

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. Діаграма 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  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  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  $\text{AgGaS}_2$  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.  $\text{AgGaS}_2$  кристалізується в структурному типі халькопїриту (пр. гр.  $I\bar{4}2d$ ), параметри елементарної комірки  $a = 0,575722$  нм,  $c = 1,03036$  нм [3].

Сполука  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  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.  $Fd\bar{3}m$ ) із параметром  $a = 1,0822$  нм [4].

**Мета та завдання** статті – побудовати 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 однотемпературним 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,  $\text{CuK}_\alpha$ -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 термопарі.

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

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  $\alpha$  – тверді розчини на основі  $\text{AgGaS}_2$  (25 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  при 1110 K);  $\beta$  – тверді розчини на основі  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  (40 мол. %  $\text{AgGaS}_2$  при 1110 K). Координати евтектичної точки E: 60 мол. %  $\text{AgGaS}_2$ , 1110 K. Із пониженням температури протяжність  $\alpha$ - та  $\beta$ -твердих розчинів зменшується і за температури відпалу становить: 7 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  та 22 мол. %  $\text{AgGaS}_2$ . Зміна періодів елементарної комірки та дифрактограми синтезованих зразків наведені в табл. 1 та на рис. 2.

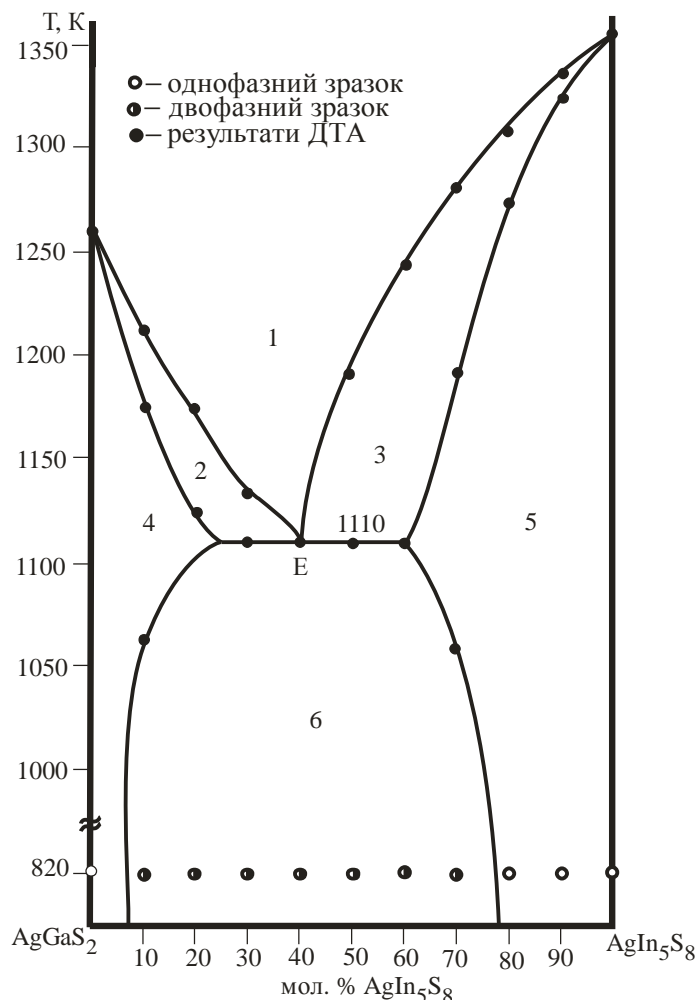


Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{AgGaS}_2\text{-AgIn}_5\text{S}_8$ : 1 – L; 2 – L +  $\alpha$ ; 3 – L +  $\beta$ ; 4 –  $\alpha$ ; 5 –  $\beta$ ; 6 –  $\alpha + \beta$

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. % $\text{AgGaS}_2$	$\alpha$	a = 0,5756(9), c = 1,0303(5)
90 мол. % $\text{AgGaS}_2$ – 10 мол. % $\text{AgIn}_5\text{S}_8$	$\alpha + \beta$	a = 0,5811(3), c = 1,0304(1)
80 мол. % $\text{AgGaS}_2$ – 20 мол. % $\text{AgIn}_5\text{S}_8$	$\alpha + \beta$	a = 0,5838(2), c = 1,0309(6)
50 мол. % $\text{AgGaS}_2$ – 50 мол. % $\text{AgIn}_5\text{S}_8$	$\alpha + \beta$	a = 1,0789(4)
40 мол. % $\text{AgGaS}_2$ – 60 мол. % $\text{AgIn}_5\text{S}_8$	$\alpha + \beta$	a = 1,0790(6)
30 мол. % $\text{AgGaS}_2$ – 70 мол. % $\text{AgIn}_5\text{S}_8$	$\alpha + \beta$	a = 1,0802(3)
20 мол. % $\text{AgGaS}_2$ – 80 мол. % $\text{AgIn}_5\text{S}_8$	$\beta$	a = 1,0803(4)
10 мол. % $\text{AgGaS}_2$ – 90 мол. % $\text{AgIn}_5\text{S}_8$	$\beta$	a = 1,0800(4)

100 мол. % $\text{AgIn}_5\text{S}_8$	$\beta$	$a = 1,0812(3)$
--------------------------------------	---------	-----------------



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

1 – 100 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ ; 2 – 90 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  – 10 мол. %  $\text{AgGaS}_2$ ; 3 – 80 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  – 20 мол. %  $\text{AgGaS}_2$ ; 4 – 70 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  – 30 мол. %  $\text{AgGaS}_2$ ; 5 – 60 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  – 40 мол. %  $\text{AgGaS}_2$ ; 6 – 50 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  – 50 мол. %  $\text{AgGaS}_2$ ; 7 – 40 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  – 60 мол. %  $\text{AgGaS}_2$ ; 8 – 30 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  – 70 мол. %  $\text{AgGaS}_2$ ; 9 – 20 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  – 80 мол. %  $\text{AgGaS}_2$ ; 10 – 10 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  – 90 мол. %  $\text{AgGaS}_2$ ; 11 – 100 мол. %  $\text{AgGaS}_2$ .

**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. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , 1110 К; розчинність на основі вихідних компонентів за температури 820 К становить 7 мол. %  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  та 22 мол. %  $\text{AgGaS}_2$ .

#### 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  $\text{AgGaS}_2$  // J. Chem. Phys. – 1973. – V. 59, № 4. – P. 1625–1629.
4. Mechkovski L. A. Determination of phase transition enthalpies of A(I)B(III)C(VI)<sub>2</sub>-type compounds // Thermochim. Acta. – 1983. – V. 93. – P. 729–732.

Стаття надійшла до редакції  
12.04.2012 р.