

ДІЯГРАМИ ПАРЦІЯЛЬНИХ ТИСКІВ СИСТЕМ In–Se–O ТА Ga–Se–O

О. О. Балицький¹, М. М. Берченко², В. П. Савчин¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет,
вул. Драгоманова 50, Львів, 79005, Україна

² Державний університет “Львівська політехніка”, електрофізичний факультет,
вул. Бандери 12, Львів, 79013, Україна

(Отримано 5 червня 2000 р.)

Проаналізовано діаграми парціальних тисків, побудовані в координатах p_{O_2} та p_{SeO_2} (парціальні тиски кисню та двоокису водню відповідно) для систем In–Se–O та Ga–Se–O. Використовуючи рівняння ізотерми Вант-Гоффа, розраховано моно- та інваріантні рівноваги в цих системах. Установлено взаємозв'язки діаграм парціальних тисків з конденсованими діаграмами Гіббса та з експериментальними результатами. Показано, що збільшення парціального тиску двоокису селену веде до утворення селенідів типу $A^{III}_2Se_3$ (A^{III} — In, Ga), тоді як збільшення парціального тиску кисню — до утворення оксидів та (для системи In–Se–O) селенату відповідного металу.

Ключові слова: діаграма парціальних тисків, селенід галію, селенід індію, фазова рівновага.

PACS number(s): 68.55.Nq

I. ВСТУП

Як відомо, селеніди індію та галію останнім часом набули широкого застосування як конструкційні матеріали для сонячних елементів [1–3]. Тому можливість створення гетероструктур на їхній основі, зокрема типу $A_x^{III}Se_y - A_2^{III}O_3$ (A^{III} — In, Ga) [4,5], стимулює дослідження процесів окислення цих сполук. Ми експериментально вивчили процеси термічного окислення сполук систем In–Se та Ga–Se [6–11] і визначили склад отриманих оксидних фаз, який добре узгоджується з результатами розрахунків, проведених методом конденсованих фазових діаграм Гіббса [6,7]. Однак у цьому методі враховується тільки взаємодія в системі твердих фаз. У реальних умовах необхідно брати до уваги взаємодію з газовою фазою. Це потрібно як для того, щоб оптимізувати процес технології окислення, регулюючи, наприклад, склад газової фази та її тиск, так і для того, щоб прогнозувати стабільність отриманої структури при її зберіганні у вакуумі чи на повітрі.

Таку інформацію можна одержати шляхом побудови діаграм парціальних тисків, у яких поруч із процесами, що відбуваються між конденсованими фазами, враховуються й рівноваги типу конденсована фаза — газова фаза. Останні дозволяють не тільки визначити найімовірніші реакції, які реалізуються в досліджуваній системі, але й простежувати за рівноважними перетвореннями фаз. Метод діаграм парціальних тисків був успішно використаний для аналізу окислення сульфідів та селенідів кольорових і рідкісноземельних металів [12]. У нашій роботі побудовано діаграми парціальних тисків систем In–Se–O, Ga–Se–O та проаналізовано їхній зв'язок із концентраційними трикутниками Гіббса для цих систем [6,7].

II. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для побудови діаграми були вибрані координати p_{O_2} та p_{SeO_2} (парціальні тиски кисню і двоокису селену відповідно) з тих міркувань, що основним газоподібним продуктом окислення виступає саме SeO_2 (вищі оксиди селену є нестабільними при високих температурах і дисоціюють до SeO_2). З експериментальних даних випливає, що найцікавішим з погляду фазоутворення в цих системах є температурний інтервал 650–750 К (у якому можливе утворення практично всіх фаз систем In–Se–O та Ga–Se–O), тому діаграми парціальних тисків і конденсовані діаграми Гіббса побудовані при температурі $T = 700$ К.

За такої температури в системі In–Se–O у конденсованому стані стійкі п'ять фаз: InSe, In_2Se_3 , In_4Se_3 , $In_2(SeO_4)_3$ та In_2O_3 (поява металічного індію та In_6Se_7 експериментальними дослідженнями виявлена не була [6,10,11], тому ми не включаємо їх до розрахунків). У системі Ga–Se–O у конденсованому стані при $T = 700$ К стійкі три фази: GaSe, Ga_2Se_3 та Ga_2O_3 (металічного галію, як і $Ga_2(SeO_4)_3$ експериментально теж не виявлено [7–9]). Термодинамічні параметри фаз, включених у діаграму, розраховано з використанням [12–17] і наведено в таблиці 1.

Розрахунок рівноваг для діаграми парціальних тисків проводили із застосуванням третього закону термодинаміки:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S^0$$

або для деяких сполук (селенідів та оксиду індію [13–15]) — за експериментально визначеними емпіричними співвідношеннями температурних залежностей

вільної енергії. З підсумкової вільної енергії відповідної реакції:

$$\lg K_p = \frac{\Delta G_T^0}{19.146 T}$$

$$\Delta G_T^0 \text{ (реакції)} = \Sigma \Delta G_T^0 \text{ (продуктів)} - \Sigma \Delta G_T^0 \text{ (реактантів)}$$

визначали значення констант рівноваги для відповідної реакції, використовуючи рівняння ізотерми Вант-Гоффа:

Ділянка складів конденсованих фаз у діаграмі Гіббса системи In-Se-O обмежена чотирикутником із вершинами In_4Se_3 - In_2O_3 - $\text{In}_2(\text{SeO}_4)_3$ - In_2Se_3 (затемнена ділянка на рис. 1б), а в діаграмі системи Ga-Se-O — трикутником із вершинами GaSe - Ga_2O_3 - Ga_2Se_3 (затемнена ділянка на рис. 2б).

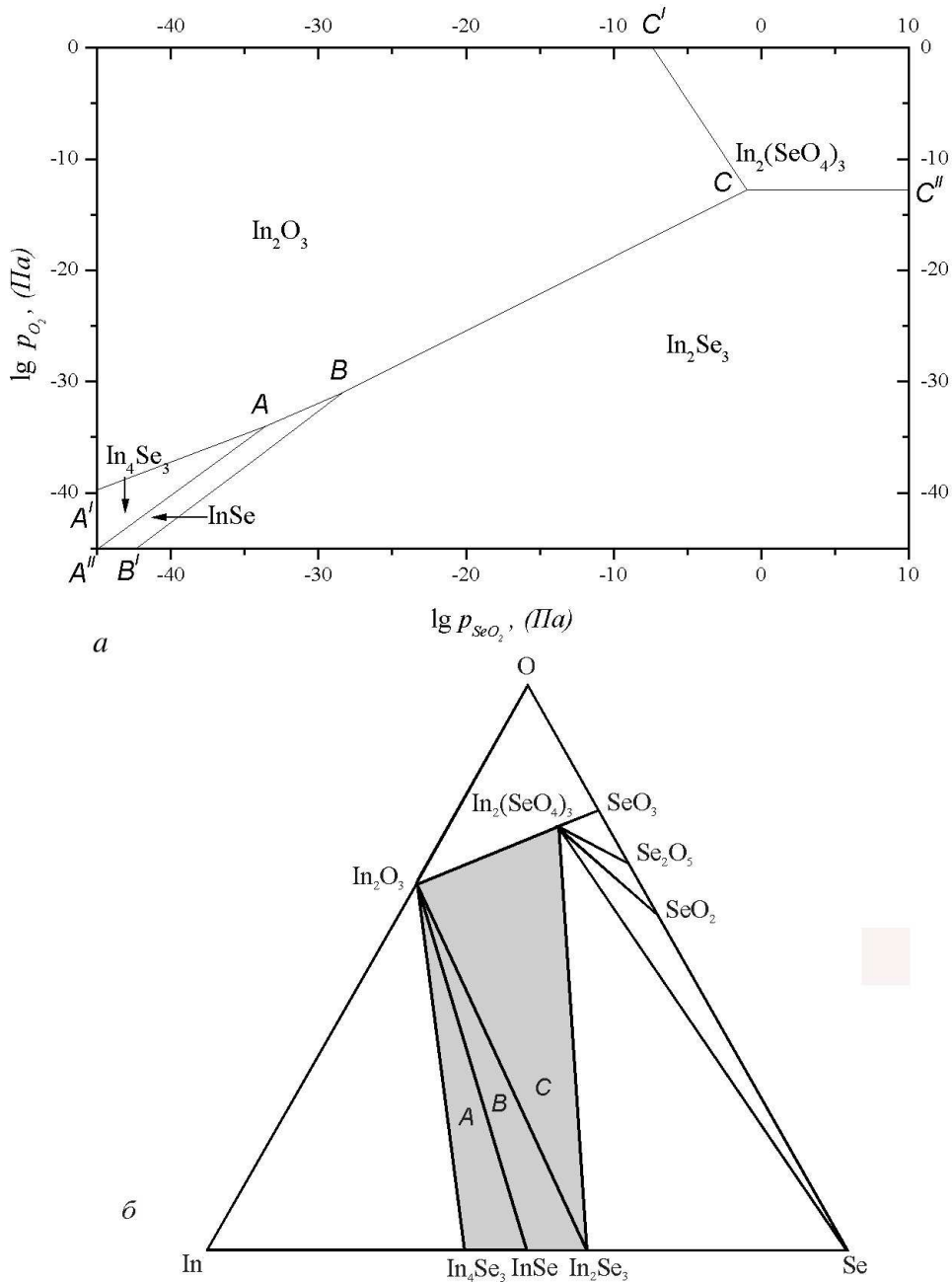


Рис. 1. а) — діаграма парціальних тисків системи In-Se-O, б) — діаграма Гіббса конденсованих фаз системи In-Se-O.

ДІАГРАМИ ПАРЦІЯЛЬНИХ ТИСКІВ СИСТЕМ In-Se-O ТА Ga-Se-O

Фаза	ΔG_T^0 (кДж·моль ⁻¹)	Джерело	Агрегатний стан при 700 К
$\frac{1}{2}O_2$	0		газ
In_4Se_3	-279.99	[14,15]	конд. фаза
$InSe$	-92.52	[14,15]	конд. фаза
$GaSe$	-155.9	[16]	конд. фаза
In_2Se_3 (β -модиф.)	-244.97	[14,15]	конд. фаза
Ga_2Se_3 (α -модиф.)	-540.4	[16]	конд. фаза
In_2O_3	-688.48	[13]	конд. фаза
Ga_2O_3	-874.8	[16]	конд. фаза
SeO_2	-95.5	[12]	газ
$In_2(SeO_4)_3$	-1271.2	[17]	конд. фаза

Таблиця 1. Фази систем In-Se-O і Ga-Se-O та їхні термодинамічні дані при 700 К.

Лінія чи точка на діаграмі	Рівняння реакції	Співіснуючі конденсовані фази	Рівняння реакції в координатах p_{O_2}, p_{SeO_2}
Моноваріантні			
CC'	$2 In_2(SeO_4)_3 \leftrightarrow 2 In_2O_3 + 6SeO_2 + 3O_2$	$In_2(SeO_4)_3, In_2O_3$	$\lg p_{O_2} + 2 \lg p_{SeO_2} = -14.74$
CC''	$In_2Se_3 + 6O_2 \leftrightarrow In_2(SeO_4)_3$	$In_2Se_3, In_2(SeO_4)_3$	$\lg p_{O_2} = -12.76$
CB	$2 In_2Se_3 + 9O_2 \leftrightarrow 2 In_2O_3 + 6SeO_2$	In_2Se_3, In_2O_3	$\frac{2}{3} \lg p_{SeO_2} - \lg p_{O_2} = 12.11$
BA	$4 InSe + 7O_2 \leftrightarrow 2 In_2O_3 + 4SeO_2$	$InSe, In_2O_3$	$\frac{4}{7} \lg p_{SeO_2} - \lg p_{O_2} = 14.81$
BB'	$2 InSe + SeO_2 \leftrightarrow In_2Se_3 + O_2$	$InSe, In_2Se_3$	$\lg p_{O_2} - \lg p_{SeO_2} = -2.65$
AA'	$In_4Se_3 + 6O_2 \leftrightarrow 2 In_2O_3 + 3SeO_2$	In_4Se_3, In_2O_3	$\frac{1}{2} \lg p_{SeO_2} - \lg p_{O_2} = 17.21$
AA''	$In_4Se_3 + SeO_2 \leftrightarrow 4 InSe + O_2$	$In_4Se_3, InSe$	$\lg p_{O_2} - \lg p_{SeO_2} = -0.41$
Інваріантні			
C	$In_2(SeO_4)_3 + In_2Se_3 \leftrightarrow 2 In_2O_3 + 6SeO_2$	$In_2(SeO_4)_3, In_2Se_3, In_2O_3$	$\lg p_{SeO_2} = -0.99$
B	$12 InSe + 3O_2 \leftrightarrow 4 In_2Se_3 + 2 In_2O_3$	$InSe, In_2Se_3, In_2O_3$	$\lg p_{O_2} = -31.01$
A	$4 In_4Se_3 + 3O_2 \leftrightarrow 12 InSe + 2In_2O_3$	$In_4Se_3, InSe, In_2O_3$	$\lg p_{O_2} = -34.01$

Таблиця 2. Розраховані моно- та інваріантні рівноваги діаграми парціальних тисків In-Se-O.

Лінія чи точка на діаграмі	Рівняння реакції	Співіснуючі конденсовані фази	Рівняння реакції в координатах p_{O_2}, p_{SeO_2}
Моноваріантні			
AA'	$2 Ga_2Se_3 + 9 O_2 \leftrightarrow 2 Ga_2O_3 + 6SeO_2$	Ga_2Se_3, Ga_2O_3	$\frac{2}{3} \lg p_{SeO_2} - \lg p_{O_2} = 10.30$
AA''	$4 GaSe + 7O_2 \leftrightarrow 2 Ga_2O_3 + 4SeO_2$	$GaSe, Ga_2O_3$	$\frac{4}{7} \lg p_{SeO_2} - \lg p_{O_2} = 16.08$
AA'''	$2 GaSe + SeO_2 \leftrightarrow Ga_2Se_3 + O_2$	$GaSe, Ga_2Se_3$	$\lg p_{O_2} - \lg p_{SeO_2} = 9.93$
Інваріантна			
A	$12 GaSe + 3O_2 \leftrightarrow 4 Ga_2Se_3 + 2Ga_2O_3$	$GaSe, Ga_2Se_3, Ga_2O_3$	$\lg p_{O_2} = -50.76$

Таблиця 3. Розраховані моно- та інваріантні рівноваги діаграми парціальних тисків Ga-Se-O.

Для визначення реакцій моноваріантних рівноваг системи In–Se–O доцільно розглянути взаємодію фаз у цій системі. Термічною дисоціацією оксиду індію можна знехтувати, оскільки згідно з [18] розклад оксиду індію на елементарні складові в кисневій атмосфері стає відчутним при температурах $T > 1400$ К. Автори [18] вказують на те, що реакція дисоціації оксиду індію навіть у вакуумі ($\lg p_{O_2} \rightarrow -\infty$) можлива лише при температурах, вищих за 1000 К. Тому спостерігаємо термічну дисоціацію тільки селенату індію (лінія CC' на рис. 1а). Крім того, селеніди індію можуть окислятися та взаємодіяти з двоокисом селену. Ці процеси, залежно від парціальних тисків кисню і двоокису селену, можуть протікати згідно з рештою моноваріантних реакцій у таблиці 2.

Рівняння кожної з цих реакцій у координатах $\lg p_{SeO_2} - \lg p_{O_2}$ є рівнянням прямої лінії, яка або нормальна до однієї координатної осі, або похила до обох осей. Результат побудови подано на рис. 1а. Перетин

ліній CC'' , CC' і CB , BB' , BA і BC та AA'' , AA' і AB дає відповідно точки C , B і A — точки інваріантних рівноваг, у яких можливе існування трьох конденсованих фаз із газовою фазою визначеного складу при постійній температурі. Вище описані інваріантні рівноваги характеризуються відповідними реакціями в таблиці 2.

Порівнюючи діаграму парціальних тисків (рис. 1а) з трикутником Гіббса (рис. 1б), можна побачити ряд суттєвих закономірностей. Так, наприклад, лінії інваріантних рівноваг AA' , AB , BC та CC'' на діаграмі парціальних тисків відповідають квазібінарним системам $In_2Se_3-In_2O_3$, $InSe-In_2O_3$, $In_2Se_3-In_2O_3$ та $In_2(SeO_4)_3-In_2Se_3$. Точки моноваріантних рівноваг A , B та C — трикутникам на діаграмі Гіббса (для зручності позначеними тими ж самими символами). Трикутник A відповідає рівновага фаз In_4Se_3 , $InSe$ та In_2O_3 , B — $InSe$, In_2Se_3 , та In_2O_3 , C — $In_2(SeO_4)_3$, In_2Se_3 та In_2O_3 .

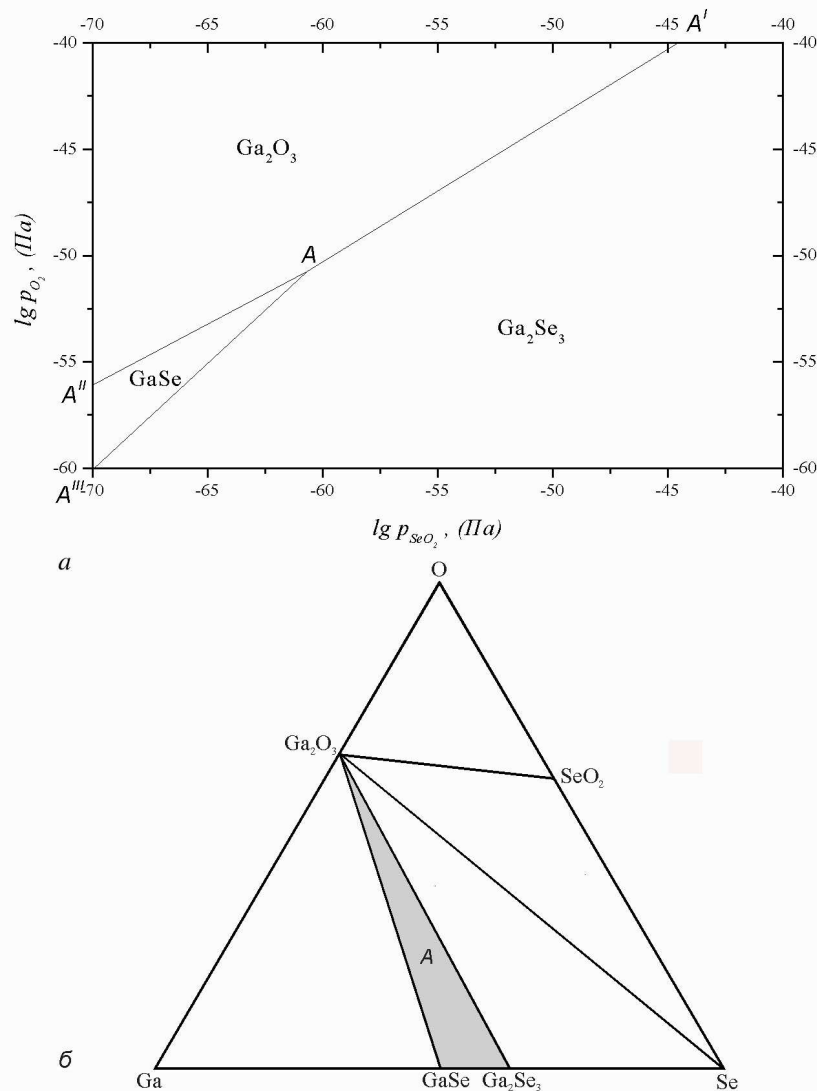


Рис. 2. а) — діаграма парціальних тисків системи Ga–Se–O, б) — діаграма Гіббса конденсованих фаз системи Ga–Se–O.

Для визначення реакцій моноваріантних рівноваг системи Ga-Se-O міркуємо аналогічно. Відзначимо, що ми знову нехтуємо термічним розкладом оксиду галію й можливістю утворення селенату галію — $\text{Ga}_2(\text{SeO}_4)_3$ (умови синтезу якого [19] та відсутність цієї сполуки при окисленні селенідів галію [7–9] дають нам підставу не включати ці фази в діаграму парціяльних тисків).

Отже, єдиними фазовими рівновагами в цій системі є окислення та взаємодія з двоокисом селену селенідів галію. Ці процеси, залежно від парціяльних тисків кисню і двооксиду селену, можуть протікати згідно з моноваріантними реакціями в таблиці 3. Результат побудови діаграми фазових тисків системи Ga-Se-O поданий на рис. 2а. Слід зауважити, що перетин ліній AA', AA'' та AA''' дає точку інваріантної рівноваги A, у якій можливе існування трьох конденсованих фаз. Вище описана інваріантна рівновага характеризується відповідною реакцією в таблиці 3.

Як і для випадку діаграм In-Se-O, існує певний взаємозв'язок між діаграмою парціяльних тисків та конденсованою діаграмою Гіббса. Так, лінії інваріантних рівноваг AA', AA'', та AA''' на діаграмі парціяльних тисків відповідають квазібінарним

системам $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{GaSe-Ga}_2\text{O}_3$ та $\text{Ga}_2\text{Se}_3\text{-GaSe}$ (рис. 2б). Точка моноваріантної рівноваги A — трикутникові A на діаграмі Гіббса (рівновага фаз Ga_2Se_3 , GaSe та Ga_2O_3). Слід зазначити, що відповідність ліній і точок моно- та інваріантних рівноваг термодинамічно стійким лініям та ділянками трикутника Гіббса визначає коректність побудови діаграм парціяльних тисків.

III. ВИСНОВКИ

У широкому інтервалі парціяльних тисків кисню та двооксиду селену визначено умови співіснування сполук у системах In-Se-O та Ga-Se-O. Установлено взаємозв'язок між діаграмами парціяльних тисків та конденсованими діаграмами Гіббса. Показано, що рівноважними фазами є відповідні напівпровідникові сполуки та півтораоксид металу. Тільки при відносно високих тисках у системі In-Se-O можливе існування потрібної сполуки. Зі збільшенням парціяльного тиску двооксиду селену можливе утворення селенідів із більшим умістом селену.

-
- [1] S. T. Lakshmikumar, A. C. Rastogi, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **32**, 7 (1994).
- [2] N. Benramdane, R. H. Misho, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **37**, 367 (1995).
- [3] P. K. Bhatnagar, Z. H. Khan, M. Husain, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **55**, 11 (1998).
- [4] J. Stakhira, V. Savchyn, V. Kytsay, *Mol. Phys. Rep.* **23**, 184 (1999).
- [5] V. P. Savchyn, V. B. Kytsay, *Thin Solid Films* **361–362**, 123 (2000).
- [6] O. A. Balitskii, N. N. Berchenko, V. P. Savchyn, J. M. Stakhira, *Mater. Chem. Phys.* **65**, 130 (2000).
- [7] N. N. Berchenko, O. A. Balitskii, V. P. Savchyn, R. V. Lutsiv, V. I. Vasylytsiv, *Mater. Chem. Phys.* **51**, 125 (1997).
- [8] V. P. Savchyn, J. M. Stakhira, *Phys. Status Solidi A* **156**, 113 (1996).
- [9] В. Савчин, Й. Стахіра, *Журн. фіз. досл.* **1**, 101 (1996).
- [10] N. N. Berchenko, I. I. Izhnin, V. P. Savchyn, J. M. Stakhira, A. V. Voitsekhovskii, *Mater. Sci. Eng. B* **44**, 139 (1997).
- [11] O. A. Balitskii, R. V. Lutsiv, V. P. Savchyn, J. M. Stakhira, *Mater. Sci. Eng. B* **56**, 5 (1998).
- [12] А. С. Пашинкин, М. М. Спивак, А. С. Малкова, *Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии* (Металлургия, Москва, 1984).
- [13] D. Chatterji, R. W. Vest, *J. Amer. Ceram. Soc.* **55**, 575 (1972).
- [14] C. Chatillon, *J. Cryst. Growth* **129**, 297 (1993).
- [15] G. P. Vassilev, B. Daouchi, M.-C. Record, J.-C. Tedenac, *J. Alloys Comp.* **269**, 107 (1998).
- [16] J. F. Guillemoles, *Thin Solid Films* **361–362**, 338 (2000).
- [17] B. Haba, C. W. Bates, *Thin Solid Films* **158**, 133 (1988).
- [18] А. Е. Соловьева, В. А. Жданов, В. Л. Марков, Р. Р. Швангирадзе, *Изв. Акад. Наук СССР, неорг. мат.* **18**, 825 (1982).
- [19] R. Perret, B. Rosso, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **79**, 2700 (1968).

PARTIAL PRESSURE DIAGRAMS OF THE In–Se–O AND Ga–Se–O SYSTEMS

O. A. Balitskii¹, N. N. Berchenko², V. P. Savchyn¹

¹*Physical Department, Ivan Franko National University of Lviv,
50 Drahomanov Str., Lviv, UA-79005, Ukraine*

E-mail: balitskii@wups.lviv.ua

²*Electrophysical Department, State University "Lvivska Polytechnica",
12 Bandera Str., UA-79013, Lviv, Ukraine*

The partial pressure diagrams of the In–Se–O and Ga–Se–O systems in the p_{O_2} and p_{SeO_2} coordinates have been discussed. The mono- and invariant equilibria have been calculated using isothermal Want–Hoff equation. The relationships between the partial pressure diagrams and the condensed phase equilibrium diagrams have been established. It has been shown that the increase of the SeO_2 partial pressure leads to the formation of the $\text{A}_2^{\text{III}}\text{Se}_3$ compounds and the formation of oxide phases requires relatively high pressures of oxygen.