

36. Structural properties of CuIn_3Se_5 and influence of growth conditions / J. L. Martin de Vidales, H. Charbonnier, R. Diaz [et al.] // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 39. – P. 336–338.
37. The phase relations in the Cu, In, Se system and the growth of the CuInSe_2 single crystals / M. L. Fearheiley // *Solar Cells.* – 1986. – Vol. 16. – P. 91–100.
38. Tseng B. H. Defect-ordered phases in a multiphase Cu–In–Se material / B. H. Tseng, C. A. Wert // *J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 65, 6. – P. 2254–2257.
39. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur / H. Hahn, G. Frank, W. Klingler [et al.] // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1953. – Bd. 271. – P. 153–170.
40. Über Hochdruckphasen des CuInSe_2 und AgInSe_2 mit dichter Zinkblendestruktur / K. J. Range, J. Engels, A. Weiss // *High Temperatures – High Pressures.* – 1977. – Vol. 9. – P. 97–102.
41. Umland W. Zur Kristallstruktur von Ho_2Se_3 / W. Umland, P. Helmut // *Z. Naturforsch. Anorg. Chem.* – 1998. – № 53. – S. 900–902.
42. Yamamoto K. X-Ray Study of the Average Structures of the Cu_2Se and $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ in the Room Temperature and the High Temperature Phases / K. Yamamoto, S. Kashida // *J. Solid State Chem.* – 1991. – Vol. 93. – P. 202–211.

Строк Оксана. Изотермический разрез системы $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{–Cu}_2\text{Se–In}_2\text{Se}_3$ при 870 К. За результатами рентгеноструктурного аналізу побудовано изотермический разрез системы $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{–Cu}_2\text{Se–In}_2\text{Se}_3$ при 870 К. В системе подтверждено существование восьми тройных соединений: HoCuSe_2 , $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$, HoCu_5Se_4 , CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ та $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$. Новых соединений в системе не обнаружено. Установлено существование семи трифазных и шести двофазных областей.

Ключевые слова: халькогениды, РЗМ, изотермический разрез, тернарное соединение.

Strok Oksana. Isothermal Section of the $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{–Cu}_2\text{Se–In}_2\text{Se}_3$ System at 870 K. The 870 K isothermal section of the $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{–Cu}_2\text{Se–In}_2\text{Se}_3$ system has been studied using x-ray powder diffraction. The existence of eight ternary compounds: HoCuSe_2 , $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{Se}_2$, HoCu_5Se_4 , CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8 , $\text{CuIn}_7\text{Se}_{11}$ та $\text{CuIn}_9\text{Se}_{14}$ has been confirmed. The existence of new compounds hasn't been established. Seven three-phase and six two-phase regions have been established.

Key words: Chalcogenides, Rare-Earth Metals, Isothermal Section, Ternary Compound.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
29.04.2013 р.

УДК 546.57:546.681:546.811

Микола Шевчук

Фазові рівноваги на перерізі $\text{AgGaSe}_2\text{–GeS}_2$

Методами фізико-хімічного аналізу досліджено діаграму стану перерізу $\text{AgGaSe}_2\text{–GeS}_2$. Установлено, що він є неквазібінарним перерізом потрійної взаємної системи $\text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$ з значною розчинністю на основі AgGaSe_2 . Визначено зміну періодів комірки твердих розчинів.

Ключові слова: період комірки, неквазібінарний переріз, твердий розчин.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз досліджень цієї проблеми. Дослідження діаграми стану перерізу $\text{AgGaSe}_2\text{–GeS}_2$ є частиною систематичних досліджень потрійної взаємної системи $\text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$. У літературі немає відомостей про діаграму стану перерізу $\text{AgGaSe}_2\text{–GeS}_2$, який є однією з діагоналей потрійної взаємної системи. Раніше проводились дослідження фазових рівноваг на перерізах $\text{AgGaSe}_2\text{–GeSe}_2$ [4], $\text{AgGaSe}_2\text{–SnSe}_2$, $\text{AgGaSe}_2\text{–SnS}_2$ [2]. З огляду на це, дослідження діаграми стану перерізу $\text{AgGaSe}_2\text{–GeS}_2$ та вивчення залежності розчинності на основі AgGaSe_2 від виду катіонів D^{IV} та аніонів халькогену актуальне. За даними [6; 7], AgGaSe_2 та GeS_2 плавляться конгруентно при 1124 і 1123 К та кристалізуються в тетрагональній і моноклінній сингонії, $I4\ 2d$; $a = 0,59920$ нм, $c = 1,08862$ нм [1] і ПГ $P2_1/c$; $a = 0,6640$ нм, $b = 1,6150$ нм $c = 1,143$ нм, $\beta = 90^\circ 34'$ [5] відповідно.

Матеріали і методи. Під час вивчення системи $\text{AgGaSe}_2\text{–GeS}_2$ виготовлено й досліджено 28 сплавів. Синтез сплавів проводили двотемпературним методом у вакуумованих кварцових контейнерах із елементарних компонентів чистотою: срібло – 99,99 ваг. %; галій – 99,9997 ваг. %; германій – 99,9999 ваг. %, сірка – 99,997 ваг. %; селен – 99,997 ваг. % із використанням вібраційного пере-

мішування. Залишковий тиск у кварцових контейнерах складав 0,1 Па. Відпалювання отриманих сплавів проводили при 720 К протягом 500 год із наступним загартовуванням у холодній воді. Максимальна температура синтезу становила 1400 К. Сплави на основі AgGaSe_2 при охолодженні збільшуються в об'ємі [3], тому для запобігання окисненню при розтріскуванні ампул використовували подвійні кварцові контейнери. При дослідженні сплавів використовували диференційний термічний, рентгенофазовий і мікроструктурний аналізи. Диференційний термічний аналіз проводили на термографі VDTA-8M3. Як репери використовували In, Sn, Zn, Al, NaCl, Ge, Ag, Cu, Fe. Як еталон застосовували вольфрам. Швидкість нагрівання та охолодження становила 10 К/хв. Температурний контроль здійснювали термпарою W-Re 0,05/W-Re 0,2. Рентгенофазовий аналіз проводили на

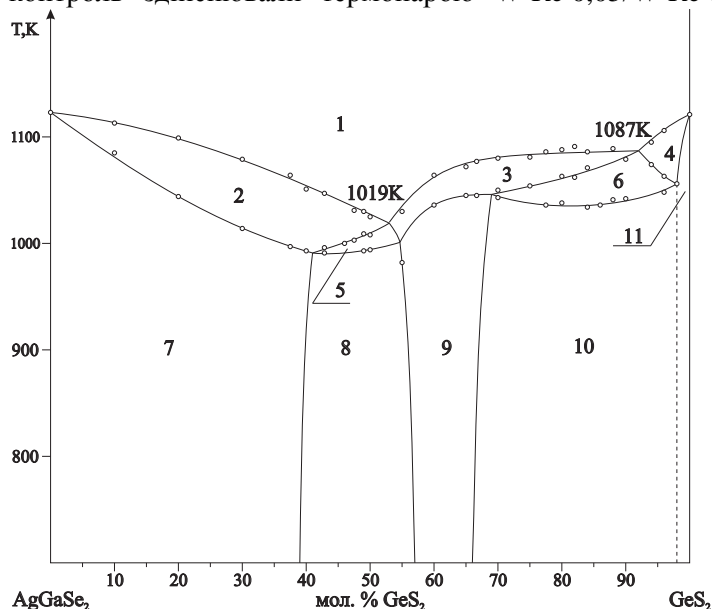


Рис. 1. Діаграма стану перерізу $\text{AgGaSe}_2\text{-GeS}_2$:
 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + γ , 4 – L + β , 5 – L + α + γ ,
 6 – L + γ + β , 7 – α , 8 – α + γ , 9 – γ , 10 – γ + β , 11 – β

ДРОН 4-13, CuK_α -випромінювання, результати РФА обробляли за допомогою методу найменших квадратів. Мікроструктурний аналіз проводили на мікротвердометрі Leica VMHT Auto.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Діаграму стану перерізу $\text{AgGaSe}_2\text{-GeS}_2$ подано на рисунку 1. Ліквідус перерізу складається із трьох ділянок, що відповідають первинній кристалізації α -, γ - та β -твердих розчинів на основі AgGaSe_2 , $\text{AgGaGe}_{(1+2X)}\text{S}_{4(1-X)}\text{Se}_{8X}$, GeS_2 відповідно. Лінії ліквідусу попарно дотикаються в точках початку моноваріантних процесів спільної кристалізації L + α + γ та L + γ + β твердих розчинів. Координати точок дотику ліній ліквідусу складають 53 мол. % GeS_2 , 1019 К, 92 мол. % GeS_2 , 1087 К. Результати диференційного термічного аналізу сплавів перерізу $\text{AgGaSe}_2\text{-GeS}_2$ подано в таблиці 1.

Таблиця 1

Результати диференційного термічного аналізу сплавів перерізу $\text{AgGaSe}_2\text{-GeS}_2$

Склад, мол. % GeS_2	Температури ендотермічних ефектів, К	Склад, мол. % GeS_2	Температури ендотермічних ефектів, К
0	1123	66,66	1045, 1077
10	1085, 1113	70	1043, 1050, 1080
20	1044, 1099	75	1054, 1081
30	1014, 1079	77,5	1036, 1086
37,5	997, 1064	80	1038, 1063, 1088
40	993, 1051	82	1062, 1083
42,85	991, 996, 1047	84	1034, 1071, 1086
46	1000	86	1036
47,5	1003, 1031	88	1041, 1089
49	993, 1009, 1030	90	1042, 1079
50	994, 1008, 1025	94	1074, 1095
55	982, 1030	96	1048, 1063, 1106
60	1036, 1064	98	1056
65	1045, 1072	100	1121

Підсолідусна частина діаграми стану складається з трьох полів α -, γ - та β -твердих розчинів, розділених між собою двома полями двофазних областей. Протяжність α -твердих розчинів на основі AgGaSe_2 становить 41 мол. % GeS_2 при 989 К і зменшується до 39 мол. % GeS_2 при 720 К; γ -твердих розчинів на основі проміжних фаз AgGaGe_4 та $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ при 1000–1030 К складає 55–69 мол. % GeS_2 і звужується до 57–66 мол. % GeS_2 при 720 К. Протяжність β -твердих розчинів в усьому температурному інтервалі їх існування становить 98–100 мол. % GeS_2 . Зміну періодів елементарних комірок

α - та γ -твердих розчинів представлено на рисунку 2. Криві зміни параметрів елементарних ґраток сплавів у двофазних областях не є горизонтальними. Тобто в різних точках концентраційного інтервалу двофазних областей присутні різні граничні α - та γ -тверді розчини, що свідчить про неквазібінарність цього перерізу.

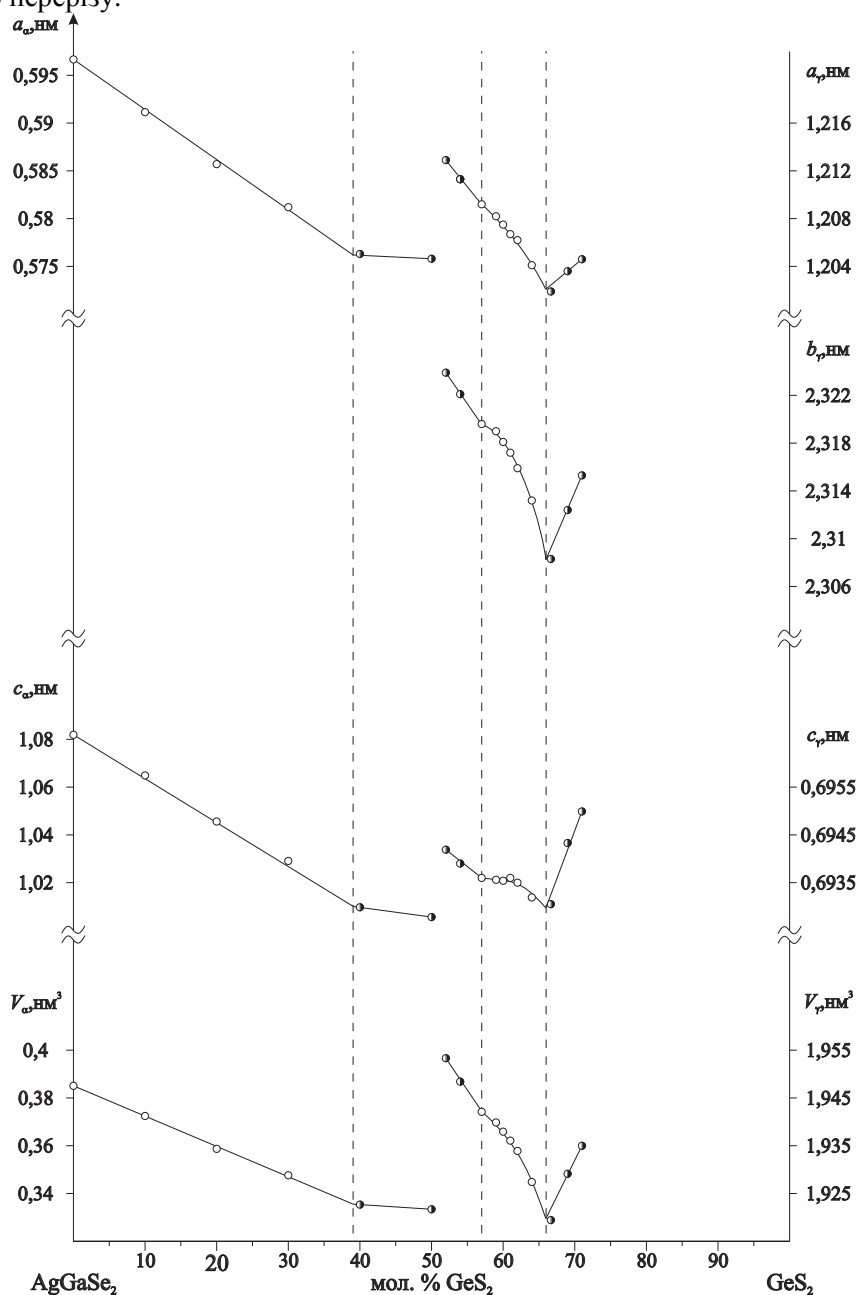


Рис. 2. Зміна періодів елементарної ґратки сплавів перерізу $\text{AgGaSe}_2\text{-GeS}_2$ при 720 К

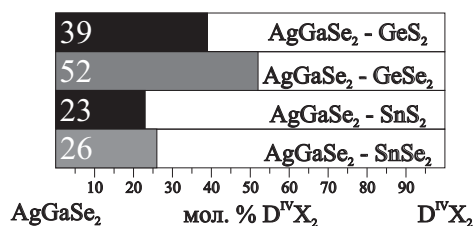


Рис. 3. Розчинність на основі AgGaSe_2 у системах $\text{AgGaSe}_2\text{-D}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ при 720 К

Протяжність α - та γ -твердих розчинів при температурі відпалу визначалася за даними РФА, β -твердого розчину – за даними МСА. Порівнюючи розчинність на основі AgGaSe_2 у системах $\text{AgGaSe}_2\text{-D}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ (рис. 3), видно, що заміна йонів халькогену більшого на йони меншого радіуса та збільшення йонних радіусів катіонів призводить до зменшення величини розчинності.

Висновки. Отже, вперше побудовано діаграму стану перерізу $\text{AgGaSe}_2\text{-GeS}_2$. Встановлено, що цей переріз неквазібінарний, на основі AgGaSe_2 існує твердий розчин значної протяж-

ності. Аналіз літературних даних указує, що зменшення розчинності на основі AgGaSe_2 відбувається при заміні йонів селену на сульфур та германію на станум, що пов'язано з розмірним фактором.

Джерела та література

1. Киш З. З. Сложные халькогениды в системах $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{III}}\text{-C}^{\text{VI}}$ / [З. З. Киш, Е. Ю. Переш, Е. Е. Семрад] ; под ред. В. Б. Лазарева. – М. : Metallurgia, 1993. – 140 с.
2. Шевчук М. В. Система $\text{AgGaSe}_2 + \text{SnS}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaS}_2 + \text{SnSe}_2$ / М. В. Шевчук, І. Д. Олексеюк // Журн. фізики і хімії твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 386–390.
3. Andreyeva O. E. Investigation of the anisotropy of the characteristic of the lattice dynamics of the $\text{AgGaS}_2\text{-AgGaSe}_2$ crystals / O. E. Andreyeva, N. S. Orlova, I. V. Bondar // Materials for Electronics. – 1999. – Vol. 3. – P. 66–70.
4. Crystal chemical properties and preparation of single crystal of $\text{AgGaSe}_2\text{-GeSe}_2$ γ -solid solution / I. D. Olekseyuk, A. V. Gulyak, L. V. Sysa // J. Alloys Comp. – 1996. – Vol. 241. – P. 187.
5. Dittmar G. Die kristallstruktur von germanium diselenid / G. Dittmar, H. Schafer // Acta Cryst. – 1976. – B. 32, № 9. – P. 2726–2728.
6. Le systeme ternaire germanium-tellure-soufre / S. Managlier Lacordaire, J. Rivet, P. Khodadad, J. Flahaut // Bull. Soc. Chim. France. – 1974. – № 11, part. 1. – P. 2451–2452.
7. Mikkelsen J. C. $\text{Ag}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ pseudobinary phase diagram / J. C. Mikkelsen // Mater. Res. Bul. – 1977. – Vol. 12, № 5. – P. 497–502.

Шевчук Николай. Фазовые равновесия на разрезе $\text{AgGaSe}_2\text{-GeSe}_2$. Методами физико-химического анализа исследована диаграмма состояния разреза $\text{AgGaSe}_2\text{-GeSe}_2$. Установлено, что она есть неквазибинарным разрезом тройной взаимной системы $\text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2 \Leftrightarrow \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$ с достаточной растворимостью на основе AgGaSe_2 . Определено смену периодов решетки твердых растворов.

Ключевые слова: период решетки, неквазибинарный разрез, твердый раствор.

Shevchuk Mykola. Phase Equilibria in the Section $\text{AgGaSe}_2\text{-GeSe}_2$. Phase diagram of the $\text{AgGaSe}_2\text{-GeSe}_2$ system was investigated by physico-chemical analysis methods. It was established that the system is a non-quasi-binary section with unlimited solid and liquid solubility. The change of the lattice parameters of the solid solutions was determined.

Key words: Lattice Parameter, Non-Quasi-Binary Section, Solid Solution.

Луцький національний технічний університет

Стаття надійшла до редколегії
28.04.2013 р.

УДК 544.344.016.2:54-165

Ірина Данилюк
Інна Іващенко
Іван Олексеюк

Політермічний переріз $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-GaInS}_3$

За результатами рентгенофазового (РФА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізів побудовано політермічний переріз $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-GaInS}_3$. При температурі 1140 К в зразках перерізу проходить неваріантний перитетичний процес $\text{L} + \delta \Leftrightarrow \alpha + \epsilon$, де δ – твердий розчин на основі In_2S_3 , α – твердий розчин на основі AgIn_5S_8 , ϵ – твердий розчин на основі GaInS_3 . Установлено межі існування твердих розчинів на основі тернарних сполук.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, політермічний переріз, тверді розчини.

Постановка наукової проблеми та її значення. Дослідження політермічного перерізу $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-GaInS}_3$ – неодмінний етап вивчення квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S-Ga}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$. Крім того, його вивчення дає змогу встановити протяжності твердих розчинів на основі вихідних тернарних сполук.

Аналіз досліджень цієї проблеми. У квазібінарній системі $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ утворюється сполука AgIn_5S_8 , яка плавиться конгруентно при 1353 К та кристалізується у структурі шпінелі (пр. гр. $\text{Fd}\bar{3}m$) з параметром елементарної комірки $a = 1,0822$ нм [3].