурного порошкового аналізу в моделі катіон-вакансійного розупорядкованого тіогалату кадмію (ПГ  $I\bar{4}$ ,  $a = 0,61534(2)$  нм,  $c = 1,23164(8)$  нм).

$\text{In}_2\text{Te}_3$  має дві поліморфні модифікації: НТМ– $\text{In}_2\text{Te}_3$  (до 903 К, надструктура на основі сфалериту, ПГ  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 1,8489$  нм) [10]; ВТМ– $\text{In}_2\text{Te}_3$  (903–938 К, СТ  $\text{ZnS}$  (без впорядкування) – ПГ  $F\bar{4}3m$ ,  $a = 0,6163$  нм) [11].

$\text{Cu}_2\text{Te}$  вище 673 К існує у двох поліморфних модифікаціях: НТМ– $\text{Cu}_2\text{Te}$  (до 790 К, ПГ  $P6/mmm$ ,  $a = 0,4246$  нм,  $c = 0,7289$  нм) [12]; ВТМ– $\text{Cu}_2\text{Te}$  (848–1398 К, КГЦ,  $a = 0,610$  нм) [11].  $\text{In}_2\text{Te}_3$  та  $\text{Cu}_2\text{Te}$  мають конгруентний тип плавлення.

У літературі [13–15] наводяться дані про наявність у системі  $\text{Cu}_2\text{Te}$ – $\text{In}_2\text{Te}_3$  ряду тернарних сполук складу  $\text{CuIn}_3\text{Te}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Te}_9$ . Проте відомості про властивості цих сполук суперечливі та неузгоджені.

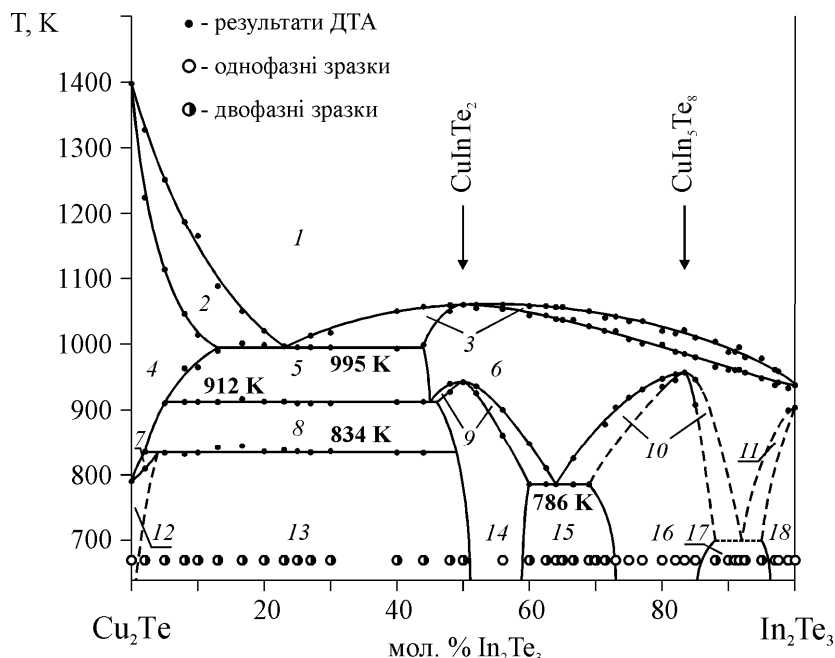
**Матеріали й методи.** Для дослідження системи  $\text{Cu}_2\text{Te}$ – $\text{In}_2\text{Te}_3$  було виготовлено 42 сплави. Компонування шихти проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. %, використовуючи аналітичні терези ВЛР-200. Синтез проводили однотемпературним методом у вакуумованих кварцових контейнерах в печі шахтного типу. Максимальна температура синтезу для зразків до 10 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$  становила 1350 К, для всіх інших – 1273 К. При максимальній температурі зразки витримували 3 год. Охолодження проводили зі швидкістю 10–20 К/год до 670 К, при якій здійснювали відпал сплавів упродовж 300 год із подальшим гартуванням у холодній воді. В результаті отримували компактні полікристалічні сплави, придатні для дослідження фізико-хімічних властивостей.

Дослідження отриманих сплавів здійснювали методами диференційно-термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів. ДТА проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey, контроль температури здійснювали платина-платинородієвою термопарою (Pt/PtRh). РФА зразків проводили методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН 4-13 із використанням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання ( $10 \leq 2\theta \leq 90$ ). Обрахунок параметрів елементарних комірок виконаний з використанням пакету програм PDWin-2.0.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Ми побудували діаграму стану системи  $\text{Cu}_2\text{Te}$ – $\text{In}_2\text{Te}_3$  (рис. 1). Обидва компоненти системи вище температури відпалу існують у двох поліморфних модифікаціях: НТМ– $\text{Cu}_2\text{Te}$  ( $\alpha$ -фаза) з гексагональною структурою [12], її високотемпературна модифікація (ВТМ) ( $\beta$ -фаза) має кубічну структуру [11] (температура поліморфного перетворення становить 790 К); НТМ– $\text{In}_2\text{Te}_3$  ( $\gamma$ -фаза) має надструктуру на основі сфалериту [10], а ВТМ– $\text{In}_2\text{Te}_3$  ( $\delta$ -фаза) – структуру сфалериту без упорядкування вакансій [11] (температура поліморфного перетворення становить 903 К).

У системі має місце утворення двох сполук складу  $\text{CuInTe}_2$  та  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$ .

Сполука  $\text{CuInTe}_2$  існує у двох поліморфних модифікаціях: НТМ ( $\zeta$ -фаза) зі структурою халькопіриту, ПГ  $I\bar{4}2d$  [7], ВТМ ( $\delta$ -фаза) з кубічною структурою, ПГ  $F\bar{4}3m$  [8]. Поліморфне перетворення відбувається при 941 К. Сполука плавиться конгруентно при 1061 К. Стехіометричний склад  $\text{CuInTe}_2$  при температурі відпалу міститься поза областю гомогенності  $\zeta$ -фази. Між ВТМ- $\text{CuInTe}_2$  та ВТМ- $\text{In}_2\text{Te}_3$  існує неперервний ряд твердих розчинів зі структурою сфалериту ( $\delta$ -фаза). При температурі відпалу область гомогенності на основі  $\text{CuInTe}_2$  становить 51–59 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$ .



**Рис. 1.** Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ : 1 – L; 2 – L+ $\beta$ ; 3 – L+ $\delta$ ; 4 –  $\beta$ ; 5 –  $\beta$ + $\delta$ ; 6 –  $\delta$ ; 7 –  $\alpha$ + $\beta$ ; 8 –  $\beta$ + $\zeta$ ; 9 –  $\delta$ + $\zeta$ ; 10 –  $\delta$ + $\eta$ ; 11 –  $\delta$ + $\gamma$ ; 12 –  $\alpha$ ; 13 –  $\alpha$ + $\zeta$ ; 14 –  $\zeta$ ; 15 –  $\zeta$ + $\eta$ ; 16 –  $\eta$ ; 17 –  $\eta$ + $\gamma$ ; 18 –  $\gamma$

Сполука  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  при температурі відпалу наявна у структурі розупорядкованого тіогалату кадмію і має область гомогенності 73–86 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$  ( $\eta$ -фаза). При підвищенні температури в результаті катіон-вакансійного розупорядкування відбувається перехід  $\eta$ -фази в  $\delta$ -фазу.

У концентраційному інтервалі 0–50 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$  діаграма є евтектичного типу. Нонваріантний евтектичний процес  $L\Delta\beta+\delta$  відбувається у системі при 995 К (координати евтектичної точки 23 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$  і 995 К). Нонваріантний евтектоїдний процес  $\delta\Delta\beta+\zeta$  та нонваріантний перитектоїдний процес  $\beta+\zeta\Delta\alpha$  відбуваються у системі при 912 К та 834 К відповідно.  $\delta$ -твердий розчин зазнає також евтектоїдних розпадів у концентраційному інтервалі 50–100 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$ :  $\delta\Delta\zeta+\eta$  при 786 К та  $\delta\Delta\eta+\gamma$  при 700 К.

За зміною параметрів елементарних комірок зразків системи (рис. 2) визначили, що область гомогенності для НТМ- $\text{CuInTe}_2$  при 670 К спостерігається у межах 51–59 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , а для  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  – у межах 73–86 мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$ . Отримані результати добре узгоджуються з результатами [3].

При 670 К фазові рівноваги у системі  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$  такі: тверді розчини на основі НТМ- $\text{CuInTe}_2$  (ПГ  $I\bar{4}2d$ ),  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  (ПГ  $I\bar{4}$ ) та НТМ- $\text{In}_2\text{Te}_3$  (ПГ  $F\bar{4}3m$ ), а також двофазні області їх сумісного існування. Область гомогенності на основі НТМ- $\text{Cu}_2\text{Te}$  (ПГ  $P6/mmm$ ) незначна.

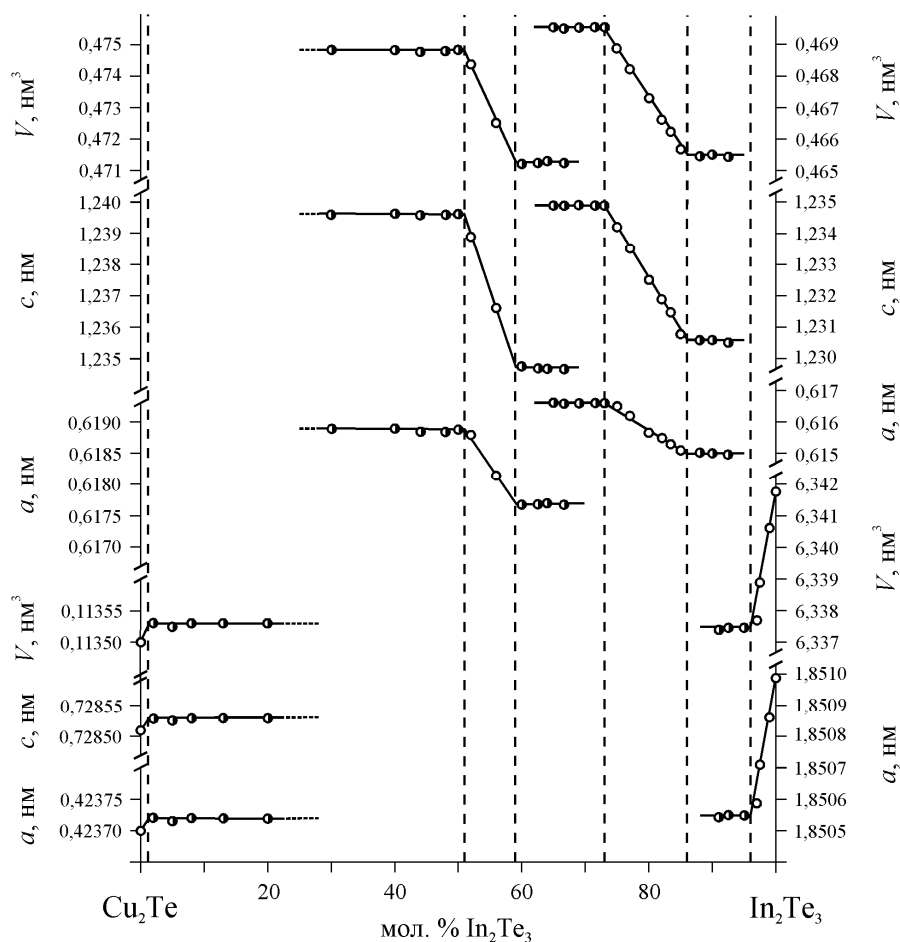


Рис. 2. Зміна параметрів елементарних комірок зразків системи  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$

Дифрактограми деяких зразків досліджуваної системи наведено на рисунку 3.

Існування у системі  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$  тернарних сполук  $\text{CuIn}_3\text{Te}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Te}_9$  ми не підтвердили.

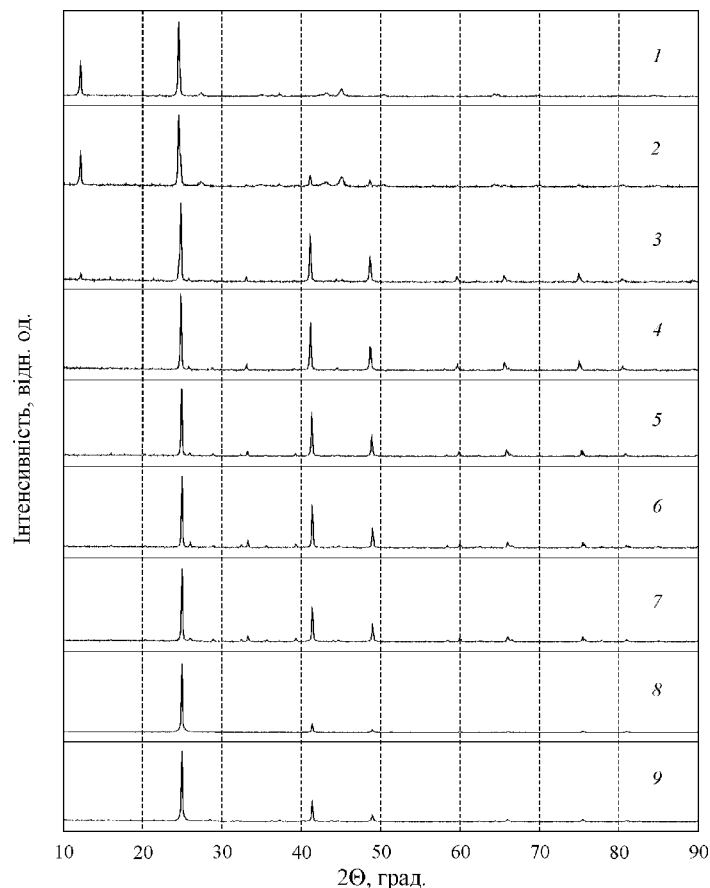


Рис. 3. Дифрактограми сплавів системи  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ , відпалених при 670 K (склади подано в мол. %  $\text{In}_2\text{Te}_3$ ): 1 – 0; 2 – 2; 3 – 50; 4 – 52; 5 – 73; 6 – 83,3; 7 – 85; 8 – 97; 9 – 100

**Висновки.** Методами ФХА побудовано діаграму стану системи  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ , в якій встановлено конгруентний характер плавлення компонентів та наявність у них поліморфних перетворень. У системі існують дві тернарні сполуки  $\text{CuInTe}_2$  та  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  бертолідного типу. Підтверджено існування НРТР між високотемпературними модифікаціями сполук  $\text{CuInTe}_2$  та  $\text{In}_2\text{Te}_3$ .

#### Література

1. Палатник Л. С. Диаграммы равновесия и структура некоторых полупроводниковых сплавов  $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{VI}}-\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_3$  / Л. С. Палатник, Е. И. Рогачева // Доклады АН СССР. – 1967. – Т. 174, № 1. – С. 80–83.
2. Палатник Л. С. О тройных полупроводниковых халькогенидах типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  / Л. С. Палатник, Е. И. Рогачева // Неорган. материалы. – 1966. – Т. 2, № 4. – С. 659–666.
3. Olekseyuk I. D. Phase equilibria in  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3-\{\text{Sb}/\text{Bi}\}_2\text{Te}_3$  systems and crystal structure of  $\text{CuIn}_5\text{Te}_8$  compound / I. D. Olekseyuk, O. Ye. Zhbakov // J. Alloys Compounds. – 2007. – V. 436. – P. 247–251.
4. Глазов В. М. Тепловое расширение и объемные изменения при плавлении некоторых соединений группы  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  / В. М. Глазов, А. У. Мальгасов, А. Н. Крестовников // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6, № 1. – С. 143–145.
5. Сложные халькогениды в системах  $\text{A}^{\text{II}}-\text{B}^{\text{III}}-\text{C}^{\text{VI}}$  / [В. Б. Лазарев, З. З. Киш, Е. Ю. Переш, Е. Е. Семрад; под ред. В. Б. Лазарева]. – М.: Металлургия, 1993. – 140 с.
6. Knight K. S. The crystal structures of  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuInTe}_2$  / K. S. Knight // Mat. Research Bulletin. – 1992. – V. 27. – P. 161–167.
7. Bodnar I. V. Lattice thermal expansion in  $\text{CuGaTe}_2$  and  $\text{CuInTe}_2$  compounds over the temperature range 80 to 650 K from X-ray diffraction data / I. V. Bodnar, N. S. Orlova // Crystal Research and Technology. – 1986. – V. 21(8). – P. 1091–1096.
8. Vojshcheknivkii O. V. Solid solutions in some systems / O. V. Vojshcheknivkii // J. of Crystal Growth. – 1992. – V. 119. – P. 381–390.
9. Палатник Л. С. О дефектных полупроводниковых фазах типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_5\text{C}^{\text{VI}}_8$  / Л. С. Палатник, Е. И. Рогачева // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1966. – Т. 2, № 3. – С. 478–484.

10. Electrical and thermal properties of  $\text{In}_2\text{S}_3$ -semiconductor with defect structure / [V. P. Zhuze, A. I. Zaslavskii, V. A. Petrusevich and all.] // Proc. Int. Conf. Phys. Semicond. – 1960. – P. 871–881.
11. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / [Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкаина, Л. В. Порецкая и др.]. – М. : Наука, 1975. – 220 с.
12. Anderko K. Untersuchungen im Sytem Kupfer-Tellur / K. Anderko, K. Schubert // Zeitschrift fuer Metallkunde. – 1954. – V. 45. – P. 371–378.
13. Гусейнов Г. Г. Синтез и рентгенографическое исследование новых гексагональных полупроводников типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_3^{\text{III}}\text{X}_5^{\text{VI}}$  / Г. Г. Гусейнов, Д. М. Гамбаров // Сб. исслед. в обл. неорган. и физ. химии. – Баку, 1971. – С. 346–349.
14. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / под ред. А. В. Новоселовой, В. Б. Лазарева. – М.: Наука, 1979. – 340 с.
15. Тагиров В. И. Новый класс тройных полупроводниковых соединений  $\text{A}_3\text{B}_5\text{C}_9$  / В. И. Тагиров, Н. Ф. Гахраманов, А. Г. Гусейнов и др. // Кристаллография.– 1980. – Т. 25, №. 5. – С. 411–413.

Статтю подано до редколегії  
19.10.2010 р.