

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

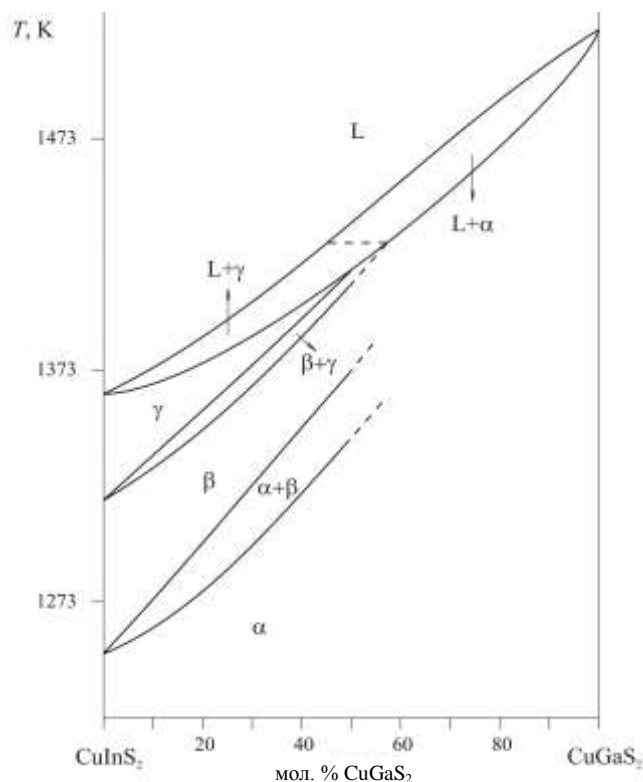
*Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВДУ ім. Лесі Українки*

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. %  $\text{CuGaS}_2$ , 1426 К та 68 мол. %  $\text{CuGaS}_2$ , 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. %  $\text{CuGaS}_2$ , 1426 K та 68 mol. %  $\text{CuGaS}_2$ , 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  $\text{CuInS}_2$  та  $\text{CuInSe}_2$ , 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  $\text{CuInS}_2$ , а також аналогічні фазові переходи для твердих розчинів зі сторони  $\text{CuInS}_2$ . 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  $\text{CuGaS}_2$  і  $\text{CuInS}_2$  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.  $\text{CuGaS}_2$  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.  $\text{CuInS}_2$  існує в трьох модифікаціях:  $\alpha$  – зі структурою халькопіриту ( $T_{\text{III}} \alpha \rightarrow \beta$  1253 К),  $\beta$  – зі структурою цинкової обманки ( $T_{\text{III}} \beta \rightarrow \gamma$  1318 К),  $\gamma$  – зі структурою вюрциту і температурою плавлення 1363 К. Параметри елементарної комірки для НТ-модифікації  $\text{CuInS}_2$ :  $a=0,552279$ ,  $c=1,113295$  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 ( $\text{CuK}_\alpha$ -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].

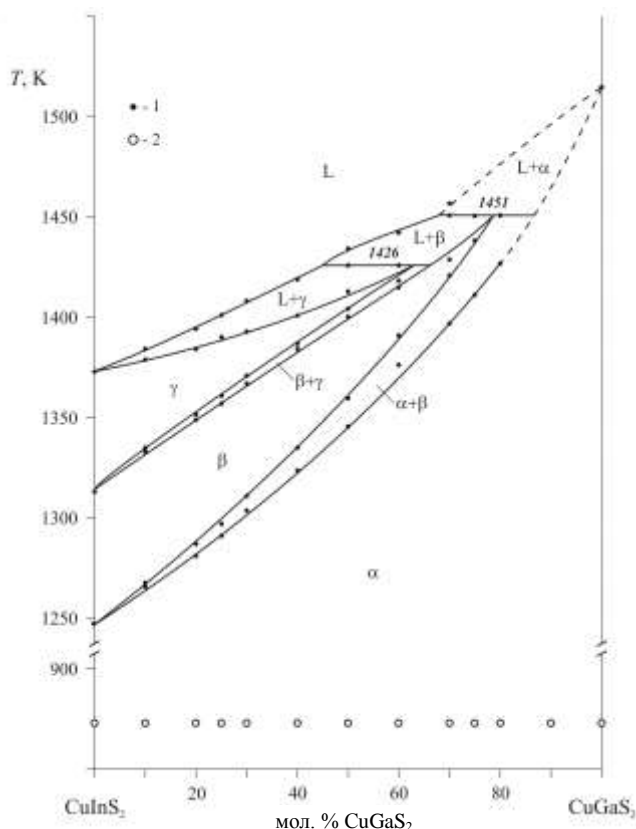


Рис. 2. Діаграма стану системи  $\text{CuGaS}_2-\text{CuInS}_2$  (1 – результати ДТА, 2 – однофазні зразки)

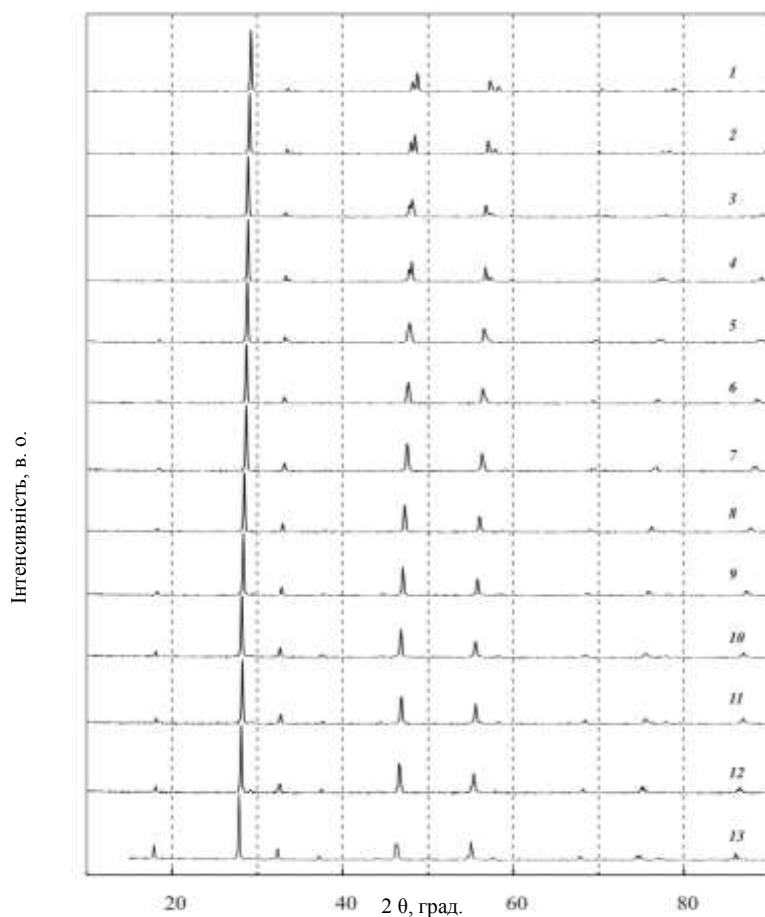
### Результати та їх обговорення

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

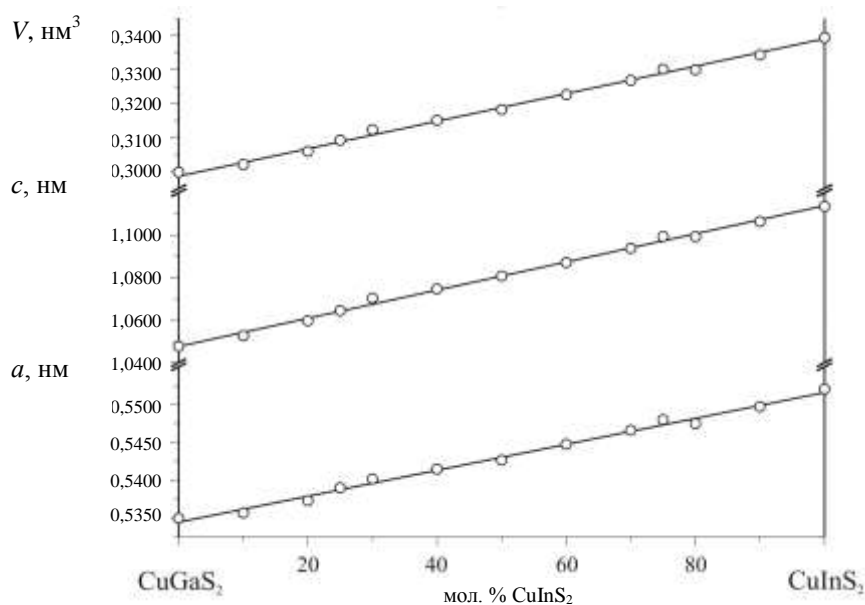
Встановлено, що система  $\text{CuGaS}_2-\text{CuInS}_2$  є перитектичного типу з координатами двох перитектик: 45 мол. %  $\text{CuGaS}_2$ , 1426 К та 68 мол. %  $\text{CuGaS}_2$ , 1451 К. В системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів ( $\alpha$ ), а також два обмежених твердих розчини ( $\beta$  і  $\gamma$ ) на основі ВТ(1)- і ВТ(2)-модифікацій  $\text{CuInS}_2$  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  $\text{CuGaS}_2$ ,  $a=0,55205$ ,  $c=1,1136$  нм для  $\text{CuInS}_2$ ) добре узгоджуються з літературними даними [4].



**Рис. 3.** Дифрактограми сплавів системи  $\text{CuGaS}_2\text{-CuInS}_2$  (у мол. %  $\text{CuInS}_2$ ):  
 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  $\text{CuInS}_2$  (рис. 4), що узгоджується із більшою величиною іонного радіуса  $\text{In}^{3+}$  (0,076 нм) у порівнянні з  $\text{Ga}^{3+}$  (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. %  $\text{CuGaS}_2$ , 1426 К та 68 мол. %  $\text{CuGaS}_2$ , 1451 К. Зміна періодів елементарної комірки зразків досліджуваної системи здійснюється відповідно до закону Вегарда.

*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  $\text{CuInS}_2$  // *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 12<sup>th</sup> 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.