

## РОЗДІЛ II

### Неорганічна хімія

УДК 546:544.344

Л. П. Марушко – кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної та біоорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

#### Фазові рівноваги в системі $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4\text{--AgCd}_2\text{GaS}_4$ при 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  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$  та  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  при 820 К із ромбічною структурою, які є твердими розчинами гетеровалентного заміщення.

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

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

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

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

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

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Важливе завдання технології напівпровідникових матеріалів – отримання нових багатокомпонентних низькосиметричних сполук, які можуть значно розширити сферу традиційного використання класичних напівпровідникових матеріалів в електронній, оптоелектронній техніці та нелінійній оптиці. Перспективними в цьому аспекті є складні халькогенідні сполуки та тверді розчини на їхній основі. Значна кількість публікацій присвячена вивченню кристалохімічних та фізичних властивостей тетрарних сполук і твердих розчинів на їхній основі [1; 5–8; 12; 13; 16; 17]. Ці сполуки іноді володіють кращими електричними, оптичними, магнітними властивостями, ніж раніше відомі бінарні або тернарні напівпровідники. Тетрарні фази  $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{GeX}_4$  or  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}_2\text{GaX}_4$  мають споріднену кристалічну структуру, що вказує на можливість утворення значних твердих розчинів на їхній основі, використання яких дасть змогу змінювати фізичні властивості в потрібному аспекті [9; 10; 14; 18].

**Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** Характер утворення  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$  невідомий, існують лише дані про ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{S--CdS--GeS}_2$  за 298 К; ця сполука кристалізується в структурі вюрцит-станіну, пр. гр.  $Pmn2_1$  з параметрами елементарної комірки  $a = 0,80338$ ,  $b = 0,65866$ ,  $c = 0,65866$  нм [18].

Сполука  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  утворюється за перитектичною реакцією  $\text{L+CdS}\Delta\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  за 1284 К у системі  $\text{AgGaS}_2\text{--CdS}$  [2]. Ця сполука кристалізується в ромбічній структурі (пр. гр.  $Pmn2_1$ ) з параметрами ґратки  $a = 0,81460$ ,  $b = 0,68989$ ,  $c = 0,65932$  нм [2] чи  $a = 0,81395$ ,  $b = 0,69394$ ,  $c = 0,66014$  нм [9].

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

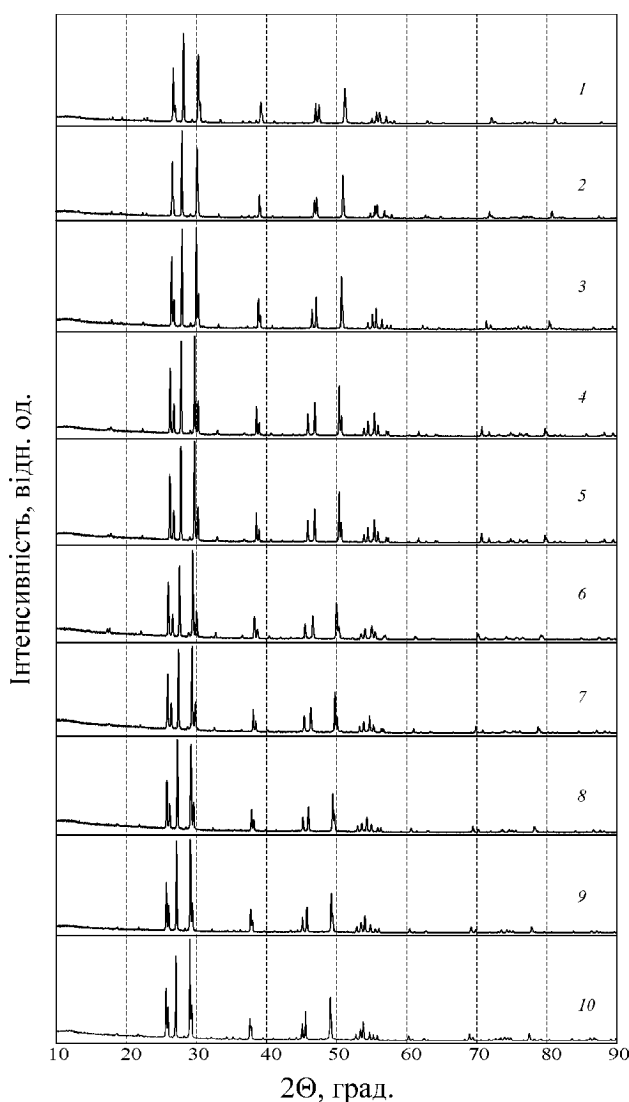
**Матеріали й методи.** Для дослідження фазових рівноваг у системі  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4\text{--AgCd}_2\text{GaS}_4$  сплави синтезували через 10 мол. % з елементарних компонентів особливої чистоти у вакуумованих кварцових ампулах, використовуючи стандартну методику твердофазного синтезу. Максимальна

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 годин. Для окремих зразків, які не були однофазними, ці процедури повторили до трьох разів. Після цього всі сплави відпалювали за температури 820 К упродовж 300 годин. Завершивши відпал, усі сплави загартували у воду кімнатної температури.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводили методом порошкової дифракції (дифрактометр ДРОН 4-13,  $\text{CuK}_\alpha$ -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, використовуючи пакет програм CSD [3].

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** З аналізу кристалічних структур  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$  [18] і  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  [2, 11], які кристалізуються в одній і тій самій пр. гр. ( $Pmn2_1$ ), але з іншим розподілом катіонів у різних правильних системах точок, ми висунули припущення про можливість упорядкування в цій системі.

За даними РФА в системі  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ – $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  за температури відпалу упорядкування не виявлено (рис. 1, 2). У цій системі за 820 К утворюється неперервний ряд твердих розчинів. При цьому відбувається гетеровалентне заміщення в катіонній підґратці:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ge}^{4+} \Delta \text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ . Співвідношення іонних радіусів:  $r_{\text{Ag}^+} / r_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{1,14}{0,92} = 1,24$ ,  $r_{\text{Ga}^{3+}} / r_{\text{Ge}^{4+}} = \frac{0,61}{0,53} = 1,13$  [19].



**Рис. 1.** Дифрактограми сплавів системи  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$ – $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  (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

Параметри елементарної комірки змінюються від  $a = 0,80327$ ,  $b = 0,68668$ ,  $c = 0,65816$  нм для  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4$  до  $a = 0,81483$ ,  $b = 0,69048$ ,  $c = 0,65955$  Å для  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  (рис. 2).

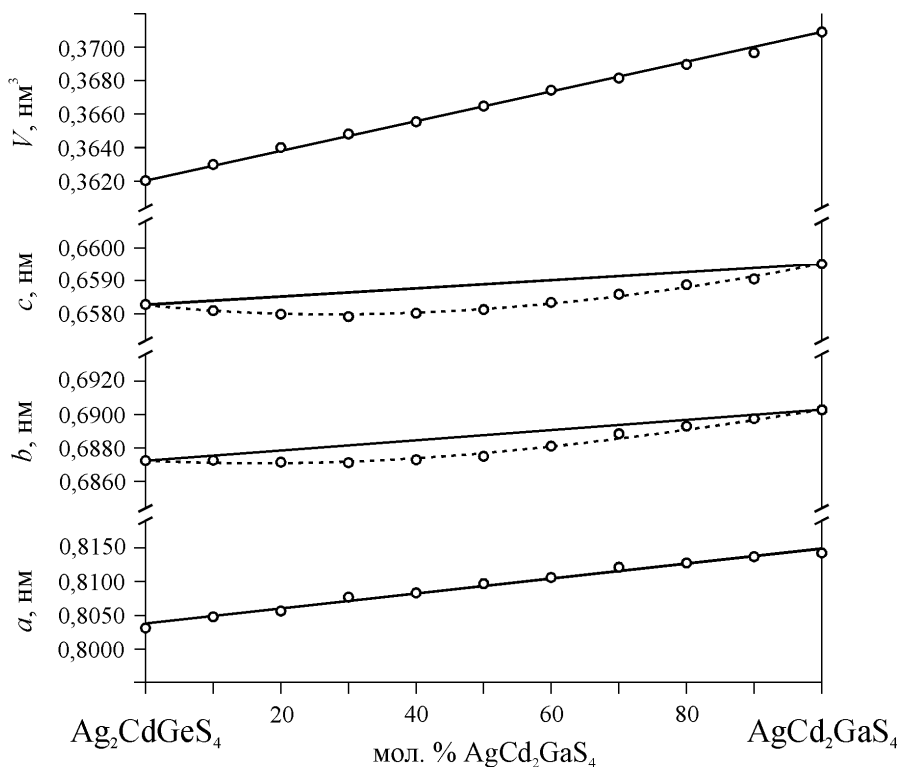


Рис. 2. Зміна періодів елементарної комірки сплавів системи  $\text{Ag}_2\text{CdGeS}_4\text{-AgCd}_2\text{GaS}_4$

Відхилення від прямолінійності параметрів  $b$  і  $c$  має незначний мінімум для твердого розчину  $\text{Ag}_{1+x}\text{Cd}_{2-x}\text{Ge}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_4$  при  $x \approx 0,7$  (30 мол. %  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$ ). Однак зміна об'єму елементарної комірки є лінійною функцією від концентрації. Провести рентгеноструктурний аналіз монокристалу цього складу ми не могли, оскільки катіони  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  є сусідами в Періодичній системі й мають однакове число електронів ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+} - 46$ ), що робить неможливим відокремлення їх за допомогою рентгеновського випромінювання (мають однаковий атомний фактор розсіювання  $f$ ), але ця проблема може бути розв'язана за допомогою нейтронної дифракції [2].

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

#### Список використаної літератури

1. 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.
2. 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.
3. A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite – k esterite 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.
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. Borrini, A. Caneschi [et al.] // Physics and Chemistry of Minerals. – 2000. – Vol. 27. – № 7. – P. 453–461.
5. 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.
6. 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.
7. 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.

8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14.  $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$  solid solutions as absorber materials for solar cells / M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo [et al.] // *Physica status solidi (a)*. – 2008. – Vol. 205. – № 1. – P. 167–170.
15. 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.
16. Chykhrij S. I. Crystal structure of new quaternary phase  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  and phase diagram of quasi-binary system  $\text{AgGaS}_2\text{-CdS}$  / S. I. Chykhrij, O. V. Parasyuk, V. O. Halka // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2000. – V. 312. – P. 189–195.
17. Pervykhina N. V. Redetermination of the quaternary phase silver dicadmium gallium tetrasulfide,  $\text{AgCd}_2\text{GaS}_4$  / N. V. Pervykhina, V. V. Atuchin, O. V. Parasyuk // *Acta Crystallographica, Section E* – 2005. – V. 61. – P. 91–93.
18. 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 12<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting*. – Moscow, 20–29 August 1989. – M. : Nauka, 1989. – V. 3. – P. 155.
19. Wiberg N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* / N. Wiberg // Walter de Gruyter : Berlin ; New York. – 1995. – P. 1838–1841.

Стаття надійшла до редколегії  
12.04.2012 р.