

РОЗДІЛ I

Неорганічна хімія

УДК 548.736.5 + 546. 56.57.68.72.22

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

О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

В. Р. Козер – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Дослідження систем типу $\text{Cu}(\text{Ag})\text{In}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$

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

Використовуючи методи диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів, досліджено фазові рівноваги перерізів $\text{Cu}(\text{Ag})\text{In}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$. Сполуки CuIn_5S_8 та AgIn_5S_8 утворюють НРТП зі сполукою FeIn_2S_4 . Переріз $\text{AgIn}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$ є квазібінарним (I тип за класифікацією Розебома), $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$ є частково квазібінарним, що зумовлено інконгруентним типом утворення CuIn_5S_8 . Ці сполуки кристалізуються в структурному типі шпінели (ПГ $Fd\bar{3}m$).

Ключові слова: фазова діаграма, диференційний термічний аналіз, тернарна фаза, рентгенофазовий аналіз.

Олексюк І. Д., Парасюк О. В., Козер В. Р. Исследование систем типа $\text{Cu}(\text{Ag})\text{In}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$. Используя методы дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, исследованы фазовые равновесия разрезов $\text{Cu}(\text{Ag})\text{In}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$. Соединения CuIn_5S_8 и AgIn_5S_8 образуют НРТП с соединением FeIn_2S_4 . Разрез $\text{AgIn}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$ квазибинарный (I тип по классификации Розебома), $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$ частично квазибинарный, что обусловлено инконгруентным типом образования CuIn_5S_8 . Данные соединения кристаллизуются в структурном типе шпинели (ПГ $Fd\bar{3}m$).

Ключевые слова: фазовая диграмма, дифференциальный термический анализ, тернарная фаза, рентгенофазовый анализ.

Oleksyuk I. D., Parasyuk O. V., Kozer V. R. Investigation of the Systems $\text{Cu}(\text{Ag})\text{In}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$. Using differential thermal and X-ray phase analysis methods, phase equilibria at the $\text{Cu}(\text{Ag})\text{In}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$ section were investigated. Compounds CuIn_5S_8 and AgIn_5S_8 forms continuous solid solution series with FeIn_2S_4 . The section $\text{AgIn}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$ is quasi-binary (belongs to Roozeboom I type), section $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$ is partially non-quasi-binary due to the incongruent type of the formation of CuIn_5S_8 . The all compounds has crystal structure of the spinel type (S.G. $Fd\bar{3}m$).

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

Постановка наукової проблеми та її значення. Розвиток напівпровідникової електроніки потребує функціональних матеріалів, властивості яких будуть покращені порівняно з відомими. Пошук таких матеріалів може йти різноманітними шляхами, одним із яких є дослідження систем, компонентами яких є сполуки, що вже знайшли своє використання на практиці (вивчення властивостей твердих розчинів). Змінюючи набір компонентів, ми можемо очікувати посилення тих чи інших властивостей матеріалу, тобто може йтися про цілеспрямоване керування цими параметрами.

Взаємодія ізоструктурних сполук типу $A^I\text{In}_5\text{S}_8$ та $B^{II}\text{In}_2\text{S}_4$ робить прогнозованим утворення НРТП у всьому концентраційному інтервалі, а отже залежну зміну властивостей при переході від однієї сполуки до іншої. Введення до структури $A^I\text{In}_5\text{S}_8$ перехідних металів сприятиме посиленню магнітних властивостей.

© Олексюк І. Д., Парасюк О. В., Козер В. Р., 2009

Аналіз останніх досліджень. До класу шпінелей типу $A^I\text{In}_5\text{S}_8$ можна віднести лише дві сполуки – CuIn_5S_8 та AgIn_5S_8 . Незважаючи на те, що Au розміщений в підгрупі Купруму, існування сполуки AuIn_5S_8 наразі не встановлено. Клас сполук типу $B^{II}\text{In}_2\text{S}_4$ значно ширший (B^{II} – Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, Mn, Cr, Ni, Co, Fe). Сполуки типу $B^{II}\text{In}_2\text{S}_4$, залежно від природи атома B^{II} , можуть утворювати нормальні та обернені шпінелі. Незважаючи на ізоструктурність цих сполук, на сьогодні залишається питання про можливість утворення НТТР між даними типами шпінелей – $A^I\text{In}_5\text{S}_8$ – $B^{II}\text{In}_2\text{S}_4$.

Сполуки AgIn_5S_8 та FeIn_2S_4 мають конгруентний тип плавлення та кристалізуються в кубічній сингонії, ПГ $Fd\bar{3}m$ [1; 2]. CuIn_5S_8 є ізоструктурною до них, однак утворюється за перитектичною реакцією $L + \text{In}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{S}_8$. Фазові діаграми стану з утворенням цих сполук вивчено авторами [3–5]. Усі вони характеризуються утворенням у твердому стані НТТР між тернарною сполукою та однією з модифікацій In_2S_3 (ПГ $Fd\bar{3}m$). У роботах [6; 7] більш детально вивчалася кристалічна структура CuIn_5S_8 і AgIn_5S_8 , а також розташування атомів у кристалографічних позиціях. У тетраедрах кристалічної ґратки AgIn_5S_8 та CuIn_5S_8 міститься статистична суміш з атомів Ag(Cu) та In у рівних кількостях, а октаедри вибудовані лише з атомів In – $(\text{Ag}(\text{Cu})_{0,5} + \text{In}_{0,5})_{\text{tetra}}(\text{In}_4)_{\text{okta}}\text{S}_8$. FeIn_2S_4 належить до класу оберненої шпінелі $(\text{In})_{\text{tetra}}(\text{Fe}_{0,5} + \text{In}_{1,5})_{\text{okta}}\text{S}_4$ [2]. Для усіх трьох тернарних сполук характерне заповнення спільних кристалографічних позицій $8a$, $16d$ та $32e$ кристалічної ґратки. Параметри елементарної комірки для AgIn_5S_8 становлять $a = 1,08265$ нм [7], CuIn_5S_8 – $a = 1,0685$ нм [6], FeIn_2S_4 – $a = 1,0618$ нм [2]

Метою та завданням роботи є вивчення взаємодії фаз по перерізах AgIn_5S_8 – FeIn_2S_4 та CuIn_5S_8 – FeIn_2S_4 , уточнення кристалічної структури твердих розчинів для встановлення механізму їх утворення.

Матеріали та методи. Дослідження систем $\text{Ag}(\text{Cu})\text{In}_5\text{S}_8$ – FeIn_2S_4 здійснювали по 11 зразках із інтервалом 10 мол. %. Синтез здійснювали однотемпературним методом у кварцових ампулах у печі шахтного типу. Компонування шихти здійснювали з високочистих металів та відповідного халькогену. Максимальна температура синтезу становила 1473 К, а відпалу – 870 К протягом 250 год із подальшим гартуванням у холодній воді. Рентгенодифракційні спектри відбиттів одержували на дифрактометрі ДРОН 4-13 із використанням CuK_α -випромінювання. Диференційно-термічний аналіз (ДТА) проводили на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey, контроль температури здійснювали платина-платинородієвою термопарою (Pt/PtRh).

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження Система CuIn_5S_8 – FeIn_2S_4

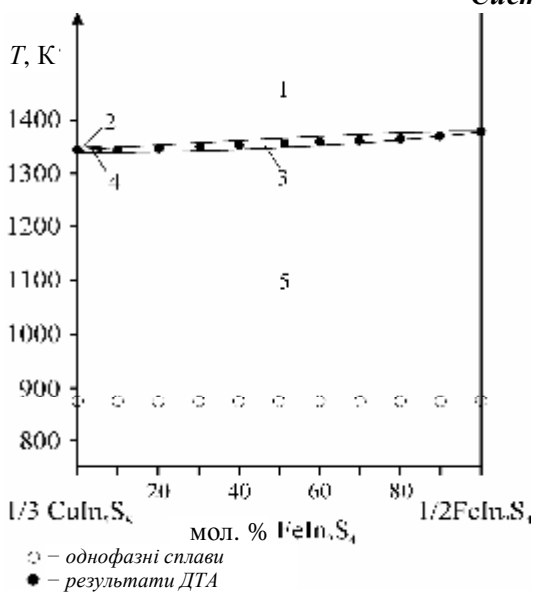


Рис. 1. Фазова діаграма стану системи CuIn_5S_8 – FeIn_2S_4 : 1 – L; 2 – L + In_2S_3 ; 3 – L + α ; 4 – L + α + In_2S_3 ; 5 – α

Побудована фазова діаграма стану характеризується необмеженою розчинністю в твердому стані. Нижче лінії солідуса вся система перебуває в твердому стані з утворенням необмеженого ряду α -твердого розчину між вихідними компонентами (рис. 1). Нижче лінії ліквідусу існує трифазне поле сумісного існування L твердих розчинів та In_2S_3 , що зумовлено інкогруентним типом плавлення CuIn_5S_8 .

Методом РСА розраховано зміну параметрів елементарної комірки зразків, відпалених при 870 К. При розрахунку параметрів елементарної комірки сплавів використовувалася модель гетеровалентного заміщення катіонів у підґратці структури шпінелі. Розраховані параметри елементарних комірок вихідних сполук CuIn_5S_8 та FeIn_2S_4 збігаються з літературними [6; 2]. При переході від CuIn_5S_8 до FeIn_2S_4 параметри елементарної комірки твердого розчину зменшуються з $a = 1,0698$ нм для CuIn_5S_8 до $a = 1,0629$ нм для FeIn_2S_4 (рис. 2).

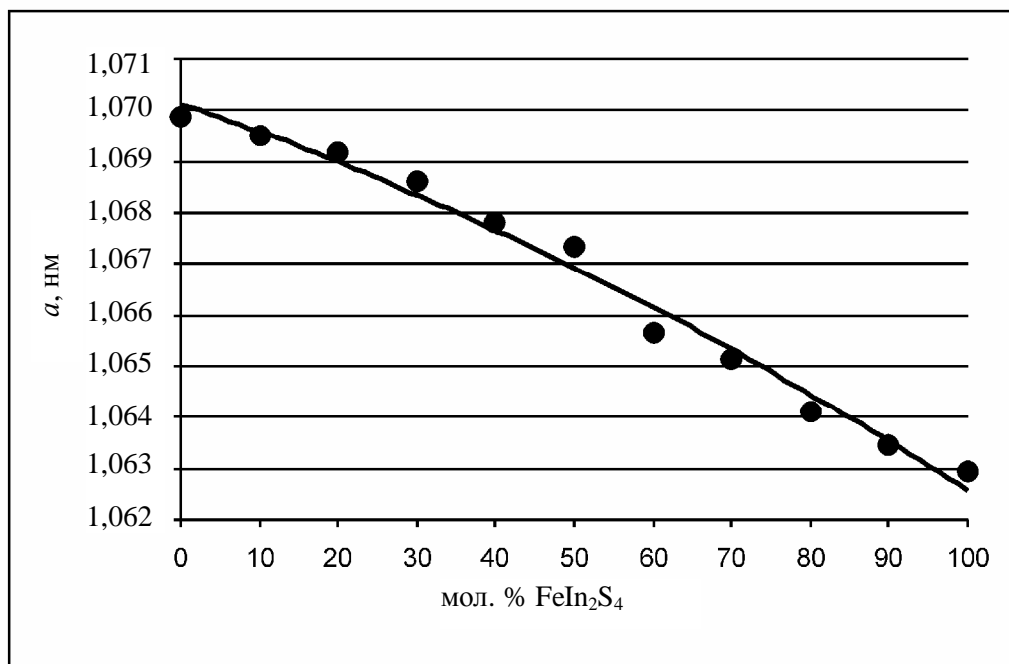


Рис. 2. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок перерізу $1/3\text{CuIn}_5\text{S}_8 - 1/2\text{FeIn}_2\text{S}_4$ при 870 K

Утворення твердого розчину полягає в утворенні статистичних сумішей M1 та M2 з різномісних атомів у тетраедричному (8a) та октаедричному (16d) положенні. Статистична суміш у тетраедричному положенні містить атоми Cu та In, в октаедричному – In та Fe. Зменшення параметрів елементарної комірки твердого розчину при збільшенні вмісту FeIn_2S_4 зумовлює зменшення довжини зв'язку статистичної суміші – халькоген (рис. 3).

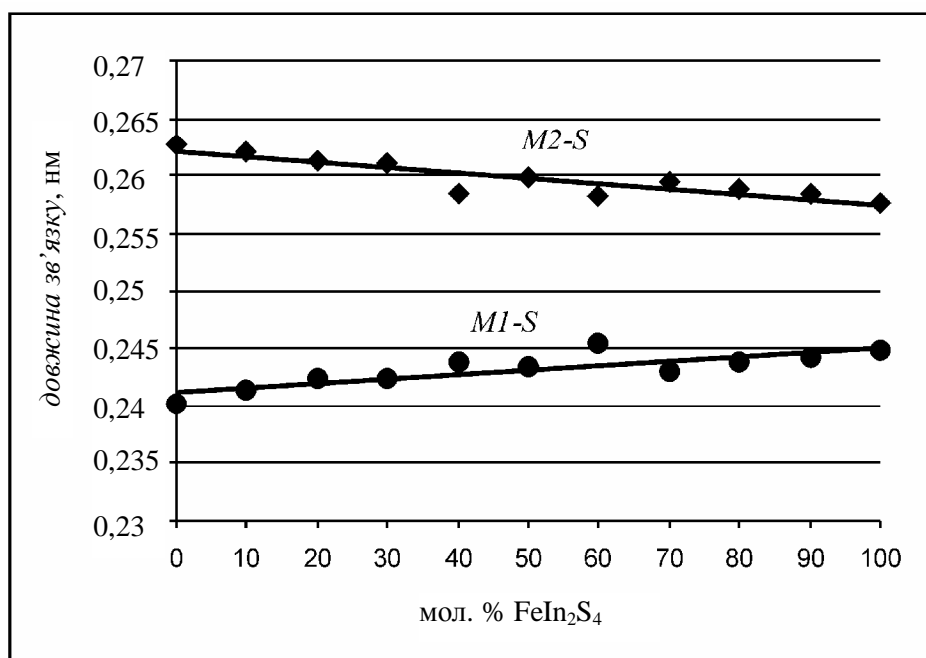


Рис. 3. Зміна довжини зв'язку M1-S (тетраедричний) та M2-S (октаедричний) у структурі $\text{Cu}_{(1-x)}\text{In}_{(5-x)}\text{Fe}_{2x}\text{S}_8$

Таблиця 1

Кристалічні параметри фаз твердих розчинів $\text{Cu}_{(1-x)}\text{In}_{(5-x)}\text{Fe}_{2x}\text{S}_8$ зі структурою шпінелі (ПГ $Fd\bar{3}m$, СТ MgAl_2O_4)

мол. % FeIn_2S_4	Склад твердого розчину	$\delta_{\text{M1-S}}$, нм	$\delta_{\text{M2-S}}$, нм	a , нм
0	$\text{Cu}_4\text{In}_{20}\text{S}_{32}$	0,2402	0,2626	1,0698
10	$\text{Cu}_{3,7}\text{In}_{19,7}\text{Fe}_{0,6}\text{S}_{32}$	0,2414	0,2621	1,0695
20	$\text{Cu}_{3,4}\text{In}_{19,4}\text{Fe}_{1,3}\text{S}_{32}$	0,2423	0,2613	1,0692
30	$\text{Cu}_{3,0}\text{In}_{19,0}\text{Fe}_{2,0}\text{S}_{32}$	0,2423	0,2610	1,0686
40	$\text{Cu}_{2,7}\text{In}_{18,7}\text{Fe}_{2,7}\text{S}_{32}$	0,2438	0,2584	1,0678
50	$\text{Cu}_{2,3}\text{In}_{18,3}\text{Fe}_{3,4}\text{S}_{32}$	0,2434	0,2599	1,0673
60	$\text{Cu}_{1,9}\text{In}_{17,9}\text{Fe}_{4,2}\text{S}_{32}$	0,2455	0,2582	1,0657
70	$\text{Cu}_{1,4}\text{In}_{17,4}\text{Fe}_{5,1}\text{S}_{32}$	0,2429	0,2594	1,0651
80	$\text{Cu}_1\text{In}_{17}\text{Fe}_6\text{S}_{32}$	0,2439	0,2589	1,0641
90	$\text{Cu}_{0,5}\text{In}_{16,5}\text{Fe}_7\text{S}_{32}$	0,2443	0,2584	1,0635
100	$\text{Fe}_8\text{In}_{16}\text{S}_{32}$	0,2448	0,2576	1,0629

Система $\text{AgIn}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$

За характером взаємодій фаз цей переріз можна віднести до систем із необмеженою розчинністю в твердому та рідкому стані (I тип за класифікацією Розебома) (рис. 4).

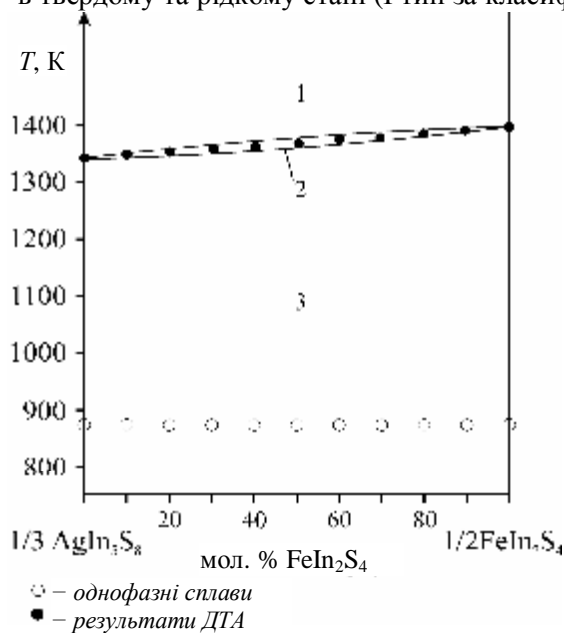


Рис. 4. Фазова діаграма стану системи $\text{AgIn}_5\text{S}_8 - \text{FeIn}_2\text{S}_4$: 1 – L; 2 – L + α ; 3 – α

При температурі відпалу фази утворюють НРТР у повному концентраційному інтервалі. За зміною параметрів елементарної комірки можна стверджувати, що при збільшенні вмісту FeIn_2S_4 параметри елементарної комірки твердого розчину зменшуються (рис. 5).

За отриманими дифрактограмами сплавів проводилося встановлення механізму утворення твердого розчину. Обрахунок дифрактограми AgIn_5S_8 методом порошку дає практично однакові результати при обрахунку моделі $(\text{Ag}_{0,5} + \text{In}_{0,5})_{\text{tetra}}(\text{In}_4)_{\text{octa}}\text{S}_8$ та $(\text{In})_{\text{tetra}}(\text{In}_{3,75} + \text{Ag}_{0,25})_{\text{octa}}\text{S}_8$ розміщення атомів у структурі шпінелі.

Нами подано результати обрахунку твердого розчину при $(\text{In})_{\text{tetra}}(\text{In}_{3,75} + \text{Ag}_{0,25})_{\text{octa}}\text{S}_8$ розміщені атомів у структурі AgIn_5S_8 . Виходячи з цього, утворення твердого розчину даного перерізу відбувається за рахунок утворення статистичної суміші M1-S в октаедричному положенні 16d, де в ролі M1 виступають атоми Ag, Fe та In. У тетраедричному положенні 8a розміщуються атоми In. При переході від AgIn_5S_8 до FeIn_2S_4 параметри елементарної комірки твердого розчину зменшуються.

Таблиця 2

Кристалічні параметри фаз твердих розчинів $\text{Ag}_{(1-x)}\text{In}_{(5-x)}\text{Fe}_{2x}\text{S}_8$ зі структурою шпінелі (ПГ $Fd\bar{3}m$, СТ MgAl_2O_4)

мол. % FeIn_2S_4	Склад твердого розчину	a , нм	мол. % FeIn_2S_4	Склад твердого розчину	a , нм
0	$\text{Ag}_4\text{In}_{20}\text{S}_{32}$	1,0831	60	$\text{Ag}_{1,9}\text{In}_{17,9}\text{Fe}_{4,2}\text{S}_{32}$	1,0745
10	$\text{Ag}_{3,7}\text{In}_{19,7}\text{Fe}_{0,6}\text{S}_{32}$	1,0823	70	$\text{Ag}_{1,4}\text{In}_{17,4}\text{Fe}_{5,1}\text{S}_{32}$	1,0694
20	$\text{Ag}_{3,4}\text{In}_{19,4}\text{Fe}_{1,3}\text{S}_{32}$	1,0806	80	$\text{Ag}_1\text{In}_{17}\text{Fe}_6\text{S}_{32}$	1,0682
30	$\text{Ag}_{3,0}\text{In}_{19,0}\text{Fe}_{2,0}\text{S}_{32}$	1,0789	90	$\text{Ag}_{0,5}\text{In}_{16,5}\text{Fe}_7\text{S}_{32}$	1,0648
40	$\text{Ag}_{2,7}\text{In}_{18,7}\text{Fe}_{2,7}\text{S}_{32}$	1,0770	100	$\text{Fe}_8\text{In}_{16}\text{S}_{32}$	1,0629
50	$\text{Ag}_{2,3}\text{In}_{18,3}\text{Fe}_{3,4}\text{S}_{32}$	1,0747			

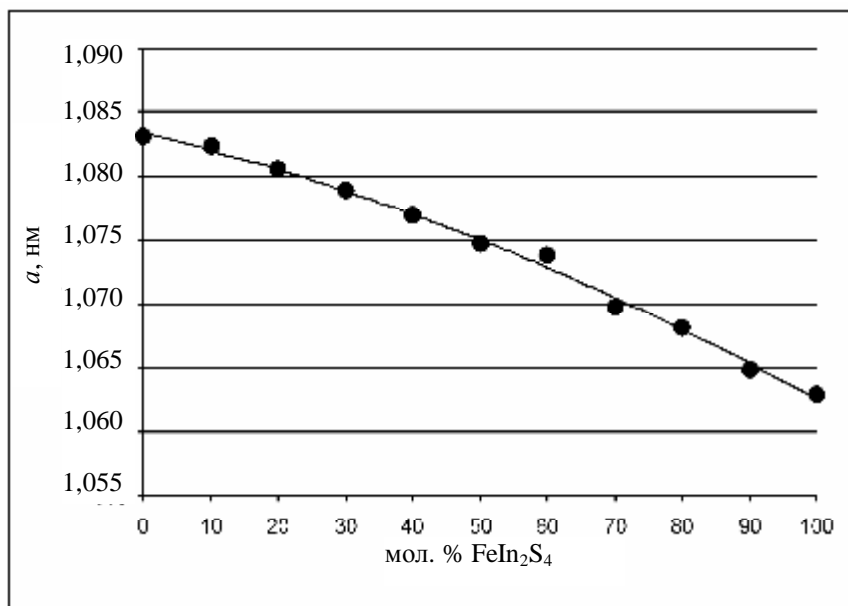


Рис. 5. Зміна параметрів елементарних комірок перерізу $1/3\text{AgIn}_5\text{S}_8 - 1/2\text{FeIn}_2\text{S}_4$ при 870 K

Під час розгляду другої моделі утворення $(\text{Ag}_{0,5} + \text{In}_{0,5})_{\text{tetra}}(\text{In}_4)_{\text{okta}}\text{S}_8$, при якому весь Аргентум перебуває в тетраедричному положенні $8a$, утворюючи статистичну суміш з індієм $(\text{Ag}_{0,5} + \text{In}_{0,5})_{\text{tetra}}$, а октаедричне положення $16d$ зайняте виключно атомами Індію, зміна параметрів елементарної комірки твердого розчину має аналогічний характер і при переході від AgIn_5S_8 до FeIn_2S_4 параметри елементарної комірки твердого розчину зменшуються. Утворений твердий розчин буде містити атоми Ag та In у тетраедричному положенні $8a$, а октаедричне положення $16d$ буде зайняте In та Fe.

Розраховане значення параметра елементарної комірки твердого розчину в обох випадках має однакове значення.

Висновки і перспективи подальшого дослідження. У роботі [8] проводилося аналогічне дослідження, де показано подібний характер взаємодії AgIn_5S_8 та CdIn_2S_4 . У твердому стані в цій системі також утворюється НРТР зі структурою типу шпінелі. Порівнюючи з нашими системами, можна стверджувати, що характер взаємодії фаз та механізм утворення твердого розчину однаковий. Тверді розчини $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$ у системі $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{AgIn}_5\text{S}_8$ вивчалися в роботі [9], де показано що ці тверді розчини можуть використовуватися як широкопasmові перетворювачі в діапазоні енергії 1,8–2,7 eВ.

Ураховуючи подібність структур $\text{A}^{\text{I}}\text{In}_5\text{S}_8$ та $\text{B}^{\text{II}}\text{In}_2\text{S}_4$ та утворення НРТР у вивчених системах $\text{A}^{\text{I}}\text{In}_5\text{S}_8 - \text{B}^{\text{II}}\text{In}_2\text{S}_4$, можна припустити існування значних областей розчинності на основі структури шпінелі і в більш складних системах. Уведення в структуру шпінелі перехідних елементів може зумовити появу магнітних властивостей, які можна буде змінювати як природою, так і вмістом d -елемента.

Змінювати властивості твердого розчину можна буде також за рахунок збільшення дефектності в кристалічній ґратці. Розглядаючи ізотермічний переріз систем $\text{A}^{\text{I}}\text{In}_5\text{S}_8 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{B}^{\text{II}}\text{In}_2\text{S}_4$, ($\text{B}^{\text{II}} - \text{Cd}, \text{Fe}$) при 870 K, можна зазначити, що на трикутнику Гіббса буде існувати лише однофазна область зі структурою шпінелі, що зумовлено взаємною розчинністю в твердому стані усіх трьох фаз. Сполука In_2S_3 характеризується значно більшим вмістом пустот у структурі (33 %) на відміну від тернарних фаз (25 %), тому при переході від $\text{A}^{\text{I}}_{(1-x)}\text{In}_{(5-x)}\text{B}^{\text{II}}_{2x}\text{S}_8$ до In_2S_3 вміст пустот буде пропорційно збільшуватися.

Література

1. Rotha R. S. Comments on the system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$ / R. S. Rotha, H. S. Parkera and W. S. Browera // Materials Research Bulletin. – 1973. – Vol. 8 (3). – P. 333–338.
2. Hill R. J. Cation ordering in the tetrahedral sites of the thiospinel FeIn_2S_4 (indite) / R. J. Hill, J. R. Craig, G. V. Gibbs // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1978. – Vol. 39 (10). – P. 1105–1111.
3. The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Si}(\text{Ge})\text{S}_2$ systems and crystal structure of quaternary sulfides $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si}(\text{Ge})\text{S}_6$ / V. P. Sachanyuk, G. P. Gorgut, V. V. Atuchin [and other] // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 452 (2). – P. 348–358.

4. Raghavan V. H. Fe – In – S (Iron – Indium – Sulfur) / V. H. Raghavan // *Journal of Phase Equilibria*. – 1998. – Vol. 19(3). – P. 270.
5. Binsma J. M. Phase relations in the system $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$ / J. M. Binsma, L. J. Giling, J. J. Bloem // *Journal of Crystal Growth*. – 1980. – Vol. 50 (2). – P. 429–436.
6. Kitamura S. G. Semiconducting properties of CuIn_5S_8 single crystals / S. G. Kitamura, S. R. Endoa, T. D. Irie // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1985. – Vol. 46 (8). – P. 881–885.
7. Delgado G. J. Simultaneous Rietveld refinement of three phases in the Ag – In – S semiconducting system from X-ray powder diffraction / G. J. Delgado, A. J. Mora, A. C. Pineda, T. J. Tinoco // *Materials Research Bulletin*. – 2001. – Vol. 36 (13). – P. 2507–2517.
8. Kozer V. R. Phase equilibria in the quasi-ternary system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CdS}$ at 870 K / V. R. Kozer, A. F. Fedorchuk, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 480 (2). – P. 360–364.
9. Changa C. C. Physical properties and photoresponse of Cu – Ag – In – S semiconductor electrodes created using chemical bath deposition / C. C. Changa, C. J. Lianga and K. W. Cheng // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2009. – Vol. 93 (8). – P. 1427–1434.

Статтю подано до редколегії
23.11.2009 р.