

УДК 544.546

І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

І. А. Іващенко – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

І. В. Данилюк – аспірант Волинського національного університету імені Лесі Українки

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

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

На основі результатів рентгенофазового (РФА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізів побудовано діаграму стану системи $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, діаграма стану, система.

Олексюк І. Д., Іващенко І. А., Данилюк І. В. Диаграмма состояния системы $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$.

Исходя из результатов рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов, построена диаграмма состояния системы $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, диаграмма состояния, система.

Olekseyuk I. D., Ivashchenko I. A., Danylyuk I. V. Phase Diagram of the $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$ System.

According to the results of X-ray and differential-thermal analysis, phase diagram of the system $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$ was constructed.

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

Постановка наукової проблеми та її значення. Вивчення взаємодії в системі $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$ – необхідний етап систематичного дослідження квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$, бінарні та тернарні компоненти якої використовуються в сучасній напівпровідниковій техніці. Зокрема, сполуки AgGaS_2 , AgIn_5S_8 та тверді розчини на їхній основі володіють нелінійними оптичними властивостями та використовуються як матеріали для генерування другої гармоніки. Дослідження фазових рівноваг у системі $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$ дасть можливість установити координати нонваріантних точок, протяжність твердих розчинів, положення ліквідуса та солідуса.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Сполука AgGaS_2 утворюється у квазібінарній системі $\text{Ag}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3$ та плавиться конгруентно за температури 1274 К [3]. За даними авторів [1], температура плавлення цієї сполуки становить 1300 К. AgGaS_2 кристалізується в структурному типі халькопіриту (пр. гр. $I\bar{4}2d$), параметри елементарної комірки $a = 0,575722$ нм, $c = 1,03036$ нм [3].

Сполука AgIn_5S_8 утворюється у квазібінарній системі $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$, плавиться конгруентно при 1353 К та кристалізується в структурі шпінелі (пр. гр. $Fd3m$) із параметром $a = 1,0822$ нм [4].

Мета та завдання статті – побудувати діаграму стану системи $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$ та встановити границі твердих розчинів.

Матеріали та методи. Діаграма стану системи $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$ побудована за результатами дослідження 11 сплавів масою 1 г. Синтез проводили з високочистих елементів (уміст основного компонента не менше 99,99 ваг. %) у вакуумованих до тиску 0,798 Па кварцевих контейнерах прямим одноступінчастим методом. Максимальна температура синтезу становила 1350 К. Відпал отриманих зразків проводили при 820 К упродовж 300 годин. Після відпалу сплави загартовували в холодну воду. Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили на дифрактометрі ДРОН-4-13, CuK_α -випромінювання (крок сканування $0,05^\circ$, час експозиції 2 с), диференційно-термічний аналіз (ДТА) – на установці, складеній із печі регульованого нагріву «Термодент», двокоординатного самописця Н-207 та Pt-PtRh диференційної термопар.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. На основі отриманих результатів побудовано діаграму стану системи $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$.

© Олексюк І. Д., Іващенко І. А., Данилюк І. В., 2012

Діаграма стану системи $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$ (рис. 1) відповідає, за Розебомом, V типу. Нонваріантний евтектичний процес $L_E \leftrightarrow \alpha + \beta$, де α – тверді розчини на основі AgGaS_2 (25 мол. % AgIn_5S_8 при 1110 K); β – тверді розчини на основі AgIn_5S_8 (40 мол. % AgGaS_2 при 1110 K). Координати евтектичної точки E: 60 мол. % AgGaS_2 , 1110 K. Із пониженням температури протяжність α - та β -твердих розчинів зменшується і за температури відпалу становить: 7 мол. % AgIn_5S_8 та 22 мол. % AgGaS_2 . Зміна періодів елементарної комірки та дифрактограми синтезованих зразків наведені в табл. 1 та на рис. 2.

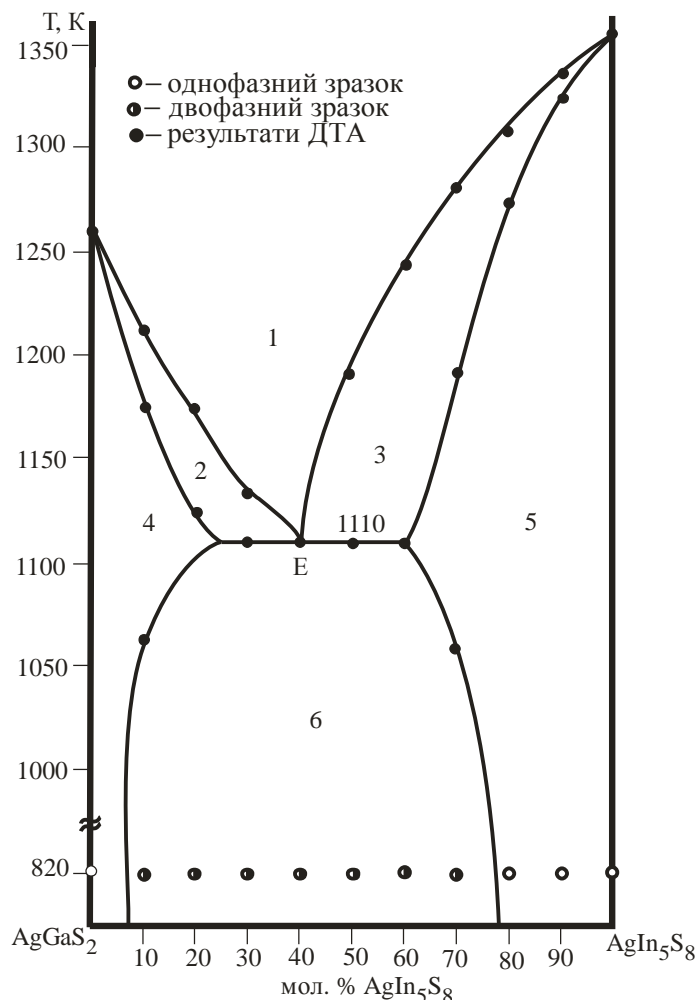


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$: 1 – L; 2 – L + α ; 3 – L + β ; 4 – α ; 5 – β ; 6 – $\alpha + \beta$

Таблиця 1

**Фазовий склад та зміна періодів елементарної комірки
для окремих сплавів системи $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$**

Склад зразка	Фазовий склад зразків	Періоди елементарної комірки, нм
100 мол. % AgGaS_2	α	a = 0,5756(9), c = 1,0303(5)
90 мол. % AgGaS_2 – 10 мол. % AgIn_5S_8	$\alpha + \beta$	a = 0,5811(3), c = 1,0304(1)
80 мол. % AgGaS_2 – 20 мол. % AgIn_5S_8	$\alpha + \beta$	a = 0,5838(2), c = 1,0309(6)
50 мол. % AgGaS_2 – 50 мол. % AgIn_5S_8	$\alpha + \beta$	a = 1,0789(4)
40 мол. % AgGaS_2 – 60 мол. % AgIn_5S_8	$\alpha + \beta$	a = 1,0790(6)
30 мол. % AgGaS_2 – 70 мол. % AgIn_5S_8	$\alpha + \beta$	a = 1,0802(3)
20 мол. % AgGaS_2 – 80 мол. % AgIn_5S_8	β	a = 1,0803(4)
10 мол. % AgGaS_2 – 90 мол. % AgIn_5S_8	β	a = 1,0800(4)

100 мол. % AgIn_5S_8	β	$a = 1,0812(3)$
--------------------------------------	---------	-----------------



Рис. 2. Дифрактограми сплавів системи $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$ при 820 К:

1 – 100 мол. % AgIn_5S_8 ; 2 – 90 мол. % AgIn_5S_8 – 10 мол. % AgGaS_2 ; 3 – 80 мол. % AgIn_5S_8 – 20 мол. % AgGaS_2 ; 4 – 70 мол. % AgIn_5S_8 – 30 мол. % AgGaS_2 ; 5 – 60 мол. % AgIn_5S_8 – 40 мол. % AgGaS_2 ; 6 – 50 мол. % AgIn_5S_8 – 50 мол. % AgGaS_2 ; 7 – 40 мол. % AgIn_5S_8 – 60 мол. % AgGaS_2 ; 8 – 30 мол. % AgIn_5S_8 – 70 мол. % AgGaS_2 ; 9 – 20 мол. % AgIn_5S_8 – 80 мол. % AgGaS_2 ; 10 – 10 мол. % AgIn_5S_8 – 90 мол. % AgGaS_2 ; 11 – 100 мол. % AgGaS_2 .

Висновок. На основі результатів РФА та ДТА побудовано діаграму стану системи $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$, яка відповідає, за Розебомом, V типу; у ній існує нонваріантна евтектична рівновага, координати евтектичної точки 40 мол. % AgIn_5S_8 , 1110 К; розчинність на основі вихідних компонентів за температури 820 К становить 7 мол. % AgIn_5S_8 та 22 мол. % AgGaS_2 .

Список використаної літератури

1. Головей М. И. Квантовая электроника : республ. межведомств. сб. / М. И. Головей, Е. Ю. Перещ, Е. Е. Семрад // Киев : Ин-т полупроводников АН УССР, 1981. – Вып. 20. – С. 93–103.
2. Маркус М. М. // Сложные полупроводники и их физические свойства / М. М. Маркус, К. Р. Щербан. – Кишинёв : Штиинца, 1971. – С. 143–148.
3. Abrahams S. E. Crystal structure of piezoelectric nonlinear-optic AgGaS_2 // J. Chem. Phys. – 1973. – V. 59, № 4. – P. 1625–1629.
4. Mechkovski L. A. Determination of phase transition enthalpies of A(IV)B(III)C(VI)₂-type compounds // Thermochim. Acta. – 1983. – V. 93. – P. 729–732.

Стаття надійшла до редакції
12.04.2012 р.