

УДК 546.57+546.48+546.19+546.681+546.22

Т. Л. Найдич – студентка V курсу хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. Є. Жбанков – фахівець I категорії кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
І. І. Мазурець – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Фазові рівноваги в системі $\text{AgGaS}_2\text{-}1/2(\text{CdGa}_2\text{S}_4)\text{-}2/3(\text{As}_2\text{S}_3)$

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

Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі досліджено методами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів. Побудовано два політермічних перерізи, проекцію поверхні ліквідусу і встановлено область склоутворення.

Ключові слова: напівпровідники, рентгенофазовий аналіз, фазові діаграми, термічний аналіз.

Найдич Т. Л., Жбанков О. Є., Мазурець І. І. Фазовые равновесия в системе $\text{AgGaS}_2\text{-}1/2(\text{CdGa}_2\text{S}_4)\text{-}2/3(\text{As}_2\text{S}_3)$. Фазовые равновесия в квазитройной системе исследованы методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов. Построено два политермических сечения, проекцию поверхности ликвидуса и установлена область стеклообразования.

Ключевые слова: полупроводники, рентгенофазовый анализ, фазовые диаграммы, термический анализ.

Naidych T. L., Zhbankov O. Ye., Mazurets I. I. Phase Equilibria in the $\text{AgGaS}_2\text{-}1/2(\text{CdGa}_2\text{S}_4)\text{-}2/3(\text{As}_2\text{S}_3)$ System. The alloys of this system were investigated by means of differential thermal and X-ray phase analysis; the phase diagram of two politermal section, liquidus surface projection and glassforming region have been constructed based on this results.

Key words: semiconductors, X-ray diffraction, phase diagrams, thermal analysis.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.

Сполуки, які є компонентами досліджуваної системи, відомі практичним використанням. AgGaS_2 є одним із нелінійно-оптичних матеріалів для ближньої ІЧ-області електромагнітного спектра [1], CdGa_2S_4 використовується як вузькосмуговий оптичний фільтр [2], As_2S_3 є типовим склоутворювачем.

Системи $\text{AgGaS}_2\text{-CdGa}_2\text{S}_4$, $\text{AgGaS}_2\text{-As}_2\text{S}_3$ та $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{-As}_2\text{S}_3$, що обмежують квазіпотрійну систему, є квазібінарними. Системи $\text{AgGaS}_2\text{-As}_2\text{S}_3$ [3] і $\text{CdGa}_2\text{S}_4\text{-As}_2\text{S}_3$ [4] є евтектичного типу, але евтектика має вироджений характер. Система $\text{AgGaS}_2\text{-CdGa}_2\text{S}_4$ [5] є евтектичного типу без утворення проміжних фаз. Координатами точки евтектики є 55 мол. % CdGa_2S_4 і 1191 К [6].

Матеріали і методи. Для дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{AgGaS}_2\text{-}1/2(\text{CdGa}_2\text{S}_4)\text{-As}_2\text{S}_3$ виготовлено 89 сплавів. Сплави готували з високочистих елементів (Ag – 99,999 мас. %, Cd – 99,999 мас. %; Ga – 99,9997 мас. %; S – 99,997 мас. %) попередньо синтезованого As_2S_3 (As – 99,999 мас. %). Синтез проводили в два етапи. На першому етапі відбувалося нагрівання ампул із шихтою в полум'ї киснево-газового пальника до повного зв'язування елементарної сірки. На другому етапі ампули розміщували в шахтній печі та нагрівали зі швидкістю 10–20 К/год до 1070–1270 К. При цій температурі проводилося витримання протягом 4 год і подальше охолодження до 500 К. При 500 К відбувалася витримка 500 год, після чого проводили їх загартування в холодній воді.

Скля у досліджуваній системі одержували у тонкостінних кварцових ампулах спеціальної конструкції. Загартування проводилося від 1270 К у 25%-й розчин NaCl (витримання при максимальній температурі становило 6 год). Для запобігання розбризкування розплаву по об'єму контейнера, а також зменшення втрат при конденсації з парової фази, застосовували максимальне зменшення розмірів ампули та збільшення температури в її верхній частині за рахунок теплоізоляції шнуровим азбестом.

Дослідження одержаних сплавів здійснювали диференційно-термічним (ДТА) та рентгенофазовим (РФА) аналізами. Запис кривих ДТА проводили на дериватографі Paulik-Paulik-Erdey. Швидкість нагрівання становила $10 \text{ K}\cdot\text{хв}^{-1}$. Для калібрування використовували Cu, Ag, NaCl, Sb, Te, Cd і

Sn. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН 4-13 із використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання.

Порошкові рентгенограми отримано на дифрактометрі ДРОН 4-13 з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Вони реєструвалися в інтервалі $10\text{--}80^\circ 2\theta$ з кроком лічильника $0,05^\circ$ та часом збору 1 с у точці. Рентгенофазовий аналіз виконано за допомогою програми Powder Cell 2.3 [6].

Склоподібний стан сплавів контролювався за допомогою рентгенофазового аналізу. На дифрактограмах склоподібних зразків піки були відсутні, але спостерігалися характерні “гало”, які свідчать про відсутність далекого порядку в структурі сплаву.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження

Переріз “ $\text{Cd}_{13,5}\text{Ga}_{27}\text{As}_4\text{S}_{60}$ ” – “ $\text{Ag}_{27}\text{Ga}_{27}\text{As}_4\text{S}_{60}$ ” (10 мол. % $2/3(\text{As}_2\text{S}_3)$)

Переріз “ $\text{Cd}_{13,5}\text{Ga}_{27}\text{As}_4\text{S}_{60}$ ” – “ $\text{Ag}_{27}\text{Ga}_{27}\text{As}_4\text{S}_{60}$ ” (рис. 1) проходить через два поля первинної кристалізації фаз AgGaS_2 та CdGa_2S_4 .

Переріз “ $\text{CdGa}_2\text{As}_2\text{S}_{40}$ ” – “ $\text{Ag}_{18}\text{CdGa}_{20}\text{S}_{40}$ ” (10 мол. % $1/2(\text{CdGa}_2\text{S}_4)$)

Переріз “ $\text{CdGa}_2\text{As}_2\text{S}_{40}$ ” – “ $\text{Ag}_{18}\text{CdGa}_{20}\text{S}_{40}$ ” (рис. 2) є подібним до попереднього і також переминає два поля первинної кристалізації фаз CdGa_2S_4 і AgGaS_2 . Вторинна кристалізація представлена полями: $L + \text{AgGaS}_2 + \text{CdGa}_2\text{S}_4$, $L + \text{CdGa}_2\text{S}_4 + \text{As}_2\text{S}_3$. Кристалізація більшості сплавів завершується потрійним нонваріантним процесом $L \leftrightarrow \text{CdGa}_2\text{S}_4 + \text{AgGaS}_2 + \text{As}_2\text{S}_3$ (505 K).

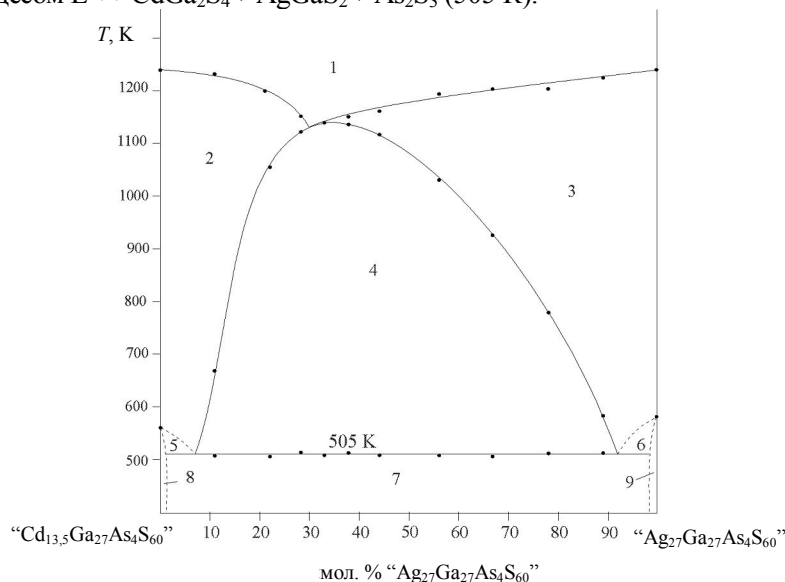


Рис 1. Фазові рівноваги на перерізі “ $\text{Cd}_{13,5}\text{Ga}_{27}\text{As}_4\text{S}_{60}$ ” – “ $\text{Ag}_{27}\text{Ga}_{27}\text{As}_4\text{S}_{60}$ ”: 1 – L; 2 – L + CdGa_2S_4 ; 3 – L + AgGaS_2 ; 4 – L + $\text{AgGaS}_2 + \text{CdGa}_2\text{S}_4$; 5 – L + $\text{CdGa}_2\text{S}_4 + \text{As}_2\text{S}_3$; 6 – L + $\text{AgGaS}_2 + \text{As}_2\text{S}_3$; 7 – $\text{CdGa}_2\text{S}_4 + \text{AgGaS}_2 + \text{As}_2\text{S}_3$; 8 – $\text{CdGa}_2\text{S}_4 + \text{As}_2\text{S}_3$; 9 – $\text{AgGaS}_2 + \text{As}_2\text{S}_3$

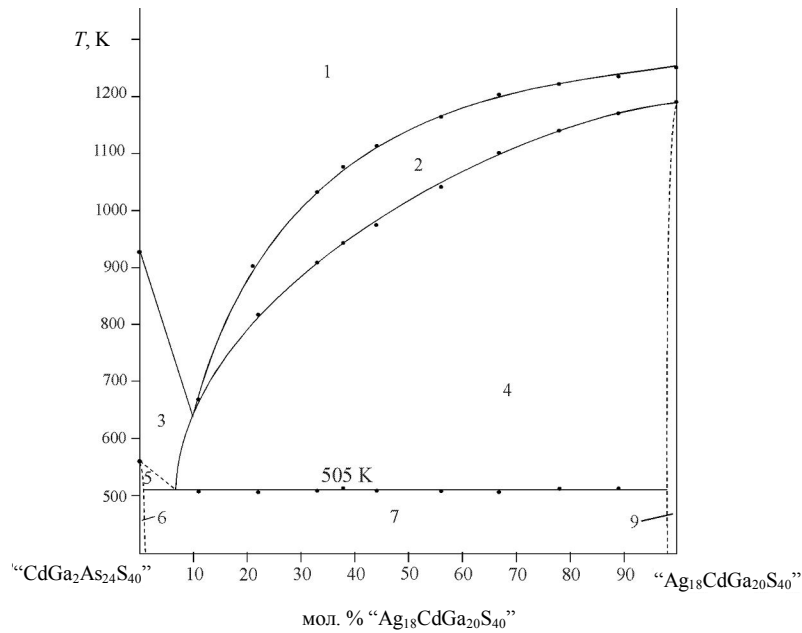


Рис. 2. Фазові рівноваги на перерізі “ $\text{CdGa}_2\text{As}_{24}\text{S}_{40}$ ” – “ $\text{Ag}_{18}\text{CdGa}_{20}\text{S}_{40}$ ”: 1 – L; 2 – L + AgGaS_2 ; 3 – L + CdGa_2S_4 ; 4 – L + AgGaS_2 + CdGa_2S_4 ; 5 – L + CdGa_2S_4 + As_2S_3 ; 6 – CdGa_2S_4 + As_2S_3 ; 7 – CdGa_2S_4 + AgGaS_2 + As_2S_3 ; 8 – AgGaS_2 + As_2S_3

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи AgGaS_2 – $1/2(\text{CdGa}_2\text{S}_4)$ – $2/3(\text{As}_2\text{S}_3)$

Проекцію поверхні ліквідусу (рис. 3) побудовано за результатами літературних відомостей по фазових діаграмах обмежуючих систем та побудованих фазових діаграм політермічних перерізів. Побудована проекція поверхні ліквідусу складається з трьох полів первинної кристалізації фаз, які належать компонентам системи. Поле первинної кристалізації As_2S_3 як найбільш низькотемпературної фази на рисунку не позначено. Координати потрійної нонваріантної точки, а також хід нонваріантних кривих в області, збагаченій As_2S_3 , встановлено теоретично.

Область склоутворення в системі AgGaS_2 – $1/2(\text{CdGa}_2\text{S}_4)$ – $2/3(\text{As}_2\text{S}_3)$

У системі AgGaS_2 – $1/2(\text{CdGa}_2\text{S}_4)$ – $2/3(\text{As}_2\text{S}_3)$ одержано стекла із максимальним вмістом AgGaS_2 33 мол. % (по стороні AgGaS_2 – $2/3(\text{As}_2\text{S}_3)$). Максимальний вміст CdGa_2S_4 в отриманих стеклах був 24 мол. % (по стороні $1/2(\text{CdGa}_2\text{S}_4)$ – $2/3(\text{As}_2\text{S}_3)$).

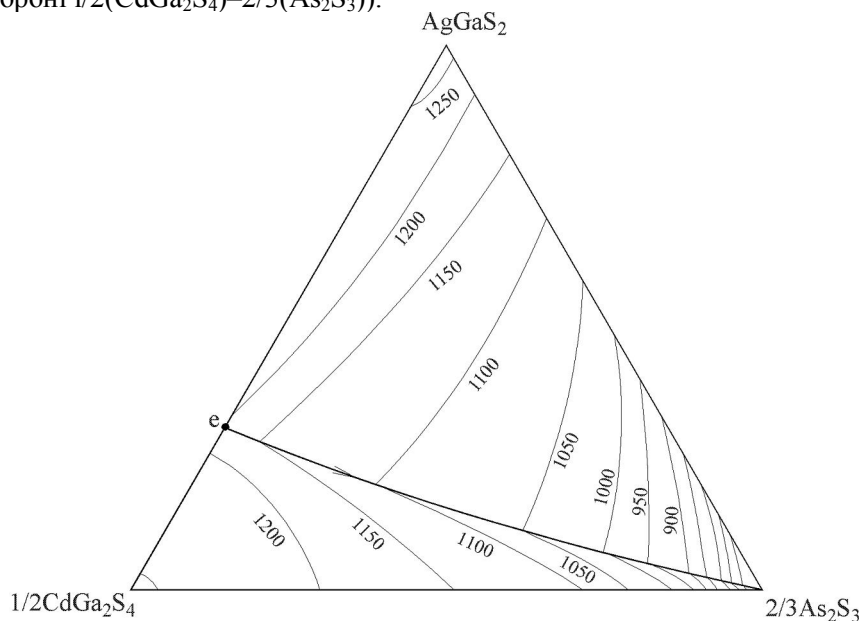


Рис. 3. Проекція поверхні ліквідусу системи AgGaS_2 – $1/2(\text{CdGa}_2\text{S}_4)$ – $2/3(\text{As}_2\text{S}_3)$

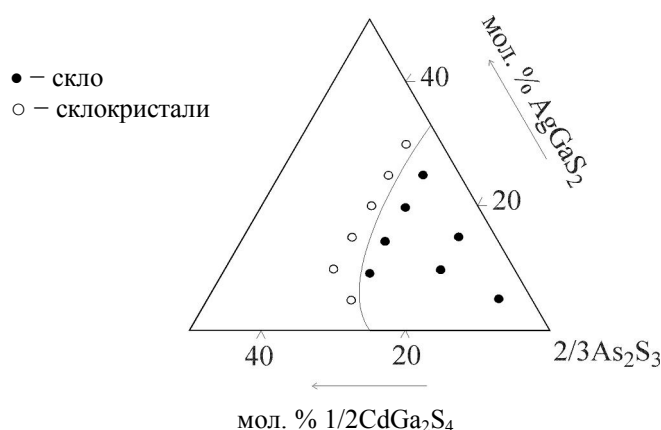


Рис. 4. Область склоутворення в системі $AgGaS_2-1/2(CdGa_2S_4)-2/3(As_2S_3)$

Висновки. Фазові рівноваги в квазіпотрійній системі досліджено методами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізу. Побудовано два політермічних перерізи та проекцію поверхні ліквідусу. Ліквідус складається з трьох полів первинної кристалізації, що належать компонентам системи. Встановлено характер та температури моно- та нонваріантних процесів і область склоутворення в досліджуваній системі.

Література

1. Sashital S. R., Gentile A. L. Liquid phase epitaxial growth of $AgGaS_2$ using halcogenide (sulphide) fluxes // J. Cryst. Growth.– 1984.– Vol. 69.– P. 379–387.
2. Gastaldi L., Simeone M. G., Viticoli S. Cation ordering and crystal structures in AGa_2X_4 compounds ($CoGa_2S_4$ $CdGa_2S_4$, $CdGa_2Se_4$, $HgGa_2Se_4$, $HgGa_2Te_4$) // Sol. State Com.– 1985.– Vol. 55, № 7.– P. 605–607.
3. Olekseyuk I. D., Gorgut G. P., Shevtchuk M. V. Phase Equilibria in the $AgGaS_2-GeS_2$ Systems // Polish J. Chem.– 2002.– Vol. 76.– P. 915–919.
4. Найдич Т. М. Система $As_2S_3-CdGa_2S_4-GeS_2$ // Молодіжний вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки.– 2006.– С. 31–34.
5. Галка В. О. Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах $A^I_2-B^{II}X-C^{III}_2X_3-B^{IV}X_2$ ($A^I - Cu, Ag, B^{II} - Zn, Cd, Hg; C^{III} - Ga, In; X - S, Se, Te$): Дис. ... канд. хім. наук.– Л., 2000.– 184 с.
6. Kraus W., Noltze G. Powder Cell – a program for structure representation and manipulation of crystal structures and calculations of the resulting X-ray powder pattern // J. Appl. Cryst. 29.– 1996.– Vol. 29.– P. 301–303.

Статтю подано до редколегії
16.09.2008 р.