

УДК 536.42:548.3:546.22 (546.56+546.681.+546.682) **Л. П. Марушко** – старший викладач кафедри органічної та біологічної хімії Волинського державного університету імені Лесі Українки;
Л. В. Піскач – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського державного університету імені Лесі Українки;
О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського державного університету імені Лесі Українки;
В. І. Пехньо – член-кореспондент НАНУ, заступник директора інституту загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського

Система $\text{CuGaS}_2\text{--CuInS}_2$

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

Методами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів досліджено та побудовано фазову діаграму системи $\text{CuGaS}_2\text{--CuInS}_2$. Система є перитектичного типу з координатами нонваріантних точок: 45 мол. % CuGaS_2 , 1426 К та 68 мол. % CuGaS_2 , 1451 К.

Ключові слова: тернарна сполука, фазові рівноваги, твердий розчин, диференційно-термічний аналіз, рентгенівська порошкова дифрактометрія.

Marushko L. P., Piskach L. V., Parasyuk O. V., Pekhnyo V. I. The $\text{CuGaS}_2\text{--CuInS}_2$ System. Phase the $\text{CuGaS}_2\text{--CuInS}_2$ was investigated using differential thermal and X-ray phase analysis methods. The diagram is of peritectic type with two invariant points at 45 mol. % CuGaS_2 , 1426 K та 68 mol. % CuGaS_2 , 1451 K.

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

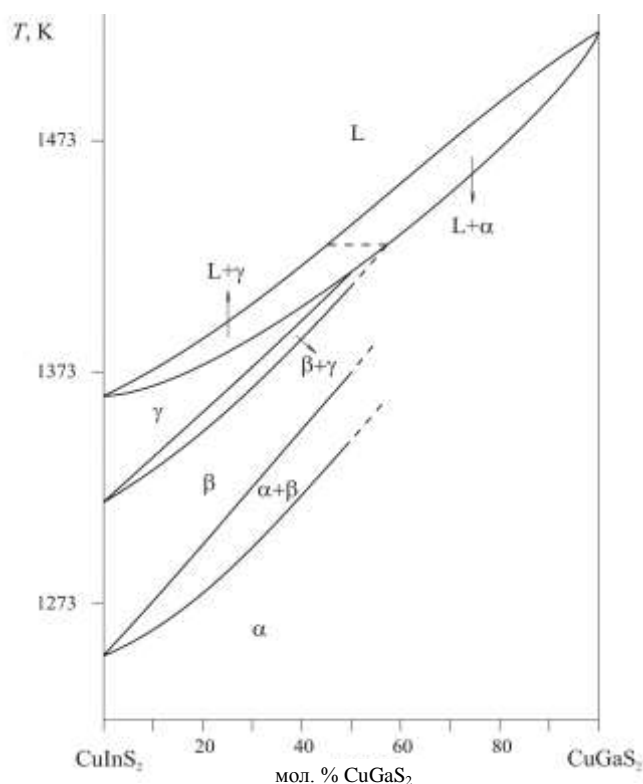


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{CuGaS}_2\text{--CuInS}_2$ (за даними [3])

Вступ

У сучасній фотоенергетиці особлива увага приділяється пошуку нових дешевих та високоефективних матеріалів для тонкоплівкових сонячних елементів. Серед перспективних матеріалів потрібно виділити тернарні халькопїритні сполуки на основі міді, наприклад CuInS_2 та CuInSe_2 , чи тверді розчини на їх основі [1; 2].

Фазова діаграма системи $\text{CuGaS}_2\text{--CuInS}_2$ вивчалася раніше [3] і наведена на рис. 1. Автор відносить побудовану діаграму до першого типу за класифікацією Розебома. Зафіксовано два фазові переходи при 1247 та 1313 К, що характерні для CuInS_2 , а також аналогічні фазові переходи для твердих розчинів зі сторони CuInS_2 . Зміна параметрів елементарної комірки зі складом твердого розчину здійснюється відповідно до закону Vegarda.

Система $\text{CuGaS}_2\text{--CuInS}_2$ є обмежуючою у досліджуваній нами обмінній системі $\text{CuGaS}_2+\text{CuInSe}_2\leftrightarrow\text{CuGaSe}_2+\text{CuInS}_2$, тому вона потребує детальнішого вивчення.

Тернарні сполуки CuGaS_2 і CuInS_2 вивчені досить повно [4; 5], вони утворюються на

перерізах $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ та $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ відповідно. CuGaS_2 кристалізується в структурі халькопіриту з параметрами елементарної комірки: $a=0,534741$, $c=1,047429$ нм, ПГ $I\bar{4}2d$, $Z=4$; плавиться конгруентно при температурі 1523 К. CuInS_2 існує в трьох модифікаціях: α – зі структурою халькопіриту ($T_{\text{III}} \alpha \rightarrow \beta$ 1253 К), β – зі структурою цинкової обманки ($T_{\text{III}} \beta \rightarrow \gamma$ 1318 К), γ – зі структурою вюрциту і температурою плавлення 1363 К. Параметри елементарної комірки для НТ-модифікації CuInS_2 : $a=0,552279$, $c=1,113295$ нм, пр. гр. $I\bar{4}2d$, $Z=4$.

Експериментальна частина

Для дослідження системи $\text{CuGaS}_2-\text{CuInS}_2$ було виготовлено 13 зразків. Компонування шихти проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. %, використовуючи аналітичні терези ВЛР-200.

Синтез проводили у дві стадії. Першу – при локальному нагріві вакуумованих (0,1 Па) кварцових ампул із шихтою в полум'ї киснево-газового пальника з візуальним спостереженням за ходом реакції (до повного зв'язування сірки). Другу стадію синтезу здійснювали в шахтній печі шляхом нагрівання шихти зі швидкістю 50 К/год. Максимальна температура синтезу становила 1250 К. Витримка при максимальній температурі – 3 год. Охолодження проводилося зі швидкістю 10–20 К/год до 870 К, при якій здійснювався гомогенізуючий відпал протягом 500 год. Після цього ампули зі зразками загартовували у холодній воді. В результаті отримували компактні полікристалічні зразки, придатні для дослідження фізико-хімічних властивостей.

Вивчення отриманих сплавів здійснювали методами диференційного термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів. ДТА проводили на установці, що складалася з печі регульованого нагріву "Термодент" (Pt/Pt-Rh термопара) та двохкоординатного самописця Н307/1. РФА зразків проводили методом порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН-4-13 (CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр, 2/22-сканування в діапазоні кутів $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$, крок – $0,05^\circ$, час експозиції – 1 с). Розрахунок періодів елементарних комірок зразків проводили повнопрофільним методом Рітвельда за допомогою пакету програм CSD [6].

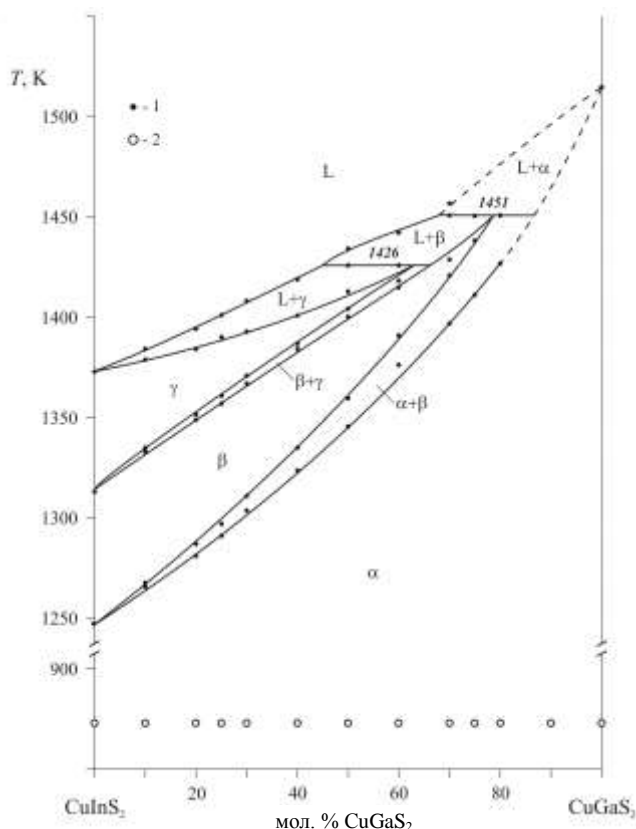


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{CuGaS}_2-\text{CuInS}_2$ (1 – результати ДТА, 2 – однофазні зразки)

Результати та їх обговорення

За результатами ДТА побудували діаграму стану системи $\text{CuGaS}_2-\text{CuInS}_2$ (рис. 2).

Встановлено, що система $\text{CuGaS}_2-\text{CuInS}_2$ є перитектичного типу з координатами двох перитектик: 45 мол. % CuGaS_2 , 1426 К та 68 мол. % CuGaS_2 , 1451 К. В системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів (α), а також два обмежених твердих розчини (β і γ) на основі ВТ(1)- і ВТ(2)-модифікацій CuInS_2 відповідно.

За результатами РФА (рис. 3) підтверджено дані [3] про те, що при температурі відпалу в повному концентраційному інтервалі сплави є однофазні.

Усі зразки добре проіндексувалися в тетрагональній структурі (пр. гр. $I\bar{4}2d$). Пораховані параметри для тернарних сполук ($a=0,53494$, $c=1,0477$ нм для CuGaS_2 , $a=0,55205$, $c=1,1136$ нм для CuInS_2) добре узгоджуються з літературними даними [4].

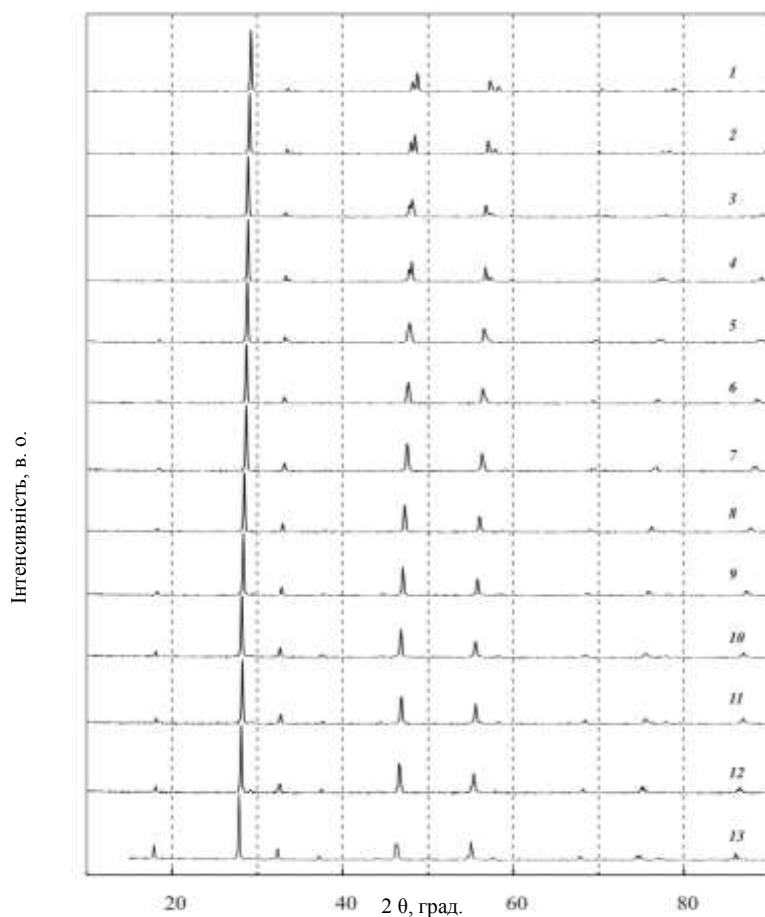


Рис. 3. Дифрактограми сплавів системи $\text{CuGaS}_2\text{-CuInS}_2$ (у мол. % CuInS_2):
 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 25, 5 – 30, 6 – 40, 7 – 50,
 8 – 60, 9 – 70, 10 – 75, 11 – 80, 12 – 90, 13 – 100

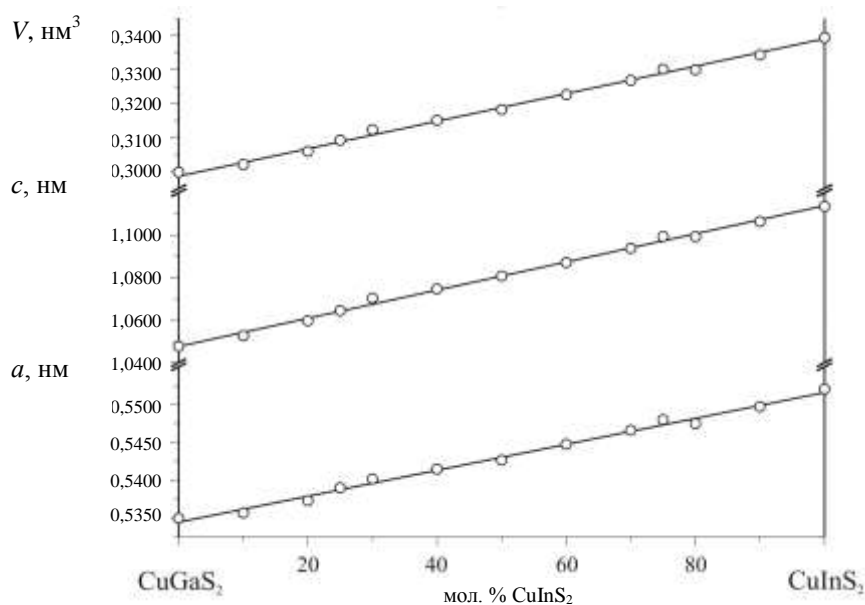


Рис. 4. Залежність параметрів та об'єму елементарної комірки зразків системи $\text{CuGaS}_2\text{-CuInS}_2$ від складу

На всій протяжності твердого розчину $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$ спостерігається лінійне зростання параметрів елементарних комірок при збільшенні вмісту CuInS_2 (рис. 4), що узгоджується із більшою величиною іонного радіуса In^{3+} (0,076 нм) у порівнянні з Ga^{3+} (0,061 нм) [7].

Висновки

Побудовано фазову діаграму системи $\text{CuGaS}_2\text{-CuInS}_2$. Система є перитектичного типу з координатами нонваріантних точок: 45 мол. % CuGaS_2 , 1426 К та 68 мол. % CuGaS_2 , 1451 К. Зміна періодів елементарної комірки зразків досліджуваної системи здійснюється відповідно до закону Vegarda.

Література

1. Goetzberger A., Hebling C., Schock H.-W. Photovoltaic materials, history, status and outlook // *Materials Science and Engineering*.– 2003.– R 40.– P. 1–46.
2. Miles R. W., Hynes K. M., Forbes I. Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*.– 2005.– 51.– P. 1–42.
3. Боднар І. В. Вирощування монокристалів і дослідження властивостей твердих розчинів $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ // *Неорган. матеріали*.– 1981.– Т. 17, № 4.– С. 583–587.
4. Лазарев В. Б., Киш З. З., Переш Е. Ю., Семрад Е. Е. Сложные халькогениды в системах $\text{A}^{\text{II}}\text{-B}^{\text{III}}\text{-C}^{\text{VI}}$.– М.: *Металлургия*, 1993.– 140 с.
5. Chakrabarti D. J., Laughlin D. E. Crystal structure of CuInS_2 // *Bull. Alloy Phase Diagrams*.– 1981.– Vol. 2.– P. 305–308.
6. 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.
7. Wiberg N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* // Walter de Gruyter.– Berlin; New York.– 1995.– S. 1838–1841.

Статтю подано до редколегії
18.10.2007 р.