

## Phase equilibria in the systems $\text{CuInS}_2$ - $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ and $\text{CuGaS}_2$ - $\text{CdGa}_2\text{S}_4$

V.R. KOZER<sup>1\*</sup>, I.D. OLEKSEYUK<sup>1</sup>, O.V. PARASYUK<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of General and Inorganic Chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, Ukraine

\* Corresponding author. E-mail: kozer\_v@mail.ru

Received February 20, 2008; accepted November 10, 2008; available on-line March 19, 2009

Phase diagrams of the systems  $\text{CuGaS}_2$ - $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  and  $\text{CuInS}_2$ - $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  were constructed using results of DTA and X-ray phase analysis. These systems are of the eutectic type with coordinates of the eutectic point 68 mol.%  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , 1215 K ( $\text{CuGaS}_2$ - $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ ) and 45 mol.%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , 1275 K ( $\text{CuInS}_2$ - $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ). The solubility ranges of the boundary compounds were determined at 870 K. A mechanism for the formation of the solid solutions was proposed. It was proven that Cu atoms are replaced by Cd atoms in the position 4a in the structures of  $\text{CuGaS}_2$  and  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ .

Phase diagram / Solid solution / Crystal structure

## Фазові рівноваги у системах $\text{CuInS}_2$ - $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ та $\text{CuGaS}_2$ - $\text{CdGa}_2\text{S}_4$

В.Р. КОЗЕР<sup>1\*</sup>, І.Д. ОЛЕКСЕЮК<sup>1</sup>, О.В. ПАРАСЮК<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Кафедра загальної та неорганічної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, Україна

\* Контактна особа. E-mail: kozer\_v@mail.ru

Використовуючи результати ДТА та РФА, побудовані фазові діаграми систем  $\text{CuGaS}_2$ - $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  та  $\text{CuInS}_2$ - $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ . Системи є евтектичного типу з координатами точок евтектики: 68 мол.%  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , 1215 К ( $\text{CuGaS}_2$ - $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ ) та 45 мол.%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , 1275 К ( $\text{CuInS}_2$ - $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ); в цих системах встановлено розчинність на основі вихідних сполук при 870 К. З'ясовано механізм утворення твердих розчинів. Встановлено, що Cd заміщує Cu в кристалографічній позиції 4a для структури сполук  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ .

Фазова діаграма / Твердий розчин / Кристалічна структура

### Вступ

$\text{CdGa}_2\text{S}_4$  та  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  належать до числа потрійних напівпровідникових сполук класу  $\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_4$  де  $\text{B}^{\text{II}}$  – Zn, Cd, Hg;  $\text{C}^{\text{III}}$  – In, Ga; X – S, Se, які є перспективними матеріалами для напівпровідникової техніки.  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  і  $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  використовують у ролі нелінійнооптичних матеріалів в лазерній техніці як параметричні генератори випромінювання середнього ІЧ діапазону.  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$  використовують в якості фоточутливого матеріалу,  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  – вузькополосного оптичного

фільтру.  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  володіє структурою дефектного халькопіриту (тіогалату) ПГ  $I\bar{4}$  ( $a = 0,55445$  нм,  $c = 1,01635$  нм) [1].  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  кристалізується в структурі типу шпінелі, ПГ  $Fd\bar{3}m$  ( $a = 1,0843$  нм) [2]. Конгруентний тип плавлення властивий обидвом сполукам ( $T_{\text{пл}}(\text{CdGa}_2\text{S}_4) = 1263$  К,  $T_{\text{пл}}(\text{CdIn}_2\text{S}_4) = 1398$  К).

Сполуки  $\text{CuGaS}_2$  та  $\text{CuInS}_2$  відносяться до напівпровідникових сполук типу  $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{X}_2$ , які є ізоелектронними та структурними аналогами сполук групи II-VI. Як і більшість сполук цього класу,  $\text{CuInS}_2$  та  $\text{CuGaS}_2$  є прямозонними напівпровідниками (ПГ  $I\bar{4}2d$ ).  $\text{CuGaS}_2$  володіє

відкритим максимумом плавлення ( $T_{\text{пл}} = 1523 \text{ K}$ ), кристалізується в структурі халькопіриту, ПГ  $I\bar{4}2d$  ( $a = 0,53474 \text{ нм}$ ,  $c = 1,04742 \text{ нм}$ ) [3].  $\text{CuInS}_2$  плавиться конгруентно та володіє двома поліморфними перетвореннями.  $\alpha\text{-CuInS}_2$  ( $T_{\text{ФП}} = 1253 \text{ K}$ ) характеризується структурою халькопіриту, ПГ  $I\bar{4}2d$  ( $a = 0,552279 \text{ нм}$ ,  $c = 1,13295 \text{ нм}$ ) [3-5].  $\beta\text{-CuInS}_2$  ( $T_{\text{ФП}} = 1318 \text{ K}$ ) кристалізується в кубічній структурі, ПГ  $F\bar{4}3m$  ( $a = 0,551 \text{ нм}$ ) [3].

Дефекти кристалічної ґратки даного класу сполук відіграють велику роль в формуванні оптичних та електричних властивостей даних кристалів, і тому важливо з'ясувати вплив домішки інших елементів на їхні властивості.

### Методика експерименту

Фазові рівноваги в системі  $\text{CuInS}_2\text{-CdIn}_2\text{S}_4$  досліджувалися на 19 зразках;  $\text{CuGaS}_2\text{-CdGa}_2\text{S}_4$  – на 22 зразках з кроком 5 мол.%  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ . Компонування шихти проводили із високочистих металів та халькогену (Cu: 99,999 %; Cd: 99,9999 %; Ga: 99,999 %; In: 99,99 %; S: 99,997 %). Синтез проводили однотемпературним методом у вакуумованих кварцових контейнерах в печі шахтного типу. Попереднє зв'язування сірки здійснювали шляхом нагрівання вакуумованого кварцевого контейнера з шихтою на киснево-газовому пальнику. Максимальна температура нагріву печі становила 1473 K, витримка 5 год. Відпал здійснювали при 870 K впродовж 250 год з подальшим гартуванням у холодній воді. Рентгенодифракційні спектри одержували на приладі ДРОН 4-13 М у режимі покрового сканування із використанням  $\text{Cu K}\alpha$  випромінювання ( $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ). Розрахунок дифрактограм здійснювали із застосуванням комплексу програм CSD [6], фазовий аналіз – програми Powder Cell 2.3. Термічний аналіз проводився на дериватографі системи Paulik-Paulik-Erdey, контроль температури здійснювали платина-платинородієвою термопарою (Pt/PtRh).

### Результати та обговорення

#### Система $\text{CuGaS}_2\text{-CdGa}_2\text{S}_4$

Дослідження даного перерізу здійснювали на 22 зразках. Побудована фазова діаграма системи  $\text{CuGaS}_2\text{-CdGa}_2\text{S}_4$  представлена на Рис.1. Даний переріз є квазібінарним, V тип за Розебомом, евтектичного типу. Ліквідус перерізу складається з ліній первинної кристалізації  $\text{CuGaS}_2$  та  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ . Евтектична горизонталь проходить при температурі 1215 K, координати евтектичної точки 68 мол.%  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , 1215 K, нижче якої система перебуває в твердому стані. За результатами розрахунку дифрактограм комплексом програм

CSD встановили протяжність твердих розчинів на основі халькопіриту та тіогалату кадмію. За зміною параметрів елементарної комірки тіогалату кадмію межа твердого розчину при 870 K складає 73-100 мол.%  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  (Рис.2).

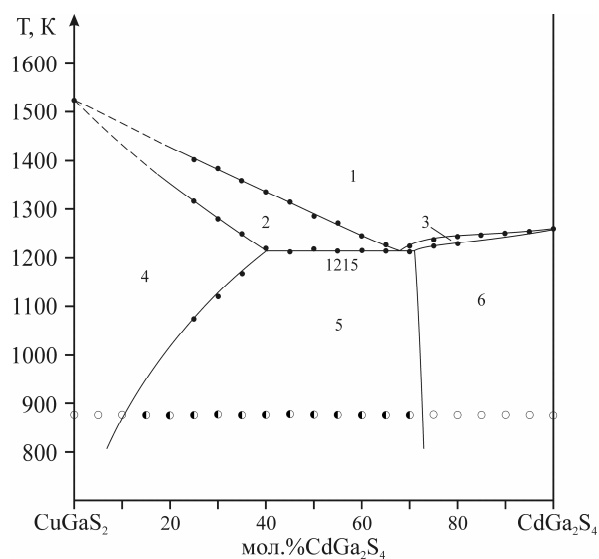


Рис. 1 Фазова діаграма системи  $\text{CuGaS}_2\text{-CdGa}_2\text{S}_4$ : 1 – L, 2 – L+ $\alpha$ , 3 – L+ $\beta$ , 4 –  $\alpha$ , 5 –  $\alpha$ + $\beta$ , 6 –  $\beta$ .

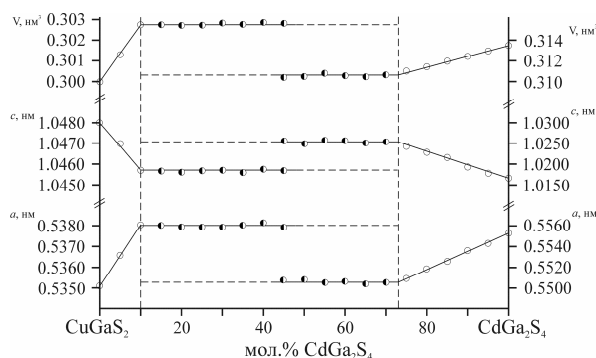


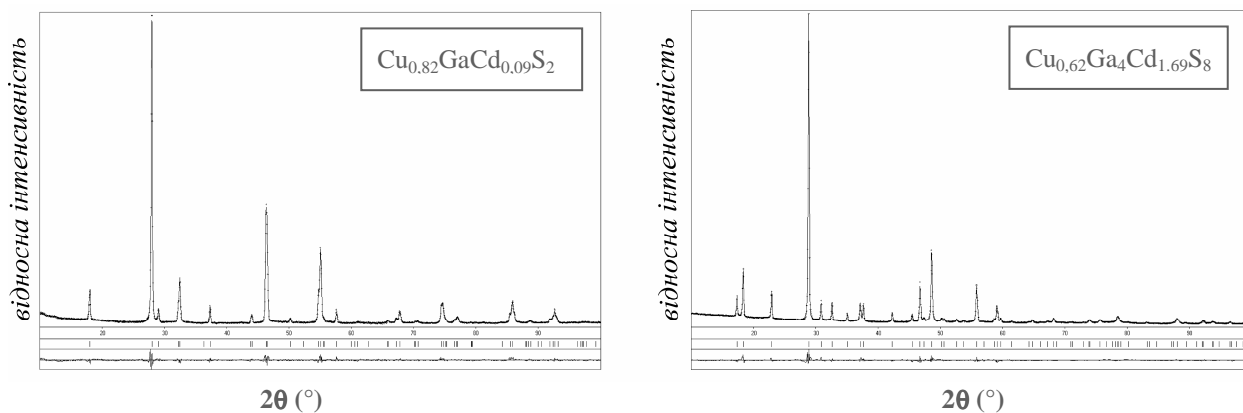
Рис. 2 Зміна параметрів елементарних комірок перерізу  $\text{CuGaS}_2\text{-CdGa}_2\text{S}_4$  при 870 K.

Протяжність твердого розчину на основі халькопіриту сягає до 10 мол.%  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  при 870 K. Для твердого розчину на основі халькопіриту запропонований наступний механізм утворення (ПГ  $I\bar{4}2d$ ): КГП 4a містить статистичну суміш атомів (Cu+Cd), 4b містить атоми (Ga) (Табл. 1). Утворення твердого розчину на основі халькопіриту буде супроводжуватися утворенням вакансій (тетраедричних пустот) у кристалографічній позиції 4a, кількість яких пропорційна кількості атомів (Cd) у даному твердому розчині.

Для твердого розчину на основі тіогалату кадмію запропонований механізм утворення твердого розчину (ПГ  $I\bar{4}$ ), при якому атоми (Cu) частково заселяють кристалографічну позицію

**Таблиця 1** Координати атомів, ізотропні параметри теплового коливання атомів та параметри елементарної комірки для твердого розчину зі структурою халькопїриту.

АТОМ	КГП	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	КЗП	$B_{130} \times 10^2, \text{Å}^2$	ПЕК, нм	<i>R</i> <sub>i</sub>	<i>R</i> <sub>p</sub>
<b>Cu<sub>0,82</sub>GaCd<sub>0,09</sub>S<sub>2</sub></b>									
M	4 <i>a</i>	0	0	0	0,82 Cu 0,09 Cd	2,31	<i>a</i> = 0,538063(9) <i>c</i> = 1,04579(3) <i>V</i> = 0,30277(2) нм <sup>3</sup>	5,65	7,32
Ga	4 <i>b</i>	0	0	1/2	1	2,20			
S	8 <i>d</i>	0,2612(10)	1/4	1/8	1	2,32			
<b>Cu<sub>0,82</sub>InCd<sub>0,09</sub>S<sub>2</sub></b>									
M	4 <i>a</i>	0	0	0	0,82 Cu 0,09 Cd	0,74	<i>a</i> = 0,55442(2) <i>c</i> = 1,11716(7) <i>V</i> = 0,34339(5) нм <sup>3</sup>	5,62	10,42
In	4 <i>b</i>	0	0	1/2	1	0,65			
S	8 <i>d</i>	0,2282(9)	1/4	1/8	1	0,64			
<b>Cu<sub>0,62</sub>Ga<sub>4</sub>Cd<sub>1,69</sub>S<sub>8</sub></b>									
M	2 <i>a</i>	0	0	0	0,84 Cd 0,16 Cu	2,05	<i>a</i> = 0,55042(3) <i>c</i> = 1,02512(4) <i>V</i> = 0,31057(5) нм <sup>3</sup>	6,11	9,90
Ga1	2 <i>b</i>	0	0	1/2	1	1,18			
Ga2	2 <i>c</i>	0	1/2	1/4	1	1,68			
Cu	2 <i>d</i>	0	1/2	3/4	0,16	1,89			
S	8 <i>g</i>	0,2455(5)	0,2087(5)	0,1340(2)	1	2,21			

**Рис. 3** Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми зразків граничних твердих розчинів перерізу CuGaS<sub>2</sub>-CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

тетраедричних пустот, які існують в даній структурі: КГП 2*a* містить статистичну суміш атомів (Cd+Cu), 2*b* та 2*c* містить атоми (Ga), 2*d* частково містить атоми (Cu). Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограма Cu<sub>0,82</sub>GaCd<sub>0,09</sub>S<sub>2</sub> та Cu<sub>0,62</sub>Ga<sub>4</sub>Cd<sub>1,69</sub>S<sub>8</sub> подана на **Рис. 3**.

#### Система CuInS<sub>2</sub>-CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

Фазова діаграма системи CuInS<sub>2</sub>-CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (**Рис. 4**) належить до евтектичного типу з обмеженою

розчинністю на основі вихідних компонентів та є квазібінарним перерізом потрібної системи Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CdS. Ліквідус перерізу складається з двох частин: лінії первинної кристалізації  $\gamma$ -твердих розчинів на основі високотемпературної модифікації CuInS<sub>2</sub> та лінії первинної кристалізації  $\delta$ -твердих розчинів на основі CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Між  $\gamma$ - та  $\delta$ -твердими розчинами існує евтектична взаємодія з координатами нонваріантної точки 45 мол.% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, 1275 К. При даній температурі протяжність  $\delta$ -твердого розчину є максимальною та складає до 78 мол.% CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. З пониженням температури протяжність  $\delta$ -твердого розчину

зменшується та складає 85 мол.%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  при 870 К. Оскільки  $\text{CuInS}_2$  має два поліморфних перетворення при 1318 К та 1253 К, фазова діаграма ускладнена евтектоїдними процесами. Координати евтектоїдних точок: 28 мол.%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , 1150 К для процесу  $\gamma \leftrightarrow \beta + \delta$  та 20 мол.%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , 1025 К для процесу  $\beta \leftrightarrow \alpha + \delta$ . Максимальна протяжність  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -твердих розчинів спостерігається при температурах 1025 К, 1150 К та 1275 К та зменшується з пониженням температури. Виходячи з результатів ДТА максимальна протяжність  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -твердих розчинів буде лежати в межах до 17, 25 та 32 мол.%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ . При температурі відпалу  $\alpha$ -твердий розчин із тетрагональною структурою має протяжність до 10 мол.%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ .

На основі рентенофазового аналізу за результатами розрахунку дифрактограм комплексом програм CSD встановили протяжність твердих розчинів на основі  $\text{CuInS}_2$  та  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ . За зміною параметрів елементарної комірки халькопіриту межа твердого розчину при 870 К для  $\text{CuInS}_2$  складає 0-10 мол.%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ , протяжність твердого розчину на основі  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  – 90-100 мол.%  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  (Рис. 5).

В межах твердого розчину халькопіриту параметри елементарної комірки зростають, а на основі шпінелі – спадають, що узгоджується з іонними радіусами міді та кадмію:  $r_{\text{Cu}^{2+}} = 0,074$  нм,  $r_{\text{Cd}^{2+}} = 0,092$  нм [7]. Механізм утворення твердого розчину на основі халькопіриту подібний як у системі  $\text{CuGaS}_2\text{-CdGa}_2\text{S}_4$ , КГП 4a містить статистичну суміш атомів (Cu+Cd), 4b містить атоми (In) (Табл. 1). Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограма  $\text{Cu}_{0,82}\text{InCd}_{0,09}\text{S}_2$  подана на Рис. 6. По характеру утворення, твердий розчин на основі шпінелі можна розглядати як гетеро валентне заміщення атомів (Cd) на атоми (Cu) в його кристалографічній позиції та часткове входження атомів (Cu) в кристалографічні позиції пустот.

### Обговорення

Прослідковуючи характер взаємодії компонентів у розглянутих системах  $\text{CuInS}_2\text{-CdIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuGaS}_2\text{-CdGa}_2\text{S}_4$  і  $\text{AgGaS}_2\text{-CdGa}_2\text{S}_4$  [8] та порівнюючи їх можна відзначити певні закономірності. Дані перерізи – евтектичного типу (V тип за Розебомом), без утворення проміжних тетрарних фаз. Для цих систем характерне утворення твердих розчинів досить значної протяжності. При заміні (Ga) на (In) у купрумвмісних системах спостерігається підвищення температури плавлення евтектики і зміщення її координат до сторони халькопіриту, що узгоджується з температурами плавлення компонентів системи. При заміні (Cu) на (Ag) спостерігається пониження температури нонваріантного евтектичного процесу (Табл. 2).

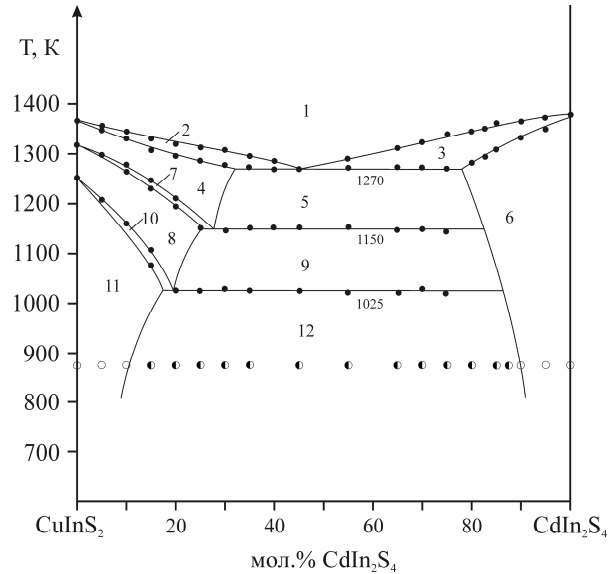


Рис. 4 Фазова діаграма системи  $\text{CuInS}_2\text{-CdIn}_2\text{S}_4$ : 1 – L, 2 – L+ $\gamma$ , 3 – L+ $\delta$ , 4 –  $\gamma$ , 5 –  $\gamma$ + $\delta$ , 6 –  $\delta$ , 7 –  $\beta$ + $\gamma$ , 8 –  $\beta$ , 9 –  $\beta$ + $\delta$ , 10 –  $\alpha$ + $\beta$ , 11 –  $\alpha$ , 12 –  $\alpha$ + $\delta$ .

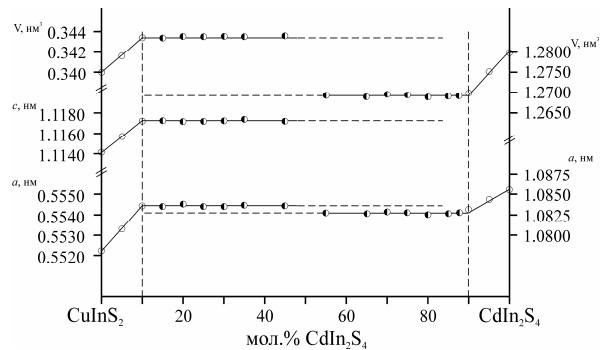


Рис. 5 Зміна параметрів елементарних комірок перерізу  $\text{CuInS}_2\text{-CdIn}_2\text{S}_4$  при 870 К.

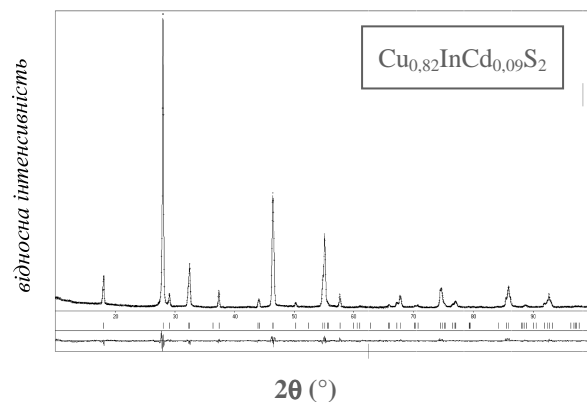


Рис. 6 Експериментальна, розрахована та різницева дифрактограма граничного твердого розчину на основі халькопіриту перерізу  $\text{CuInS}_2\text{-CdIn}_2\text{S}_4$ .

**Таблиця 2** Температура плавлення неваріантної евтектичної горизонталі систем A<sup>I</sup>C<sup>III</sup>X<sub>2</sub>-B<sup>II</sup>C<sup>III</sup>X<sub>4</sub>.

Система	Температура плавлення A <sup>I</sup> C <sup>III</sup> X <sub>2</sub> , К	Температура плавлення B <sup>II</sup> C <sup>III</sup> X <sub>4</sub> , К	Температура плавлення евтектики, К	Координата неваріантного евтектичного процесу, мол.% B <sup>II</sup> C <sup>III</sup> X <sub>4</sub>
CuGaS <sub>2</sub> -CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1520	1260	1215	68
CuInS <sub>2</sub> -CdIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1375	1385	1270	45
AgGaS <sub>2</sub> -CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1270	1260	1191	55

Протяжність твердих розчинів заміщення для купрумвмісних систем при переході Ga→In для халькопіриту не змінюється і лежить у межах 10 мол.%. Заміна (Ga) на (In) викликає досить значне зменшення протяжності твердого розчину на основі B<sup>II</sup>C<sup>III</sup>X<sub>4</sub>. При переході Cu→Ag протяжність твердого розчину на основі халькопіриту та тіогалату зменшується, що може бути пов'язане з іонними радіусами Cu<sup>+</sup> та Ag<sup>+</sup> (r<sub>Cu+</sub> = 0.074 нм, r<sub>Ag+</sub> = 0.114 нм) [7]. Механізм утворення твердих розчинів по даних перерізах носить складний характер. Для твердого розчину на основі халькопіриту механізм утворення твердого розчину полягає у гетеровалентному заміщенні атомів (Cu) на атоми (Cd) в його кристалографічній позиції. Нееквівалентне заміщення (2 атоми (Cu) заміщуються на 1 атом (Cd)) зумовлює утворення у структурі халькопіриту тетраедричних пустот на місці атомів (Cu), кількість яких завжди буде пропорційна кількості атомів (Cd) у структурі – такий твердий розчин буде катіонодефектним.

Твердий розчин на основі B<sup>II</sup>C<sup>III</sup>X<sub>4</sub> завжди буде катіононадлишковим, що зумовлено тим самим нееквівалентним заміщенням у катіонній підгратці. Механізм утворення твердого розчину полягає в гетеровалентному заміщенні (Cd) на атоми (Cu) у співвідношенні 1:1 в його кристалографічній позиції 2a. Надлишок атомів (Cu) буде міститися в кристалографічних позиціях пустот, що існують в даних структурах.

### Літературні посилання

- [1] X. Jiang, W.R.L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 035201 (8 pp).
- [2] H. Haeseler, *J. Solid State Chem.* 29 (1979) 121-123.
- [3] В.Б. Лазарев, З.З. Киш, Е.Ю. Переш, Е.Е. Семрад, Сложные халькогениды в системах A<sup>II</sup>-B<sup>III</sup>-C<sup>VI</sup> (Под ред. В.Б. Лазарева), Металлургия, Москва, 1993, 140 с.
- [4] H. Metzner, M. Brüssler, K.-D. Husemann, H.J. Lewerenz, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 11614-11623.
- [5] N. Satoh, K. Abe, K. Wakita, K. Mochizuki, *Phys. Status Solidi (c)* 3 (2006) 2630-2634.
- [6] L.G. Akselrud, Yu.N. Grun, P.Yu. Zavalii, V.K. Pecharsky, V.S. Fundamensky, *Coll. Abstr. 12 Eur. Crystallogr. Meet.*, Moscow, 1989, Vol. 3, p. 155.
- [7] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1995, 1838 p.
- [8] В.О. Галка, *Автореф. дис. ... канд. хім. наук: Фазові рівноваги в квазіпотрійних системах A<sup>I</sup><sub>2</sub>X-B<sup>II</sup>X-C<sup>III</sup>X<sub>3</sub> (A<sup>I</sup> – Cu, Ag; B<sup>II</sup> – Zn, Cd, Hg; C<sup>III</sup> – Ga, In; X – S, Se, Te)*, Львів, 2001, 19 с.