

УДК 548.736.5 + 546.56.48.28.81.24

І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Г. Є. Давидюк – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки;
В. Р. Козер – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{CdS}$

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

Використовуючи рентгенофазовий метод, досліджено фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{CdS}$ при 870 К. Нових тетраарних сполук у системі не виявлено. Встановлено необмежений ряд твердих розчинів у системі $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\text{CdIn}_2\text{S}_4-\text{In}_2\text{S}_3$ при 870 К.

Ключові слова: фазова діаграма, диференційно-термічний аналіз, рентгенофазовий аналіз.

Олексюк І. Д., Давидюк Г. Є., Козер В. Р., Парасюк О. В. Фазовые равновесия в системе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{CdS}$. Используя рентгенофазовый анализ, исследовано фазовые равновесия в системе $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{CdS}$ при 870 К. Новых тетраарных соединений в системе не обнаружено. Установлено непрерывный ряд твердых растворов в системе $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\text{CdIn}_2\text{S}_4-\text{In}_2\text{S}_3$ при 870 К.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ.

Oleksyuk I. D., Davydyuk G. Ye., Kozor V. R., Parasyuk O. V. The Phase Equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{CdS}$ System. An isothermal section of the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{In}_2\text{S}_3$ at 870 K was investigated using X-ray phase analysis. No quaternary intermediate phase was found. A continuous solid solution series between In_2S_3 , AgIn_5S_8 and CdIn_2S_4 was discovered.

Key words: phase diagram, differential thermal analysis, X-ray phase analysis.

Постановка наукової проблеми та її значення. Бінарні сполуки A^1_2X , $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$ та $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3$, що є компонентами квазіпотрійних систем $\text{A}^1_2\text{X}-\text{B}^{\text{II}}\text{X}-\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3$, належать до алмазоподібних напівпровідників і характеризуються тетраедричним розміщенням атомів в елементарній комірці. Цей тип систем можна розділити на дві групи: з утворенням тетраарних сполук і системи в яких тетраарних сполук не виявлено.

Системи типу $\text{A}^1_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{B}^{\text{II}}\text{S}$ ($\text{A}^1 - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{II}} - \text{Cd, Hg}$) характеризуються відсутністю тетраарних сполук. У таких системах присутні значні області протяжності твердих розчинів на основі вихідних сполук по певним перерізам. У системах $\text{A}^1_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{B}^{\text{II}}\text{S}$, де $\text{A}^1\text{In}_5\text{S}_8$ та $\text{B}^{\text{II}}\text{In}_2\text{S}_4$ кристалізується в структурі типу нормальної шпінелі, характерне утворення протяжних твердих розчинів по перерізу $\text{A}^1\text{In}_5\text{S}_8-\text{B}^{\text{II}}\text{In}_2\text{S}_4$ ($\text{A}^1 - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{II}} - \text{Cd, Hg, Fe, Co, Ni, Cr}$). Відомо також про існування необмежених рядів твердих розчинів між $\text{A}^1\text{In}_5\text{S}_8$ ($\text{B}^{\text{II}}\text{In}_2\text{S}_4$) та однією з модифікацій In_2S_3 зі структурою типу шпінелі. Існування In_2S_3 зі структурою шпінелі дає змогу отримати у відповідному температурному інтервалі однофазну область у всій системі $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\text{In}_2\text{S}_3-\text{CdIn}_2\text{S}_4$, будь-який склад фази з цієї області буде однофазний зі структурою шпінелі. Фази даної області будуть мати різний ступінь катіондефектності, співвідношення катіонів до аніонів у цій області буде змінюватися від 0,66 до 0,75; октаедричні та тетраедричні пустоти відповідно 0,34–0,25 % від кількості катіонів.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Фізико-хімічні властивості шпінелей CdIn_2S_4 та In_2S_3 на сьогодні досить добре вивчені. Відомо, що CdIn_2S_4 та In_2S_3 утворюють неперервний ряд твердих розчинів [1], властивості якого добре вивчені.

Введення в цей твердий розчин третього компонента AgIn_5S_8 зі структурою шпінелі, який є ізоструктурний до CdIn_2S_4 та In_2S_3 , дасть змогу утворити між ними значний α -твердий розчин, властивості якого ще не вивчалися. Відомо що введення до підґратки іонів срібла значно збільшує рухливість заряду, а, отже, може суттєво змінити електричні властивості матеріалу.

Останнє дослідження перерізу $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ проведено в роботі [2], у якій підтверджено існування сполуки AgIn_5S_8 . Там же встановлено, що AgIn_5S_8 має значну область гомогенності 81–100 мол. % In_2S_3 при 870 К, межі якої визначено за зміною параметрів елементарної комірки.

Дослідження системи $\text{AgInS}_2-\text{CdS}$ здійснювали автори [3]. Розчинність на основі НТ-модифікації AgInS_2 при 870 К є меншою 2 мол. % CdS . Розчинність на основі CdS при 870 К складає 59–100 мол. % CdS . Значна розчинність на основі бінарного халькогеніду характерна для більшості перерізів типу $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{S}_2-\text{B}^{\text{II}}\text{S}$.

In_2S_3 (ПГ $Fd\bar{3}m$, $a = 1,0774$ нм, 693–1027 К) [4] та CdS (ПГ $P6_3mc$, $a = 0,41348$ нм) [5] мають конгруентний тип плавлення. CdIn_2S_4 має конгруентний тип плавлення [4] та кристалізується в структурному типі шпінелі (СТ MgAl_2O_4) – ПГ $Fd\bar{3}m$ ($a = 1,0843$ нм) [6]. AgIn_5S_8 також має структуру типу шпінелі – ПГ $Fd\bar{3}m$ ($a = 1,08286$ нм) та плавиться конгруентно [7].

Матеріали і методи. Компонування шихти проводили із високочистих металів та халькогену (Ag: 99,999 ваг. %; Cd: 99,9999 ваг. %; In: 99,99 ваг. %; S: 99,997 ваг. %). Синтез проводили одноступінчастим методом у вакуумованих кварцових контейнерах у печі шахтного типу. Максимальна температура нагріву печі становила 1473 К, витримка 5 год. Відпал здійснювали при 870 К упродовж 250 год із подальшим гартуванням у холодній воді. Рентгенодифракційні спектри відбиттів одержували на приладі ДРОН 4-13 із використанням CuK_α -випромінювання ($10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$). Обрахунок дифрактограм здійснювали із застосуванням комплексу програм CSD [8]. Термічний аналіз проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey, контроль температури здійснювали платина-платинородієвою термопарою (Pt/PtRh).

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження

Діаграма стану системи $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\text{CdIn}_2\text{S}_4$

Рентгенофазове дослідження перерізу $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\text{CdIn}_2\text{S}_4$ здійснювали на сплавах, відпалених при 870 К. Усі сплави цього перерізу є однофазними і кристалізуються в кубічній структурі типу шпінелі (ПГ $Fd\bar{3}m$).

За результатами рентгенофазового аналізу та ДТА побудовано квазібінарний переріз $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\text{CdIn}_2\text{S}_4$ (рис. 1). Встановлено, що цей переріз належить до першого типу за Розебомом, з необмеженою розчинністю в твердому та рідкому станах. Нижче лінії солідуса вся система перебуває в твердому стані з утворенням необмеженого ряду α -твердого розчину між вихідними компонентами. Ліквідус та солідус перерізу $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\text{CdIn}_2\text{S}_4$ має практично горизонтальний характер, що узгоджується із незначною різницею у температурах плавлення вихідних сполук.

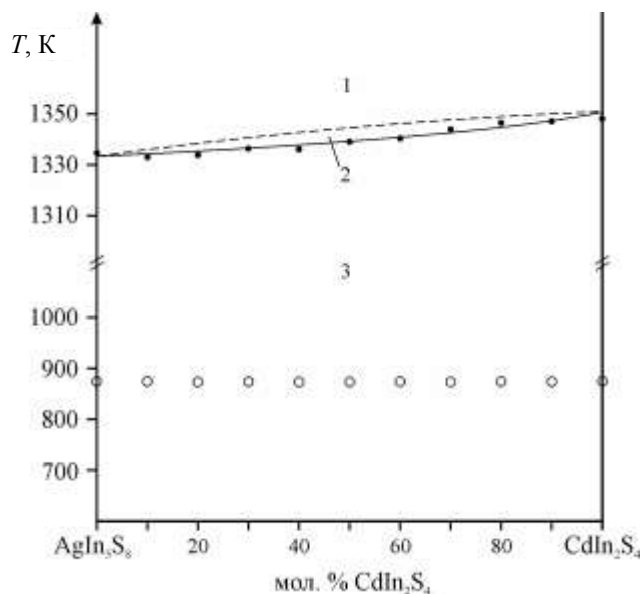


Рис. 1. Фазова діаграма стану системи $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\text{CdIn}_2\text{S}_4$: 1 – L; 2 – L+ α , 3 – α

Діаграма стану системи $AgInS_2-CdIn_2S_4$

На основі рентгенофазового аналізу встановлено неквазібінарність перерізу $AgInS_2-CdIn_2S_4$ в твердому стані. Неконгруентний тип плавлення $AgInS_2$ зумовить неквазібінарність і вище лінії солідуса (рис. 2).

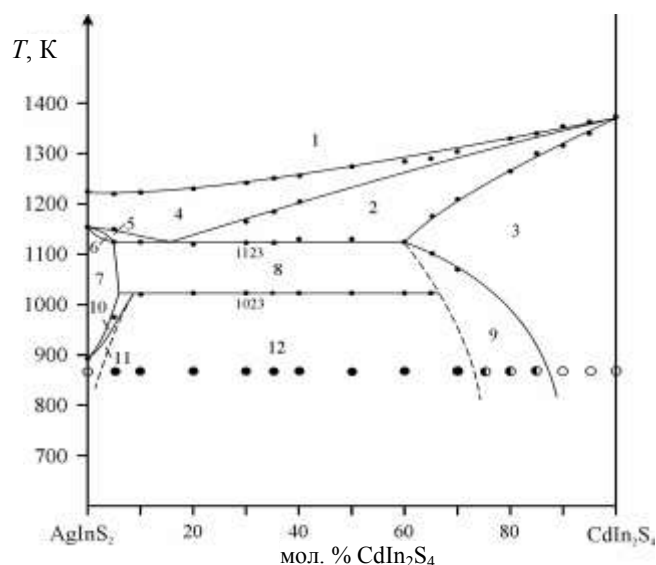


Рис. 2. Фазова діаграма стану системи $AgInS_2-CdIn_2S_4$: 1 – L; 2 – $L+AgIn_5S_8+CdIn_2S_4$; 3 – $CdIn_2S_4$; 4 – $L+AgIn_5S_8$; 5 – $L+AgIn_5S_8+\beta-AgInS_2$; 6 – $AgIn_5S_8+\beta-AgInS_2$; 7 – $\beta-AgInS_2$; 8 – $\beta-AgInS_2+HPTP^*+CdS$; 9 – $CdS+CdIn_2S_4$; 10 – $\alpha-AgInS_2+\beta-AgInS_2$; 11 – $\alpha-AgInS_2$; 12 – $\alpha-AgInS_2+HPTP+CdS$

* HPTP ($AgIn_5S_8+CdIn_2S_4$).

Лінія ліквідусу даного перерізу є суцільна лінія, нижче якої міститься двофазне поле $L+AgIn_5S_8$, яке повністю накриває цей переріз. Солідус перерізу представлений лінією, що належить площині нонваріантної перетектичної рівноваги з температурою 1123 К. При цій температурі закінчується вторинна кристалізація бінарних перитектик $L+AgIn_5S_8 \leftrightarrow \beta-AgInS_2$ та $L+AgIn_5S_8 \leftrightarrow CdIn_2S_4$. Перитектоїдний процес відображає поліморфне перетворення $AgInS_2$.

При температурі відпалу даний переріз буде містити такі поля: однофазні області $AgInS_2$ та $CdIn_2S_4$, двофазну область $CdIn_2S_4+CdS$, та трифазну область – $\beta-AgInS_2+HPTP+CdS$.

Цей переріз характеризується незначною розчинністю на основі НТ $AgInS_2$ не перевищує 3 мол. % $CdIn_2S_4$. Розчинність на основі $CdIn_2S_4$ складає ~12 мол. % при температурі відпалу.

Ізотермічний переріз системи $Ag_2S-In_2S_3-CdS$ при 870 К

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Ag_2S-CdS-In_2S_3$ на сьогодні детально не вивчено, хоча окремі автори вивчали перерізи бічних сторін та переріз $AgInS_2-CdS$.

За результатами рентгенофазового аналізу та літературних даних побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Ag_2S-In_2S_3-CdS$ при 870 К (рис. 3).

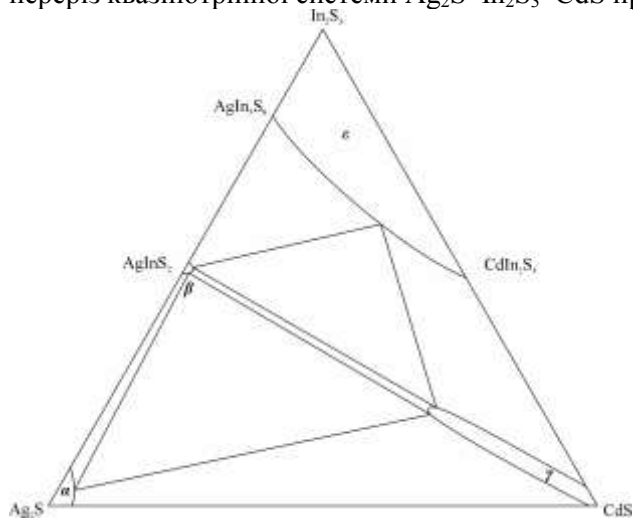


Рис. 3. Ізотермічний переріз системи $Ag_2S-In_2S_3-CdS$ при 870 К

Цей переріз характеризується значною протяжністю однофазних та двофазних областей. Триангулюючими перерізами в квазіпотрійній системі при 870 К є $\text{AgInS}_2\text{-CdS}$ та $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-CdIn}_2\text{S}_4$. Вони ділять квазіпотрійну систему на три окремі підсистеми.

У підсистемі $\text{Ag}_2\text{S-AgInS}_2\text{-CdS}$ існує рівновага між α -, β - та γ -твердими розчинами. Аналогічно, комбінацією трьох твердих розчинів (β , γ та ϵ) зумовлені фазові рівноваги і в підсистемі $\text{AgInS}_2\text{-CdS-HPTP}$ ($\text{AgInS}_2\text{-CdIn}_2\text{S}_4$).

Оскільки AgInS_2 , In_2S_3 та CdIn_2S_4 є ізоструктурними (ПГ $Fd3m$), то це зумовлює взаємну розчинність усіх трьох компонентів – підсистема $\text{AgInS}_2\text{-In}_2\text{S}_3\text{-CdIn}_2\text{S}_4$ є однофазною.

Значну розчинність має CdS уздовж перерізу $\text{AgInS}_2\text{-CdS}$, протяжність якого сягає 41 мол. %.

Література

1. Козер В. Р., Олексеюк І. Д., Парасюк О. В. Переріз $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ // Вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки.– В друці.
2. Sachanyuk V. P., Gorgut G. P., Atuchin V. V., Olekseyuk I. D. and Parasyuk O. V. The $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S}_2$ systems and crystal structure of quaternary sulfides $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si(Ge)S}_6$ // J. Alloys Comp.– 2008.– Vol. 452, № 2.– P. 348–358.
3. Галка В. О. Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах $\text{A}^{\text{I}}\text{X-B}^{\text{II}}\text{X-C}^{\text{III}}\text{X}_2$ (A^{I} – Cu, Ag; B^{II} – Zn, Cd, Hg; C^{III} – Ga, In; X – S, Se, Te): Автореф. дис. ... канд. хім. наук / Львів. нац. ун-т ім. І. Франка.– Л., 2001.– 20 с.
4. Томашик В. Н., Грыцив В. И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.– К.: Наук. думка, 1982.– 168 с.
5. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Поречкая и др.– М.: Наука, 1975.– 219 с.
6. Haeuseler H. X-ray investigations in the system $\text{CdIn}_2\text{S}_4\text{-CdIn}_2\text{Se}_4$ // J. Solid State Chem.– 1979.– Vol. 29.– P. 121–123.
7. Qasrawi A. F., Gasanly N. M. Crystal data, electrical resistivity, and hall mobility of n-type AgIn_5S_8 single crystals // Cryst. Res. Technol.– 2001.– Vol. 36.– P. 457–464.
8. Aksel'rud L. G., Gryn' Yu. N., Zavalij P. Yu., Pecharsky V. K., Fundamentsky V. K. CSD – Universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Collected Abstracts 12th European Crystallographic Meeting, Moscow, 20–29 August 1989.– М.: Nauka, 1989.– Vol. 3.– P. 155.

Статтю подано до редколегії
20.10.2008 р.

УДК 546:536.42:546.56:546.681:546.289:546.23

І. Д. Олексеюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. Ф. Змій – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. М. Строк – старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Е. М. Кадикало – старший викладач кафедри органічної та біологічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ при 770 К

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

За результатами ДТА, РФА, МСА побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ при 770 К. Підтверджено існування тернарних сполук Cu_2GeSe_3 , Cu_8GeSe_6 , CuGaSe_2 . Встановлено існування

© Олексеюк І. Д., Змій О. Ф., Строк О. М., Кадикало Е. М., 2008