

Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4\text{--Ag}_2\text{CdGeS}_4$ за 820 К

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

За результатами РФА встановлено існування неперервного ряду твердих розчинів між сполуками $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ та $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ при 820 К із ромбічною структурою, які є твердими розчинами ізвалентного заміщення.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, фазові рівноваги, тверді розчини.

Марушко Л. П. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4\text{--Ag}_2\text{CdGeS}_4$ при 820 К. По результатам РФА установлено существование непрерывного ряда твердых растворов между соединениями $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ и $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ при 820 К с ромбической структурой, которые являются твердыми растворами изовалентного замещения.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, фазовые равновесия, твердые растворы.

Marushko L. P. Phase Equilibria in the System $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4\text{--Ag}_2\text{CdGeS}_4$ at 820 K. According to the results of XRD, the existence of continuous solid solutions between the $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ and $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ compounds with the orthorhombic structure, which are the solid solutions of isovalent substitution, were confirmed at 820 K.

Key words: X-ray diffraction, phase equilibria, solid solutions.

Постановка наукової проблеми та її значення. Інтенсивний розвиток електроніки стимулює пошук і докладне дослідження нових перспективних матеріалів, які володіють сукупністю властивостей, які дають змогу, з одного боку, значно покращити параметри існуючих пристроїв, а з іншого – створити елементи принципово нового типу. У зв'язку із цим досить привабливими є багатокомпонентні напівпровідникові сполуки, потрібні й складніші, які характеризуються великою різноманітністю та широтою діапазону зміни електрофізичних та оптичних властивостей порівняно з елементарними й бінарними напівпровідниками.

Останнім часом опубліковано багато статей, присвячених вивченню кристалохімічних та фізичних властивостей тетрарних сполук і твердих розчинів на їх основі [1, 4, 5–7, 11, 12, 15, 16]. Ці сполуки іноді володіють кращими електричними, оптичними, магнітними властивостями, ніж раніше відомі бінарні або тернарні напівпровідники. Тетрарні фази $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{GeX}_4$ володіють спорідненою кристалічною структурою, що вказує на можливість утворення значних твердих розчинів на їх основі, використання яких дає змогу змінювати фізичні властивості в потрібному аспекті [3; 8; 9; 13; 14].

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Тетрарна сполука $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ утворюється за перитектичною реакцією $\text{L}+\text{Cu}_2\text{Cd}_3\text{GeS}_6\Delta\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ при 1282 К у системі $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{--CdS}$ [10]. Характер утворення $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ невідомий, існують лише дані про ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S--CdS--GeS}_2$ при 298 К [17]. $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ і $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ є ізоструктурними, кристалізуються в структурі вюрцит-станіну, пр. гр. $Pmn2_1$. Параметри елементарної комірки: $a = 0,77024$, $b = 0,65486$, $c = 0,629228$ нм [9]; $a = 0,8044$, $b = 0,6849$, $c = 0,6593$ нм [17] відповідно.

Мета дослідження – установити характер взаємодії компонентів у системі $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4\text{--Ag}_2\text{CdGeS}_4$, виявити межі існування твердих розчинів на основі компонентів системи та їх природи.

Матеріали й методи. Для дослідження фазових рівноваг у системі $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4\text{--Ag}_2\text{CdGeS}_4$ сплави синтезували через 10 мол. % з елементарних компонентів особливої чистоти у вакуумованих кварцових ампулах, використовуючи стандартну методику твердофазного синтезу. Максимальна температура синтезу залежала від температури плавлення вихідних сполук. Після першого етапу синтезу сплави розтирали в порошок і пресували в таблетки. Повторний їх синтез проводили за 1070 К упродовж 70 год. Для окремих зразків, які не були однофазними, ці процедури повторили до трьох разів. Після цього всі сплави відпалювали за температури 820 К упродовж 300 год. Після завершення відпалу всі сплави загартували у воду кімнатної температури.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводили методом порошкової дифракції (дифрактометр ДРОН 4-13, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр, $\theta/2\theta$ -сканування в діапазоні кутів $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$). Розрахунок параметрів елементарних комірок для досліджуваних зразків проводили з використанням пакета програм CSD [2].

Для визначення складу зразків було використано метод енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX-аналіз, скануючий електронний мікроскоп Hitachi S-4800, Федеральна лабораторія Швейцарії з тестування та дослідження матеріалів). Розрахунки виконані з допомогою програмного пакета INCA 5.12 із внутрішніми стандартами.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. За результатами РФА встановлено існування неперервного ряду твердих розчинів між $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ та $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ за 820 K із ромбічною структурою, пр. гр. $Pmn2_1$ (рис. 1).

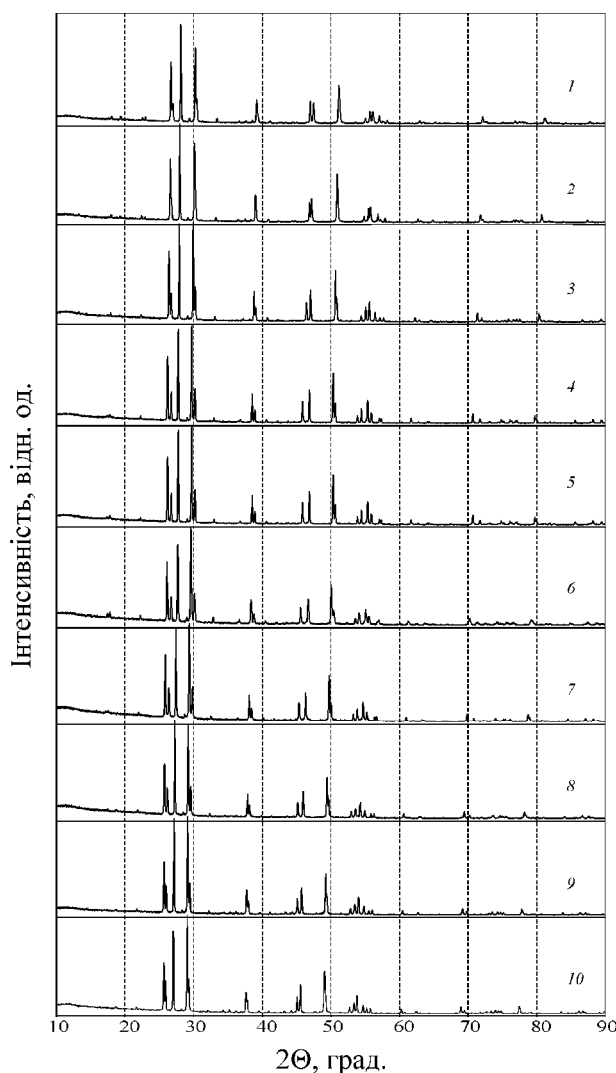


Рис. 1. Дифрактограми сплавів системи $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4\text{-Ag}_2\text{CdGeS}_4$ (мол. % $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$):
1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 70; 8 – 80; 9 – 90; 10 – 100

На рис. 2 показано зміну параметрів елементарної комірки. Існують невеликі відхилення від прямолінійності в зміні параметрів a та b , у той час як c -параметр змінюється прямолінійно. Загалом усі вони зростають при заміні $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}$, що добре узгоджується з розміром катіонів Ag^+ (0,116 нм) та Cu^+ (0,074 нм), які беруть участь у заміщенні [18].

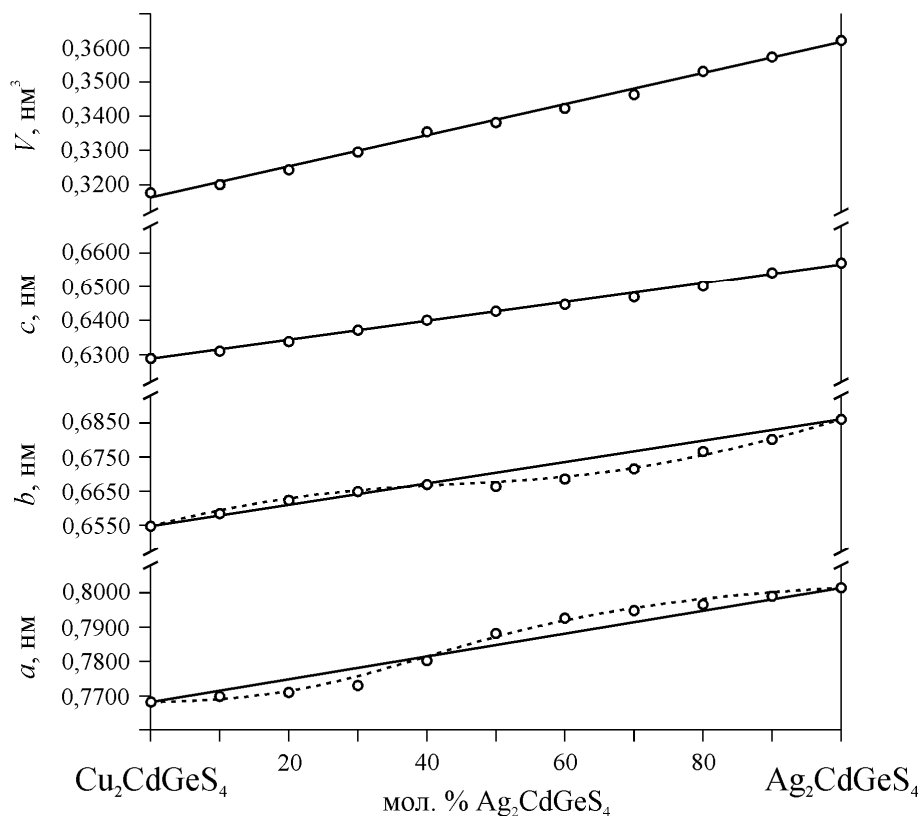


Рис. 2. Зміна параметрів елементарної комірки сплавів системи $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4\text{-Ag}_2\text{CdGeS}_4$

Проведено EDX аналіз для деяких кристалів твердих розчинів (табл. 1, рис. 3–5). Згідно з отриманими результатами вміст сульфуру є дещо меншим від вихідного складу, але це звичайне явище для сульфуровмісних систем.

Таблиця 1

Результати EDX аналізу кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{CdGeS}_4$

Уміст $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$, мол. %	Елемент	Розрахований уміст елементів, ат. %	Визначені концентрації, ат. %
30	Cu	17,5	17,09
	Ag	7,5	7,58
	Cd	12,5	12,60
	Ge	12,5	13,45
	S	50,0	49,28
50	Cu	12,5	14,08
	Ag	12,5	10,98
	Cd	12,5	12,52
	Ge	12,5	14,32
	S	50,0	48,13
100	Cu	0,0	0,00
	Ag	25,0	24,55
	Cd	12,5	12,67
	Ge	12,5	15,09
	S	50,0	47,69

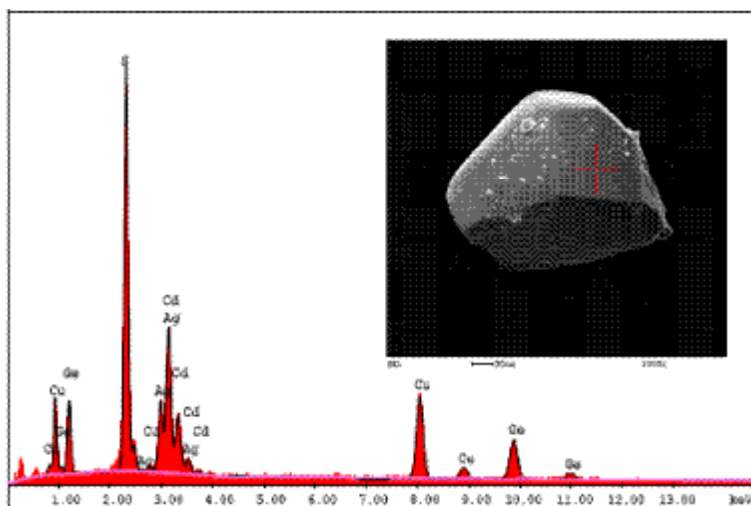


Рис. 3. Результати EDX аналізу для кристалу $'Ag_{0.61}Cu_{1.37}Cd_{1.01}Ge_{1.08}S_{3.94}'$ (вихідний склад $'Ag_{0.6}Cu_{1.4}CdGeS_4'$) та його зображення, отримане зі сканувального електронного мікроскопа

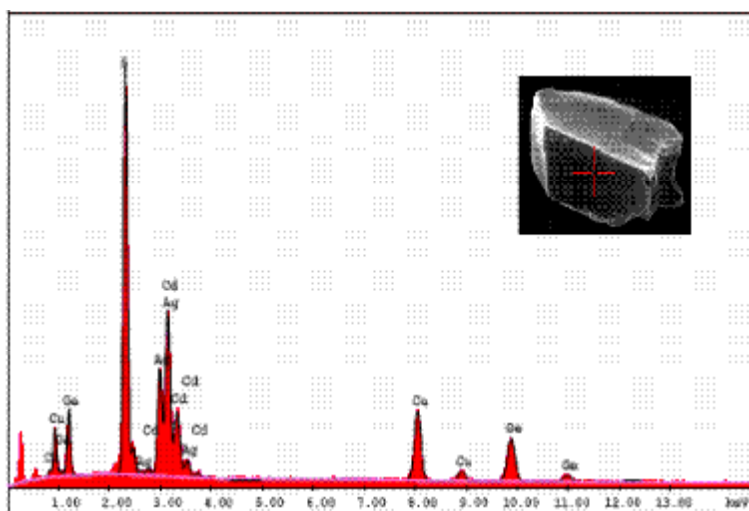


Рис. 4. Результати EDX аналізу для кристалу $'Ag_{0.88}Cu_{1.13}Cd_{1.00}Ge_{1.15}S_{3.85}'$ (вихідний склад $'AgCuCdGeS_4'$) та його зображення, отримане зі сканувального електронного мікроскопа

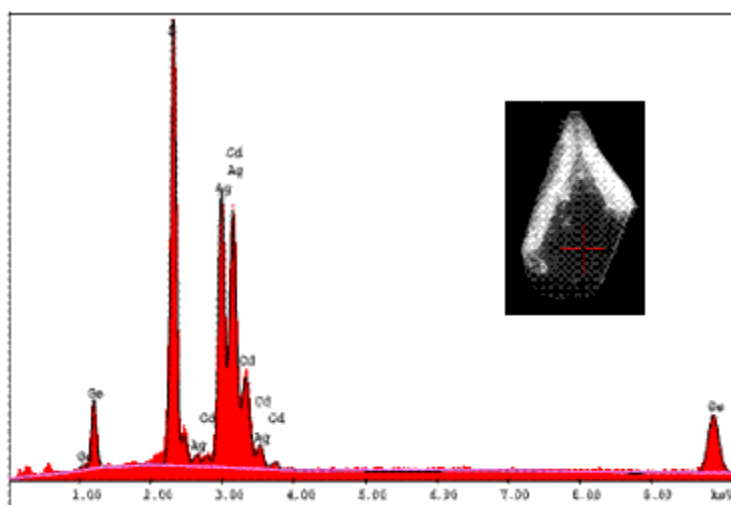


Рис. 5. Результати EDX аналізу для кристалу $'Ag_{1.96}Cd_{1.01}Ge_{1.21}S_{3.82}'$ (вихідний склад $'Ag_2CdGeS_4'$) та його зображення, отримане зі сканувального електронного мікроскопа

Висновок. У системі $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4\text{--Ag}_2\text{CdGeS}_4$ за 820 К виявлено існування неперервного ряду твердих розчинів із ромбічною структурою (пр. гр. $R\bar{3}m2_1$), які є твердими розчинами ізовалентного заміщення.

Список використаної літератури

1. A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite – kesterite series, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ / Paola Bonazzi, Luca Bindi, Gian Piero Bernardini [et al.] // The Canadian Mineralogist. –2003. – Vol. 41. – P. 639–647.
2. CSD – Universal program package for single crystal or powder structure data treatment / L. G. Aksel'rud, Yu. N. Gryn', P. Yu Zavalij [et al.] // Collected Abstracts of the 12th European Crystallographic Meeting. – Moscow, 20–29 August 1989. – M. : Nauka, 1989. – V. 3. – P. 155.
3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$ solid solutions as absorber materials for solar cells / M. Altonaar, J. Raudoja, K. Timmo [et al.] // Physica status solidi (a). – 2008. – Vol. 205. – № 1. – P. 167–170.
4. EPR and SQUID magnetometry study of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (stannite) and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (kesterite) / G. P. Bernardini, D. Borroni, A. Caneschi [et al.] // Physics and Chemistry of Minerals. – 2000. – Vol. 27. – № 7. – P. 453–461.
5. Lattice parameters values and phase diagram for the $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ alloy system / D. Caldera, M. Quintero, M. Morocoima [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 457. – № 1–2. – P. 221–224.
6. Lattice parameter values and phase transitions for the $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ alloys / E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 432. – № 1–2. – P. 142–148.
7. Lattice parameter values and phase transitions for the $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{SnSe}_4$ alloys / E. Moreno, M. Quintero, M. Morocoima [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 486. – № 1–2. – P. 212–218.
8. Magnetic properties of $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ alloys / E. Quintero, M. Quintero, E. Moreno [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 471. – № 1–2. – P. 16–20.
9. Parasyuk O. V. Single-crystal growth of $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ / O. V. Parasyuk, Y. E. Romanyuk, I. D. Olekseyuk // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vol. 275. – № 1–2. – P. 159–162.
10. Piskach L. V. The phase equilibria in the quasi-binary $\text{Cu}_2\text{GeS}_3/\text{Se}_3\text{--CdS/Se}$ systems / L. V. Piskach, O. V. Parasyuk, Ya. E. Romanyuk // J. Alloys Compd. –2000. – V. 299, № 1–2. – P. 227–231.
11. Quasi-ternary system $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{--Cu}_2\text{SnS}_3\text{--CdS}$ / L. P. Marushko, L. V. Piskach, O. V. Parasyuk [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 484. – № 1–2. – P. 147–153.
12. Schorr S. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series / Schorr Susan, Hoebler Hans-Joachim, Tovar Michael // European Journal of Mineralogy. – 2007. – Vol. 19. – № 1. – P. 65–73.
13. Single crystal growth and physical properties of the $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ compound / G. Ye. Davydyuk, O. V. Parasyuk, Ya. E. Romanyuk [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 339. – № 1–2. – P. 40–45.
14. Single-crystal growth and properties of $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ / I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk, O. M. Yurchenko [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vol. 279. – № 1–2. – P. 140–145.
15. Structural characterization and magnetic properties for the semiconducting semimagnetic system $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ alloys / E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero [et al.] // Physica B : Condensed Matter. – 2002. – Vol. 320. – № 1–4. – P. 384–387.
16. The $\text{AgGaS}_2 + 2\text{CdSe} \rightleftharpoons \text{AgGaSe}_2 + 2\text{CdS}$ system / I. D. Olekseyuk, O. A. Husak, L. D. Gulay [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 367. – № 1–2. – P. 25–35.
17. The quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S--CdS--GeS}_2$ and the crystal structure of $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ / O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, I. D. Olekseyuk [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 397. – № 1–2. – P. 95–98.
18. Wiberg N. Lehrbuch der Anorganischen Chemie / N. Wiberg // Walter de Gruyte : Berlin ; New York. – 1995. – P. 1838–1841.

Стаття надійшла до редколегії
04.04.2012 р.