ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 4, № (2000) с. 431–436

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 4, No. (2000) p. 431–436

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

О. О. Балицький[1], М. М. Берченко[2], В. П. Савчин[1]
[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 діяграми парціяльних тисків, побудовані в координатах p_{O_2} та p_{SeO_2} (парціяльні тиски кисню та двоокису водню відповідно) для систем In–Se–O та Ga–Se–O. Використовуючи рівняння ізотерми Вант–Гоффа, розраховано моно– та інваріянтні рівноваги в цих системах. Установлено взаємозв'язки діяграм парціяльних тисків з конденсованими діяграмами Ґіббса та з експериментальними результатами. Показано, що збільшення парціяльного тиску двоокису селену веде до утворення селенідів типу $A^{\mathrm{III}}{}_2\mathrm{Se}_3$ (A^{III} — In, Ga), тоді як збільшення парціяльного тиску кисню — до утворення оксидів та (для системи In–Se–O) селенату відповідного металу.

Ключові слова: діяграма парціяльних тисків, селенід ґалію, селенід індію, фазова рівновага.

PACS number(s): 68.55.Nq

I. ВСТУП

Як відомо, селеніди індію та ґалію останнім часом набули широкого застосування як конструкційні матеріяли для сонячних елементів [1–3]. Тому можливість створення гетероструктур на їхній основі, зокрема типу $A^{\mathrm{III}}_x\mathrm{Se}_y$– $A^{\mathrm{III}}_2\mathrm{O}_3$ (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 діяграм Ґіббса [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, реґулюючи, 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 діяграм парціяльних 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 діяграм парціяльних тисків був успішно використаний для аналізу окислення сульфідів та селенідів кольорових і рідкісноземельних металів [12]. У нашій роботі побудовано діяграми парціяльних тисків систем In–Se–O, Ga–Se–O та проаналізовано їхній зв'язок із концентраційними трикутниками Ґіббса для цих систем [6,7].

II. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для побудови діяграми були вибрані координати p_{O_2} та p_{SeO_2} (парціяльні 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 K (у якому можливе утворення практично всіх фаз систем In–Se–O та Ga–Se–O), тому діяграми парціяльних тисків і конденсовані діяграми Ґіббса побудовані при температурі $T = 700$ K.

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

Розрахунок рівноваг для діяграми парціяльних тисків проводили із застосуванням третього закону термодинаміки:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0$$

або для деяких сполук (селенідів та оксиду індію [13–15]) — за експериментально визначеними емпіричними співвідношеннями температурних залежностей вільної енерґії. З підсумкової вільної енерґії відповідної реакції:

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

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

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

Ділянка складів конденсованих фаз у діяграмі Ґіббса системи In–Se–O обмежена чотирикутником із вершинами In_4Se_3–In_2O_3–$In_2(SeO_4)_3$–In_2Se_3 (затемнена ділянка на рис. 1*б*), а в діяграмі системи Ga–Se–O — трикутником із вершинами GaSe–Ga_2O_3–Ga_2Se_3 (затемнена ділянка на рис. 2*б*).

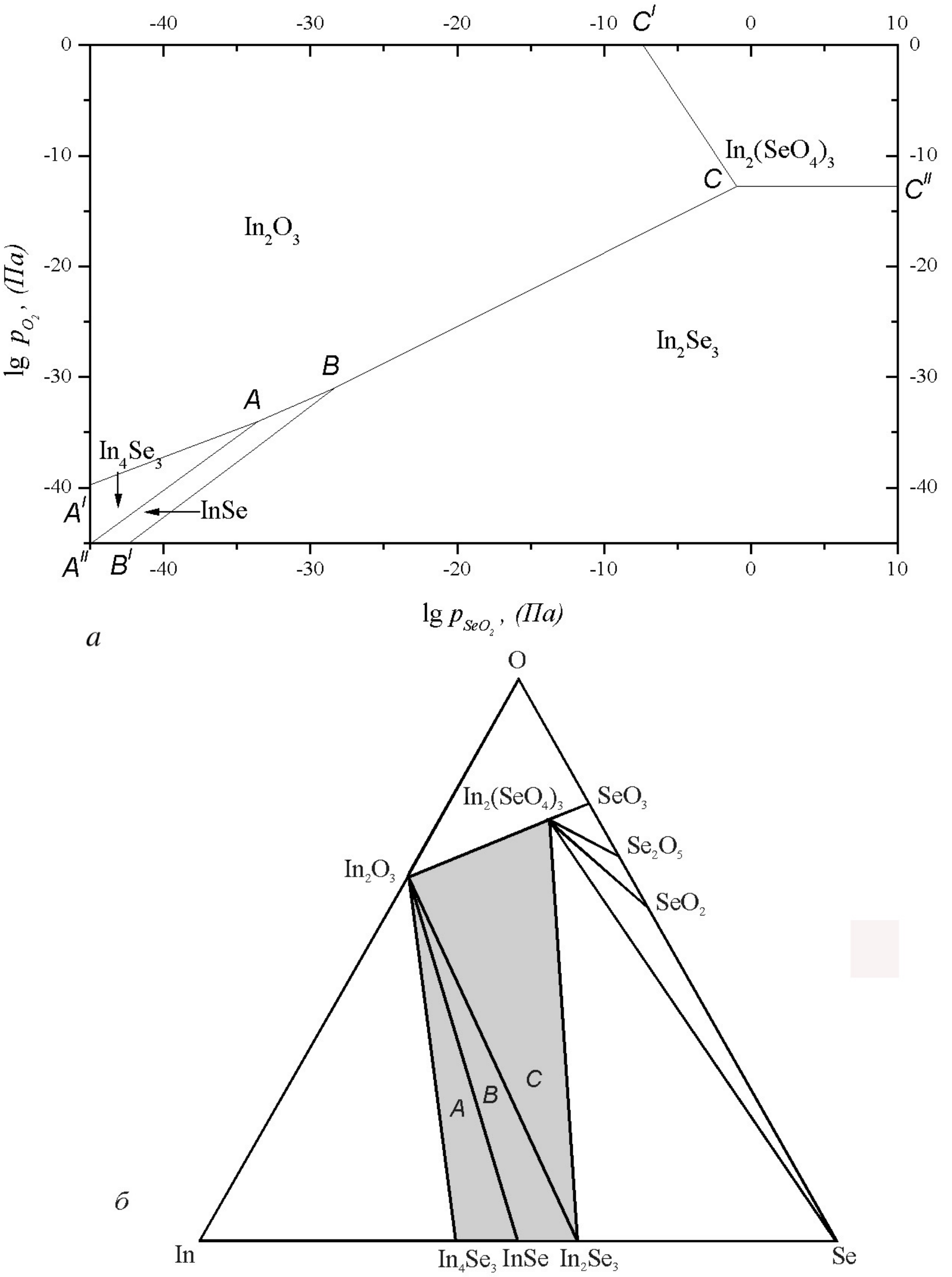

Рис. 1. *a*) — діяграма парціяльних тисків системи In–Se–O, *b*) — діяграма Ґіббса конденсованих фаз системи In–Se–O.

Фаза	ΔG_T^0 (кДж·моль$^{-1}$)	Джерело	Аґреґатний 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 діяграмі	Рівняння реакції	Співіснуючі конденсовані фази	Рівняння реакції в координатах p_{O_2}, p_{SeO_2}
Моноваріянтні			
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	$\lg p_{O_2} - \lg p_{SeO_2} = -0.41$
Інваріянтні			
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 інваріянтні рівноваги діяграми парціяльних тисків In–Se–O.

Лінія чи точка на діяграмі	Рівняння реакції	Співіснуючі конденсовані фази	Рівняння реакції в координатах p_{O_2}, p_{SeO_2}
Моноваріянтні			
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	$\lg p_{O_2} - \lg p_{SeO_2} = 9.93$
Інваріянтна			
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 інваріянтні рівноваги діяграми парціяльних тисків Ga–Se–O.

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

Рівняння кожної з цих реакцій у координатах $\lg p_{\mathrm{SeO_2}} - \lg p_{O_2}$ є рівнянням прямої лінії, яка або нормальна до однієї координатної оси, або похила до обох осей. Результат побудови подано на рис. 1*а*. Перетин ліній CC'', CC' і CB, BB', BA і BC та AA'', AA' і AB дає відповідно точки C, B і A — точки інваріянтних рівноваг, у яких можливе існування трьох конденсованих фаз із газовою фазою визначеного складу при постійній температурі. Вище описані інваріянтні рівноваги характеризуються відповідними реакціями в таблиці 2.

Порівнюючи діяграму парціяльних тисків (рис. 1*а*) з трикутником Ґіббса (рис. 1*б*), можна побачити ряд суттєвих закономірностей. Так, наприклад, лінії інваріянтних рівноваг AA', AB, BC та CC'' на діяграмі парціяльних 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 моноваріянтних рівноваг A, B та C — трикутникам на діяграмі Ґіббса (для зручности позначеними тими ж самими символами). Трикутникові 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.

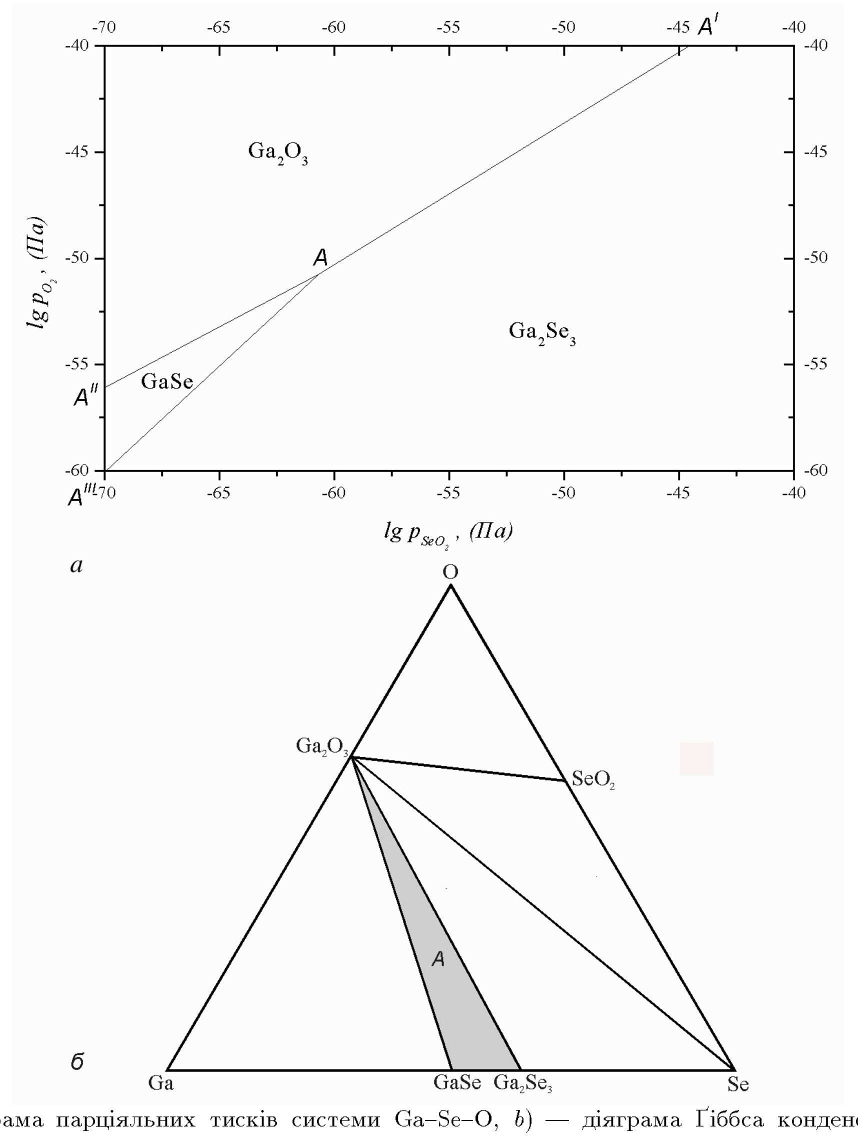

Рис. 2. *а*) — діяграма парціяльних тисків системи Ga–Se–O, *b*) — діяграма Ґіббса конденсованих фаз системи Ga–Se–O.

Для визначення реакцій моноваріянтних рівноваг системи Ga–Se–O міркуємо аналогічно. Відзначимо, що ми знову нехтуємо термічним розкладом оксиду ґалію й можливістю утворення селенату ґалію — $Ga_2(SeO_4)_3$ (умови синтезу якого [19] та відсутність цієї сполуки при окисленні селенідів ґалію [7–9] дають нам підставу не включати ці фази в діяграму парціяльних тисків).

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

Як і для випадку діяграм In–Se–O, існує певний взаємозв'язок між діяграмою парціяльних тисків та конденсованою діяграмою Ґіббса. Так, лінії інваріянтних рівноваг AA', AA'', та AA''' на діяграмі парціяльних тисків відповідають квазібінарним системам Ga_2Se_3–Ga_2O_3, GaSe–Ga_2O_3 та Ga_2Se_3–GaSe (рис. 2*б*). Точка моноваріянтної рівноваги A — трикутникові A на діяграмі Ґіббса (рівновага фаз Ga_2Se_3, GaSe та Ga_2O_3). Слід зазначити, що відповідність ліній і точок моно– та інваріянтних рівноваг термодинамічно стійким лініям та ділянками трикутника Ґіббса визначає коректність побудови діяграм парціяльних тисків.

III. ВИСНОВКИ

У широкому інтервалі парціяльних тисків кисню та двоокису селену визначено умови співіснування сполук у системах In–Se–O та Ga–Se–O. Установлено взаємозв'язок між діяграмами парціяльних тисків та конденсованими діяграмами Ґіббса. Показано, що рівноважними фазами є відповідні напівпровідникові сполуки та півтораоксид металу. Тільки при відносно високих тисках у системі In–Se–O можливе існування потрійної сполуки. Зі збільшенням парціяльного тиску двоокису 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. Vasyltsiv, 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).

О. О. БАЛИЦЬКИЙ, М. М. БЕРЧЕНКО, В. П. САВЧИН

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

O. A. Balitskii[1], N. N. Berchenko[2], V. P. Savchyn[1]
[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 $A_2^{III}Se_3$ compounds and the formation of oxide phases requires relatively high pressures of oxygen.