

УДК 544.344.3(546.561+546.681+546.682+661.225.1)

Олексеюк І.Д., д.х.н., проф.; Тищенко П.В., асп.; Іващенко І.А., к.х.н., доц.;
Данилюк І.В., к.х.н., ст. викл.; Галян В.В., к.фіз.-мат.н., доц.

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ
Cu₂S – Ga₂S₃ – In₂S₃ ТА НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА
ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ В МОНОКРИСТАЛАХ (Ga₅₅In₄₅)₂S₃₀₀ та
(Ga_{54,59}In_{44,66}Er_{0,75})₂S₃₀₀**

*Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
43025 м. Луцьк, просп. Волі, 13;
e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com*

Прогрес сучасних напівпровідникових технологій залежить від відкриття нових і вдосконалення відомих функціональних матеріалів. Це реалізується шляхом вивчення квазіпотрійних систем, встановлення меж твердих розчинів на основі відомих бінарних і тернарних сполук, пошуку нових тетрарних фаз. Квазіпотрійна система Cu₂S – Ga₂S₃ – In₂S₃ обрана для дослідження, оскільки на її бічних сторонах Cu₂S – Ga₂S₃ і Cu₂S – In₂S₃ утворюються напівпровідникові сполуки, які володіють цінними фізичними властивостями і використовуються в конструкції сонячних елементів і нелінійних оптичних пристроїв [1]. Крім того, в системі Ga₂S₃ – In₂S₃ утворюються потрійні шаруваті сполуки [2, 3]. Досліджуючи квазіпотрійну систему Cu₂S – Ga₂S₃ – In₂S₃, будуть встановлені області існування твердих розчинів на основі бінарних і тернарних фаз, знайдені склади нових тетрарних фаз. Особлива увага буде зосереджена на області CuGaS₂-CuIn₅S₈-In₂S₃-Ga₂S₃, оскільки саме тут очікуємо утворення тетрарної фази та проходження більшості тетрарних нонваріантних процесів.

Квазібінарна система Cu₂S – Ga₂S₃

Система Cu₂S – Ga₂S₃ досліджена методами диференційно-термічного і рентгенофазового аналізу [4]. Бінарні сполуки Cu₂S і Ga₂S₃ плавляться конгруентно при 1398 К і 1370 К, відповідно. В системі відбуваються нонваріантні процеси: при 1360 К – евтектичний $L \leftrightarrow \alpha + \beta$, при 1423 К – перитектичний $L + \beta \leftrightarrow \varepsilon$, при 1373 К – твердофазний процес утворення CuGa₅S₈ ($\varepsilon + \beta \leftrightarrow \gamma$), при 1250 К – евтектоїдний процес

$\varepsilon \leftrightarrow \delta + \gamma$ (де α – тверді розчини на основі 2-ВТМ Cu₂S, β – тверді розчини на основі CuGaS₂, ε – тверді розчини на основі 2-ВТМ Ga₂S₃, γ – тверді розчини на основі CuGa₅S₈, δ – тверді розчини на основі 1-ВТМ Ga₂S₃). В системі утворюються дві тернарні сполуки: CuGaS₂, яка плавиться конгруентно при температурі 1513 К, CuGa₅S₈ утворюється в підсолідусній області при 1373 К. Кристалографічні дані для бінарних і тернарних сполук наведені в табл. 1.

Квазібінарна система Cu₂S – In₂S₃

Система Cu₂S – In₂S₃ досліджена в роботі [11]. Бінарні сполуки Cu₂S і In₂S₃ плавляться конгруентно при 1398 К і 1363 К, відповідно. В системі утворюються дві тернарні сполуки: CuInS₂ і CuIn₅S₈, які плавляться конгруентно при 1363 К і 1358 К, відповідно. Сполука CuInS₂ існує в трьох модифікаціях: халькопїриту від кімнатної температури до 1253 К, цинкової обманки (1253 – 1318 К) та з невідомою структурою, яка існує в інтервалі 1318 – 1363 К. В системі Cu₂S – In₂S₃ проходять два нонваріантні евтектичні процеси $L \leftrightarrow \alpha + \theta$ (1263 К), $L \leftrightarrow \theta + \iota$ (1338 К); один нонваріантний перитектичний процес $L + \psi \leftrightarrow \iota$ (1358 К); чотири нонваріантні евтектоїдні процеси $\theta \leftrightarrow \alpha + \eta$ (1253 К), $\eta \leftrightarrow \alpha + \beta$ (1203 К), $\theta \leftrightarrow \eta + \iota$ (1199 К), $\eta \leftrightarrow \beta + \iota$ (1153 К) (де α – тверді розчини на основі 2-ВТМ Cu₂S, θ – тверді розчини на основі 2-ВТМ CuInS₂, ι – тверді розчини на основі 2-ВТМ CuIn₅S₈, ψ – тверді розчини на основі 2-ВТМ In₂S₃, η – тверді розчини на основі 1-ВТМ CuInS₂, β – тверді розчини на основі НТМ CuInS₂). Кристалографічні дані

для бінарних і тернарних сполук наведені в табл. 1.

Квазібінарна система $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$

Система $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ досліджена методами диференційно-термічного і рентгенофазового аналізу [14]. В системі існують дві тернарні сполуки: GaInS_3 і $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{1.3}\text{S}_3$. Сполука GaInS_3 кристалізується в гексагональній сингонії, пр.гр. $R\bar{6}_1$, параметри елементарної комірки $a = 0,6655(4)$ нм, $c = 1,7950(3)$ нм. Область гомогенності при 820 К становить 44-57 мол.% In_2S_3 . Сполука $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{1.3}\text{S}_3$ утворюється за твердофазною реакцією: $\psi + \lambda \leftrightarrow \mu$ (1050 К) (де ψ – тверді розчини на основі 2-ВТМ In_2S_3 , λ – тверді розчини на основі GaInS_3 , μ – тверді розчини на основі $\text{Ga}_{0.7}\text{In}_{1.3}\text{S}_3$) та кристалізується в орторомбічній сингонії, пр. гр. $\text{Cmc}2_1$, параметри елементарної комірки $a = 0,3812(3)$ нм, $b = 1,9061(2)$ нм, $c = 0,6194(2)$ нм. Область гомогенності цієї сполуки при 820 К становить 62-68 мол.% In_2S_3 . При температурі відпалу (820 К) на основі 1-ВТМ In_2S_3 утворюються ν -тверді розчини протяжність яких становить 11 мол.% Ga_2S_3 . Розчинність на основі δ -твердих розчинів 1-ВТМ Ga_2S_3 при температурі відпалу становить 17 мол.% In_2S_3 . Крім того, в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ відбувається нонваріантний метатектичний процес $\varepsilon \leftrightarrow \delta + L_m$ при 1180 К, де ε -тверді розчини на основі 2-ВТМ Ga_2S_3 , δ -тверді розчини на основі 1-ВТМ Ga_2S_3 . При 1165 К відбувається евтектичний процес $L_e \leftrightarrow \delta + \lambda$, де λ -твердий розчин на основі сполуки GaInS_3 , яка утворюється за перитектичною реакцією: $L_p + \psi \leftrightarrow \lambda$ при 1190 К. Кристалографічні дані для бінарних і тернарних сполук наведені в таблиці 1. За дослідженнями [14] $T_{\text{пл.}} \text{Ga}_2\text{S}_3$ становить 1390 К і $T_{\text{пл.}} \delta \leftrightarrow \varepsilon$ 1293 К, що відрізняється від даних [6, 7] табл. 1, але саме результатами [14] ми скористалися для побудови політермічних перерізів і проекції поверхні ліквідусу системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ в даній роботі.

Система $\text{CuInS}_2 - \text{CuGaS}_2$

Система $\text{CuInS}_2 - \text{CuGaS}_2$ досліджена в роботі [16] (рис. 1). Вона ускладнена двома перитектичними процесами $L + \eta \leftrightarrow \theta$ і $L + \beta \leftrightarrow \eta$ (де η – тверді розчини на основі

1-ВТМ CuInS_2 , θ – тверді розчини на основі 2-ВТМ CuInS_2 , β – тверді розчини зі структурою халькопіриту і є НРТР з формулою $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$, $0 \leq x \leq 1$, при $T \leq 1248$ К, координати нонваріантних перитектичних точок 45 мол.% CuGaS_2 при 1426 К і 68 мол.% CuGaS_2 при 1451 К, що пов'язано з існуванням двох поліморфних модифікацій CuInS_2 при 1247 К і 1313 К. Тому в підсолідусній області крім НРТР існують дві області обмежених твердих розчинів η і θ в інтервалах 0-56 мол.% CuGaS_2 , 1313 – 1426 К і 0-80 мол.% CuGaS_2 , 1247 – 1451 К. Кристалографічні дані для сполук наведені в табл. 1.

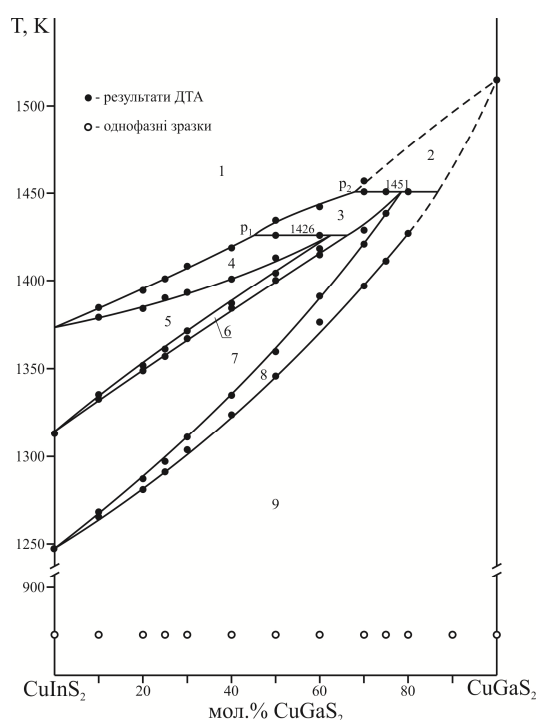


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{CuInS}_2 - \text{CuGaS}_2$: 1 – L, 2 – L + β , 3 – L + η , 4 – L + θ , 5 – θ , 6 – θ + η , 7 – η , 8 – η + β , 9 – β (де β – тверді розчини зі структурою халькопіриту і є НРТР з формулою $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$, $0 \leq x \leq 1$, при $T \leq 1248$ К, θ – тверді розчини на основі 2-ВТМ CuInS_2 , η – тверді розчини на основі 1-ВТМ CuInS_2) [16].

Система $\text{CuIn}_5\text{S}_8 - \text{CuGa}_5\text{S}_8$

Система $\text{CuGa}_5\text{S}_8 - \text{CuIn}_5\text{S}_8$ досліджена методом рентгенофазового аналізу [15]. В ній виявлена тетрарна фаза $\text{CuGa}_x\text{In}_{5-x}\text{S}_8$ ($1 < x < 2$), яка кристалізується в гексагональній сингонії, параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0,3854$ нм, $c = 3,1045$ нм при $x=1$ до $a = 0,3803$ нм, $c = 3,0734$ нм при $x=2$. Кристалографічні дані наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики поліморфних модифікацій бінарних та тернарних сполук квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ та твердих розчинів на їх основі

Сполука	Інт. існ., К	Пр. гр.	Параметри комірки, нм
1	2	3	4
$\pi\text{-Cu}_2\text{S}$ (НТМ)	293–380	$P2_1/c$	$a=1,5246(4)$, $b=1,1884(2)$, $c=1,3494(3)$, $\beta=116,35(1)^\circ$ [5]
$\sigma\text{-Cu}_2\text{S}$ (1-ВТМ)	380–708	$P6_3/m$ mc	$a=0,4005(4)$, $c=0,6806$ [5]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ (2-ВТМ)	708–1398	куб. синг.	$a=0,5725$ [5]
$\sigma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (НТМ)	293–803	F-43m	$a=0,517$ [6]
$\delta\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (1-ВТМ)	803–1270	Cc	$a=1,1107(2)$, $b=0,6395(1)$, $c=0,7021(1)$, $\beta=121,17(3)^\circ$ [6]
$\varepsilon\text{-Ga}_2\text{S}_3$ (2-ВТМ)	1270–1370	$P6_3mc$	$a=0,3682(1)$, $b=0,6031(1)$ [7]
$\kappa\text{-In}_2\text{S}_3$ (НТМ)	293–692	$I4_1/amd$	$a=0,76231(4)$, $c=3,2358(3)$ [8]
$\nu\text{-In}_2\text{S}_3$ (1-ВТМ)	692–1030	Fd-3m	$a=0,108312$ [8]
$\psi\text{-In}_2\text{S}_3$ (2-ВТМ)	1030–1363	P-3m1	$a=0,38656(2)$, $c=0,91569(5)$ [8]
CuGaS_2 (β)*	293–1513	I-42d	$a=0,5362$, $c=1,0495$ [9]
$\beta\text{-CuInS}_2$ (НТМ)	293–1253	I-42d	$a=0,588$, $c=1,120$ [10]
$\eta\text{-CuInS}_2$ (1-ВТМ)	1253–1318	куб. синг.	---[11]
$\theta\text{-CuInS}_2$ (2-ВТМ)	1318–1363	–	--- [11]
CuIn_5S_8 (ι)	293–1358	F-43m	$a=1,06858(3)$ [12]
CuGa_5S_8 (γ)	293–1373	I-42m	$a=0,5229(8)$, $c=1,0457(1)$ [13]
GaInS_3 (λ)	293–1190	$P6_1$	$a=0,6655(4)$, $c=1,7950(3)$ [14]
$\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$ (μ)	293–1050	$Cmc2_1$	$a=0,3812(3)$, $b=1,9061(2)$, $c=0,6194(2)$ [14]

Продовження таблиці 1

1	2	3	4
$\text{CuGa}_x\text{In}_{5-x}\text{S}_8$ ($1 < x < 2$) (ϕ)	–	гекс. синг.	$a=0,3854$, $c=3,1045(x=1)$ $a=0,3803$, $c=3,0734$ $nm(x=2)$ [15]

де β – тверді розчини на основі CuGaS_2 , ι – тверді розчини на основі CuIn_5S_8 , γ – тверді розчини на основі CuGa_5S_8 , λ – тверді розчини на основі GaInS_3 , μ – тверді розчини на основі $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$, ϕ – тетрарна фаза $\text{CuGa}_x\text{In}_{5-x}\text{S}_8$ ($1 < x < 2$);

* оскільки CuGaS_2 і НТМ CuInS_2 є ізоструктурними, тому тверді розчини на їх основі ми позначили літерою β і НРТР між ними позначаємо теж β .

Експериментальна частина

Зразки синтезували сплавлянням розрахованих і зважених простих речовин $\text{Cu} - 99.99 \text{ wt. } \%$, $\text{Ga} - 99.999 \text{ wt. } \%$, $\text{In} - 99.999 \text{ wt. } \%$, $\text{S} - 99.9997 \text{ wt. } \%$ у вакуумованих до залишкового тиску $0,1 \text{ Pa}$ і запаєних ампулах. Сірка була додатково очищена методом дворазової вакуумної перегонки. Синтез проводили в печі шахтного типу з системою регулювання і підтримки температури з точністю $\pm 5 \text{ K}$. Ампули нагрівали до максимальної температури 1420 K зі швидкістю 10 K/год . При максимальній температурі зразки витримувалися 4 год. Гомогенізаційний відпал проводився при температурі 820 K протягом 300 годин. Після відпалу ампули зі зразками загартовували у $20 \text{ } \%$ -ому водному розчині NaCl .

Отримані зразки досліджували методами рентгенофазового (РФА) та диференційно-термічного аналізів (ДТА). Дифрактограми зразків отримані з допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-4-13 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція в точці – 2 с). Рентгенофазовий аналіз проводився за допомогою пакету програм PowderCell-2, PDWin-2. ДТА проводили з використанням Pt/Pt-Rh термопари на установці, що складається з печі «Термодент» і двохкоординатного самописця НЗ07-1 ХУ.

Результати дослідження та їх обговорення

Квазіпотрійна система $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$

Як видно з огляду літературних даних, бінарні сполуки Cu_2S , Ga_2S_3 , In_2S_3 плавляться конгруентно і можуть виступати компонентами квазіпотрійної системи.

Політермічний переріз $\text{CuGaS}_2 - \text{CuIn}_5\text{S}_8$

Ліквідус перерізу (рис. 1) складається з кривих ab – первинної кристалізації β -твердих розчинів на основі CuGaS_2 , bc – первинної кристалізації ι -твердих розчинів на основі CuIn_5S_8 .

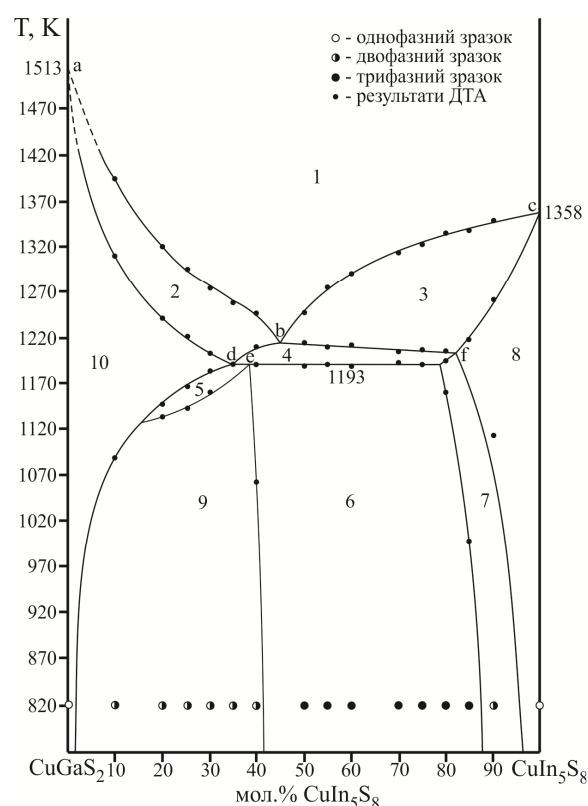


Рис. 2. Політермічний переріз $\text{CuGaS}_2 - \text{CuIn}_5\text{S}_8$: 1 – L, 2 – L + β , 3 – L + ι , 4 – L + β + ι , 5 – L + β + ϕ , 6 – β + ϕ + ι , 7 – ϕ + ι , 8 – ι , 9 – β + ϕ , 10 – β (де β – тверді розчини на основі CuGaS_2 , ι – тверді розчини на основі CuIn_5S_8 , ϕ – тетраарха фаза $\text{CuGa}_x\text{In}_{5-x}\text{S}_8$, $1,4 \leq x \leq 2,05$ при 820 K за результатами даного дослідження (див. рис. 8).

При 1193 K знаходиться площина неваріантного перитектичного процесу $L_{U5} + \iota \leftrightarrow \phi + \beta$. В ділянці de цей процес закінчується зникненням ι -твердих розчинів і при пониженні температури в зразках проходить моноваріантний евтектичний процес $L \leftrightarrow \phi + \beta$. В ділянці ef перитектичний

процес проходить із зникненням рідини, тому нижче 1193 K сплави трьохфазні: $\iota + \phi + \beta$, де ϕ – тетраарна фаза $\text{CuGa}_x\text{In}_{5-x}\text{S}_8$, $1,4 \leq x \leq 2,05$. В точці e перитектичний процес $L + \iota \leftrightarrow \beta + \phi$ завершується зі зникненням рідини та ι -твердих розчинів, тому нижче сплави двохфазні: $\beta + \phi$.

Сполука CuGaS_2 проіндексована в структурі халькопіриту, пр.гр. I-42d, з параметрами тетрагональної решітки $a = 0,53512(1)$ нм, $c = 1,0484(2)$ нм, CuIn_5S_8 проіндексована в кубічній сингонії, пр.гр. F-43m, з параметром комірки $a = 1,0686(1)$ нм. При 820 K фазовий склад зразків слідуючий: на основі CuGaS_2 і CuIn_5S_8 існують незначні граничні тверді розчини при зміні параметрів елементарних комірок до $a=0,54526(1)$ нм, $c=1,0587(1)$ нм для складу 90 мол.% $\text{CuGaS}_2 - 10$ мол.% CuIn_5S_8 та $a=1,0583(2)$ нм для складу 10 мол.% $\text{CuGaS}_2 - 90$ мол.% CuIn_5S_8 . Через високу температуру плавлення CuGaS_2 цей сплав не розплавився, тому частина кривої ліквідуса подана пунктирною лінією (рис. 2).

Політермічний переріз $\text{CuInS}_2 - \text{CuGaS}_2$

Переріз $\text{CuInS}_2 - \text{CuGaS}_2$ досліджений нами лише методом рентгенофазового аналізу при 820 K. Підтверджена наявність НРТР зі структурою халькопіриту, пр. гр. I-42d при 820 K. Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0,53512(1)$ нм, $c = 1,0484(2)$ нм для CuGaS_2 до $a = 0,55273(2)$ нм, $c = 1,1149(3)$ нм для CuInS_2 . Для побудови проекції поверхні ліквідусу використовували дані з роботи [16] (рис. 1).

Політермічний переріз $\text{CuGaS}_8 - \text{CuIn}_5\text{S}_8$

За результатами ДТА та РФА побудований політермічний переріз $\text{CuGaS}_8 - \text{CuIn}_5\text{S}_8$ (рис. 3). Ліквідус його складається з кривих: ab – первинної кристалізації ϵ -твердих розчинів на основі ВТМ Ga_2S_3 , bc – первинної кристалізації δ -твердих розчинів на основі 1-ВТМ Ga_2S_3 , cd – первинної кристалізації λ -твердих розчинів GaInS_3 , dp_3 – первинної кристалізації ϕ -тетраарної фази та p_3h – первинної кристалізації ι -твердих розчинів на основі CuIn_5S_8 . Пряма p_3e при 1213 K відповідає неваріантному перитектичному процесу, за яким утворюється фаза ϕ : $L_{p_3} + \iota \leftrightarrow \phi$ (1213 K). Даний переріз також перетинає площину неваріантної рівноваги:

$L_{U2} + \varepsilon \leftrightarrow \delta + \beta$ (1153 K). Трьохфазна область $L + \delta + \beta$ (поле 17) сходиться до площини наступного нонваріантного процесу $L_{U3} + \delta \leftrightarrow \lambda + \beta$ (1123 K). Трьохфазна область $L + \lambda + \beta$ (поле 19), яка утворюється після проходження нонваріантного процесу при 1123 K, спускається до ще однієї площини евтектичного нонваріантного процесу $L_{E1} \leftrightarrow \varphi + \beta + \lambda$ (1083 K). Нижче цієї площини взірці трифазні $\beta + \varphi + \lambda$. Існує ще одна площина при 1138 K, існування якої обумовлене твердофазним характером утворення $CuGa_5S_8$ в системі $Cu_2S-Ga_2S_3$: $\beta + \varepsilon \leftrightarrow \gamma$. На даній площині проходить процес перитектоїдної взаємодії $\beta + \varepsilon \leftrightarrow \gamma + \delta$.

На площині при 1123 K $L_{U3} + \delta \leftrightarrow \lambda + \beta$ в точці *n* процес завершується зникненням *L* і кристалів δ , тому нижче зразки двофазні, λ і β , (поле 24) аж до температури відпалу, що підтверджено РФА. Лівіше від точки *n* процес при 1123 K завершується зникненням *L* і трьохфазна область $\delta + \lambda + \beta$ спускається до площини ще одного твердофазного перитектоїдного перетворення $\beta + \delta \leftrightarrow \gamma + \lambda$ при 1093 K. До цієї ж площини сходиться трьохфазний об'єм (поле 16), утворений після завершення реакції $\beta + \varepsilon \leftrightarrow \delta + \gamma$ при 1138 K, коли вона супроводжується зникненням кристалів ε -твердих розчинів. Реакція при 1093 K в частині зразків завершується зникненням і β -твердих розчинів і δ -твердих розчинів і нижче 1093 K до температури відпалу вони двофазні $\gamma + \lambda$ (поле 29). Правіше від цих зразків знаходиться трьохфазна область утворена за рахунок проходження процесу при 1093 K зі зникненням кристалів δ -твердих розчинів (поле 23), що підтверджено результатами РФА.

Нами підтвержене існування тетрарної фази $CuGa_xIn_{5-x}S_8$, протяжність якої $1,4 \leq x \leq 2,05$ при 820 K дещо відрізняється від результатів роботи [15]. Ми також проіндексували її в гексагональній сингонії, параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0,38372(3)$ нм, $c = 3,0926(1)$ нм для зразка складу $CuGa_{1,5}In_{3,5}S_8$ до $a = 0,37964(2)$ нм, $c = 3,0729(4)$ нм для складу $CuGa_2In_3S_8$. Сполука $CuGa_5S_8$ проіндексована в тетрагональній сингонії (пр.гр. I-42m) з параметрами комірки $a=0,52282(9)$ нм, $c=1,0456(7)$ нм.

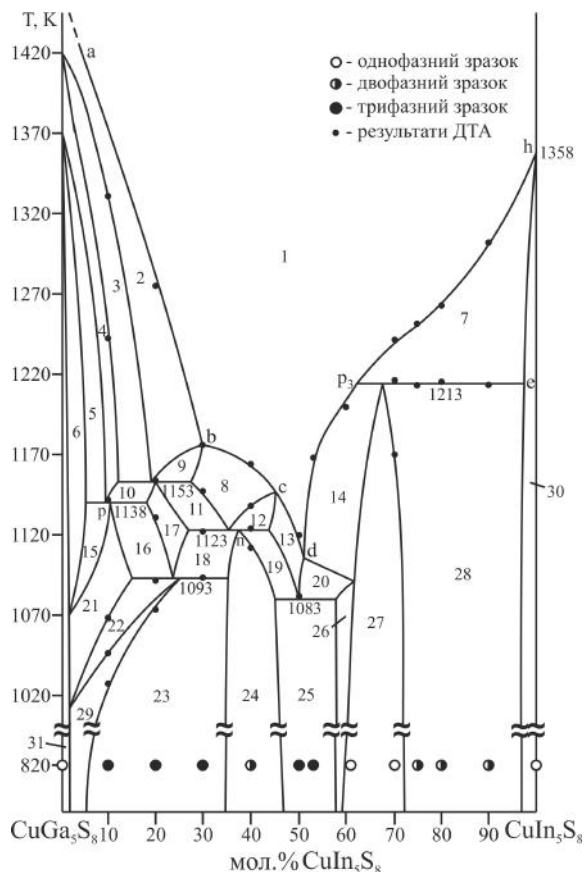


Рис. 3. Політермічний переріз $CuGa_5S_8 - CuIn_5S_8$: 1 – *L*, 2 – $L + \varepsilon$, 3 – $L + \varepsilon + \beta$, 4 – $\varepsilon + \beta$, 5 – $\varepsilon + \beta + \gamma$, 6 – $\gamma + \varepsilon$, 7 – $L + \iota$, 8 – $L + \delta$, 9 – $L + \varepsilon + \delta$, 10 – $\beta + \varepsilon + \delta$, 11 – $L + \delta + \beta$, 12 – $L + \delta + \lambda$, 13 – $L + \lambda$, 14 – $L + \varphi$, 15 – $\gamma + \varepsilon + \delta$, 16 – $\gamma + \beta + \delta$, 17 – $\delta + \beta$, 18 – $\delta + \beta + \lambda$, 19 – $L + \lambda + \beta$, 20 – $L + \lambda + \varphi$, 21 – $\gamma + \delta$, 22 – $\gamma + \delta + \lambda$, 23 – $\beta + \gamma + \lambda$, 24 – $\beta + \lambda$, 25 – $\varphi + \lambda + \beta$, 26 – $\varphi + \lambda$, 27 – φ , 28 – $\varphi + \iota$, 29 – $\gamma + \lambda$, 30 – ι , 31 – γ (де ε – тверді розчини на основі 2-ВТМ Ga_2S_3 , β – тверді розчини на основі $CuGa_2$, γ – тверді розчини на основі $CuGa_5S_8$, ι – тверді розчини на основі $CuIn_5S_8$, δ – тверді розчини на основі 1-ВТМ Ga_2S_3 , λ – тверді розчини на основі $GaIn_3S_8$, φ – тетрарна фаза $CuGa_xIn_{5-x}S_8$, $1,4 \leq x \leq 2,05$ при 820 K за результатами даної роботи).

Політермічний переріз $CuGaS_2 - GaInS_3$

За результатами ДТА та РФА побудований політермічний переріз $CuGaS_2 - GaInS_3$ (рис. 4). Ліквідус перерізу складається з кривих *ab* – первинної кристалізації β -твердих розчинів на основі $CuGaS_2$, *bc* – первинної кристалізації δ -твердих розчинів на основі 1-ВТМ- Ga_2S_3 , *cd* – первинної кристалізації λ -твердих розчинів, *de* – первинної кристалізації ψ -твердих розчинів на основі 2-ВТМ- In_2S_3 . Переріз перетинає площину нонваріантного перитектичного

процесу $L_{U3} + \delta \leftrightarrow \lambda + \beta$ при 1123 К. В усіх зрізях перерізу, де він проходить, зникає і рідина, і кристали δ -твердих розчинів, тому нижче горизонталі при 1123 К зрізці двофазні $\beta + \lambda$. До площини нонваріантного процесу сходяться об'єми моноваріантних евтектичних процесів $L \leftrightarrow \beta + \delta$ і $L \leftrightarrow \delta + \lambda$. До точки *d* на ліквідусі сходиться об'єм перитектичного процесу $L + \psi + \lambda$ який при 1190 К проходить в системі $Ga_2S_3 - In_2S_3$.

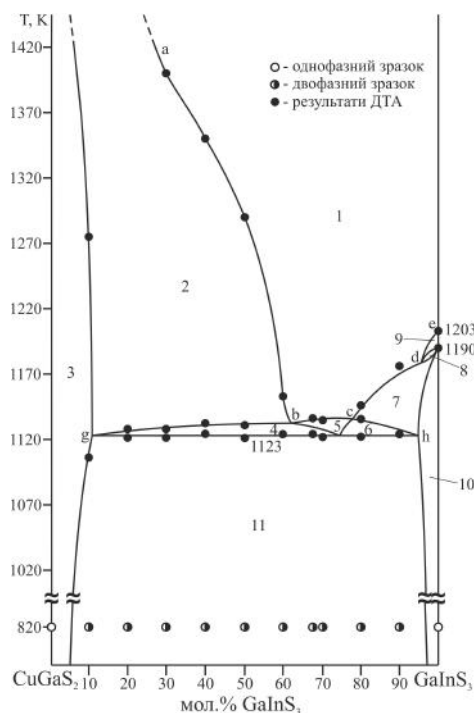


Рис. 4. Політермічний переріз $CuGaS_2 - GaInS_3$: 1 – L, 2 – L + β , 3 – β , 4 – L + $\beta + \delta$, 5 – L + δ , 6 – L + $\lambda + \delta$, 7 – L + λ , 8 – L + $\psi + \lambda$, 9 – L + ψ , 10 – λ , 11 – $\beta + \lambda$ (де β – тверді розчини на основі $CuGaS_2$, δ – тверді розчини на основі 1-ВТМ Ga_2S_3 , λ – тверді розчини на основі $GaInS_3$, ψ – тверді розчини на основі ВТМ In_2S_3).

Частини кривої ліквідуса і солідуса подані пунктиром, так як зразки вище 1423 К не нагрівалися. Зразки перерізу $CuGaS_2 - GaInS_3$ також досліджені методами рентгенофазового аналізу. Сполука $GaInS_3$ проіндексована у гексагональній сингонії, пр.гр. $R\bar{6}_1$, з параметрами комірки $a = 0,66551(6)$ нм, $c = 1,7950(1)$ нм.

Політермічний переріз $CuIn_5S_8 - GaInS_3$

Переріз $CuIn_5S_8 - GaInS_3$ досліджений методами РФА і ДТА (рис. 5). Ліквідус складається з кривих *ab* – первинної кристалізації ι -твердих розчинів, *bc* –

первинної кристалізації ψ -твердих розчинів. Ділянка *ab* невелика, оскільки точка подвійної перитектики p_6 на стороні $Cu_2S - In_2S_3$ знаходиться близько до складу $CuIn_5S_8$. При 1148 К відбувається нонваріантний процес $L_{U1} + \psi \leftrightarrow \iota + \lambda$, який у зрізях даного перерізу завершується зникненням і кристалів ψ -твердих розчинів і залишків рідини. Тому нижче площини при 1148 К зрізці двофазні $\iota + \lambda$, що було підтверджено результатами РФА.

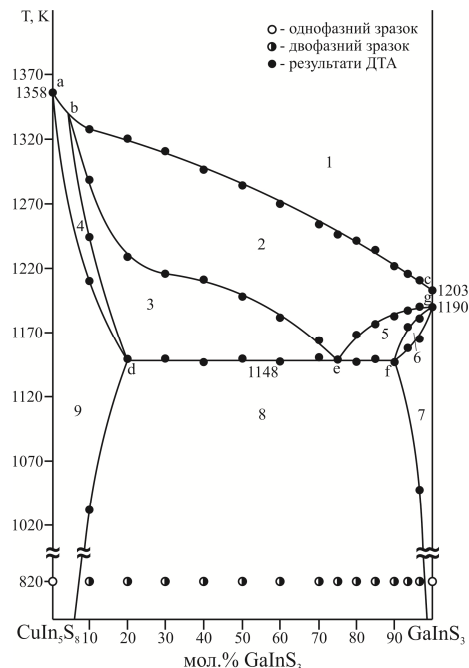


Рис. 5. Політермічний переріз $CuIn_5S_8 - GaInS_3$: 1 – L, 2 – L + ψ , 3 – L + $\psi + \iota$, 4 – L + ι , 5 – L + $\psi + \lambda$, 6 – $\psi + \lambda$, 7 – λ , 8 – $\iota + \lambda$, 9 – ι (де ψ – тверді розчини на основі 2-ВТМ In_2S_3 , ι – тверді розчини на основі $CuIn_5S_8$, λ – тверді розчини на основі $GaInS_3$).

Політермічний переріз $CuIn_5S_8 - Ga_{0,7}In_{1,3}S_3$

Переріз $CuIn_5S_8 - Ga_{0,7}In_{1,3}S_3$ побудовано за результатами РФА і ДТА (рис. 6). Ліквідус складається з кривих *ab* – первинної кристалізації ι -твердих розчинів, *bc* – первинної кристалізації ψ -твердих розчинів. При 1148 К проходить нонваріантний перитектичний процес $L_{U1} + \psi \leftrightarrow \lambda + \iota$ із зникненням рідини і сплави нижче температури 1148 К трифазні $\lambda + \psi + \iota$. При 1023 К проходить твердофазний перитектоїдний процес $\lambda + \psi \leftrightarrow \mu + \iota$. Нижче цієї температури зрізці двофазні $\iota + \mu$, оскільки зникають кристали λ - і ψ -твердих розчинів, що підтверджено результатами РФА. Сполука $Ga_{0,7}In_{1,3}S_3$ індексується в

орторомбічній сингонії (пр. гр. $Cmc2_1$), періоди елементарної комірки $a = 0,38145(3)$ нм, $b = 1,9058(3)$ нм, $c = 0,6199(2)$ нм.

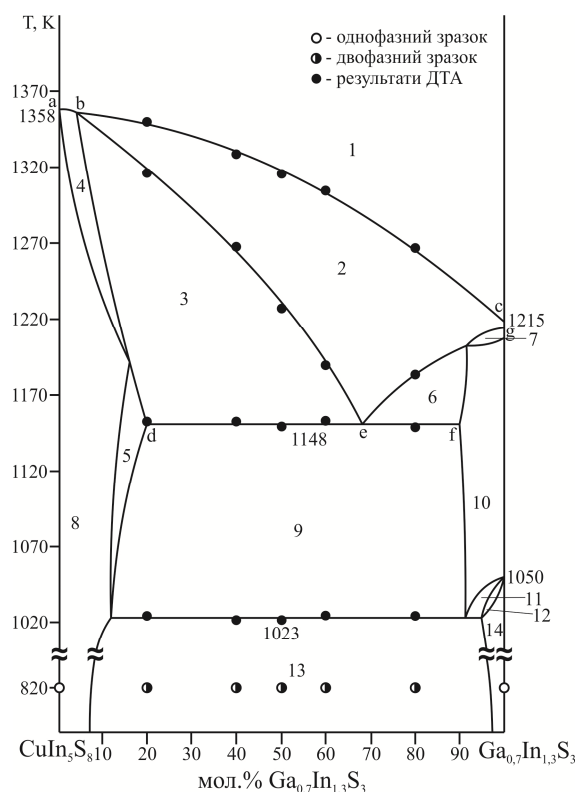


Рис. 6. Політермічний переріз $CuIn_5S_8 - Ga_{0,7}In_{1,3}S_3$: 1 – L, 2 – L + ψ , 3 – L + ψ + ι , 4 – L + ι , 5 – ψ + ι , 6 – L + ψ + λ , 7 – ψ , 8 – ι , 9 – ψ + λ + ι , 10 – ψ + λ , 11 – ψ + λ + μ , 12 – λ + μ , 13 – ι + μ , 14 – μ (де ψ – тверді розчини на основі 2-BTM In_2S_3 , ι – тверді розчини на основі $CuIn_5S_8$, λ – тверді розчини на основі $GaInS_3$, μ – тверді розчини на основі $Ga_{0,7}In_{1,3}S_3$).

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Cu_2S - Ga_2S_3 - In_2S_3$ при 820 К

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Cu_2S - Ga_2S_3 - In_2S_3$ при 820 К побудований за результатами РФА (рис. 7, 8). Сполука Ga_2S_3 утворює δ -тверді розчини, які кристалізуються в моноклінній сингонії, пр. гр. Cc. Щодо сполук In_2S_3 та Cu_2S слід зауважити, що після відпау при 820 К нам не вдалося отримати 2-ВТМ Cu_2S та 1-ВТМ In_2S_3 . Ми отримали НТМ цих сполук (табл. 1), пр. гр. $I4_1/amd$ для κ - In_2S_3 та пр. гр. $P2_1/c$ для π - Cu_2S . На нашу думку, це пов'язано з чутливістю цих сполук до способу їх синтезу. Тернарні сполуки $CuInS_2$ та $CuGaS_2$ утворюють β -НРТР зі структурою

халькопїриту $CuGa_{1-x}In_xS_2$, $0 \leq x \leq 1$, пр. гр. $I-42d$. В системі також існують γ -тверді розчини на основі $CuGa_5S_8$, пр. гр. $I-42m$; λ -тверді розчини на основі $GaInS_3$, пр. гр. $P6_1$; μ -тверді розчини на основі $Ga_{0,7}In_{1,3}S_3$, пр. гр. $Cmc2_1$, ι -тверді розчини на основі $CuIn_5S_8$, пр. гр. $F-43m$. Тернарна ф-фаза змінного складу $CuGa_xIn_{5-x}S_8$, $1,4 \leq x \leq 2,05$, витягнута при 820 К вздовж ізоконцентрати 16,7 мол. % Cu_2S . Вона кристалізується в гексагональній сингонії і утворює рівноваги з β -, λ -, ι -твердими розчинами. β -НРТР витягнуті вздовж ізоконцентрати 50 мол. % Cu_2S , а в ширину простягаються до 6 мол.% Cu_2S .

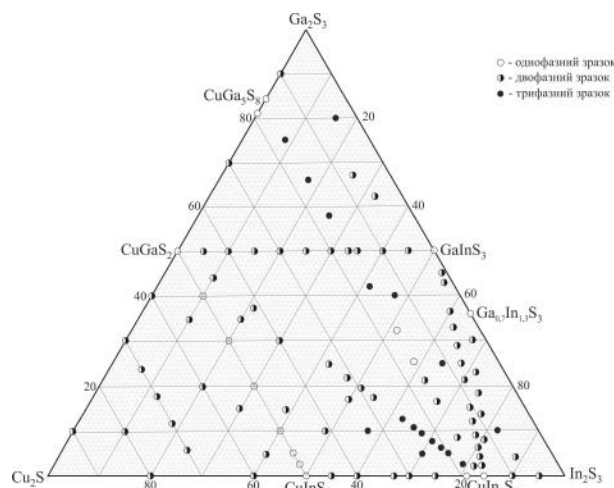


Рис. 7. Хімічний і фазовий склад зразків системи $Cu_2S - Ga_2S_3 - In_2S_3$ при 820 К.

Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $Cu_2S - Ga_2S_3 - In_2S_3$

Проекція поверхні ліквідусу побудована за літературними і власними результатами досліджень п'яти політермічних перерізів (рис. 9). Пунктирними лініями показані досліджені перерізи. Квазіпотрійна система $Cu_2S - Ga_2S_3 - In_2S_3$ обмежується квазібінарними системами: $Cu_2S - Ga_2S_3$, $Ga_2S_3 - In_2S_3$, $Cu_2S - In_2S_3$ в яких утворюються тернарні фази $CuGaS_2$, $CuGa_5S_8$, $CuInS_2$, $CuIn_5S_8$, $GaInS_3$, $Ga_{0,7}In_{1,3}S_3$. У цих системах проходять нонваріантні процеси, характер та температури яких наведені в табл. 2.

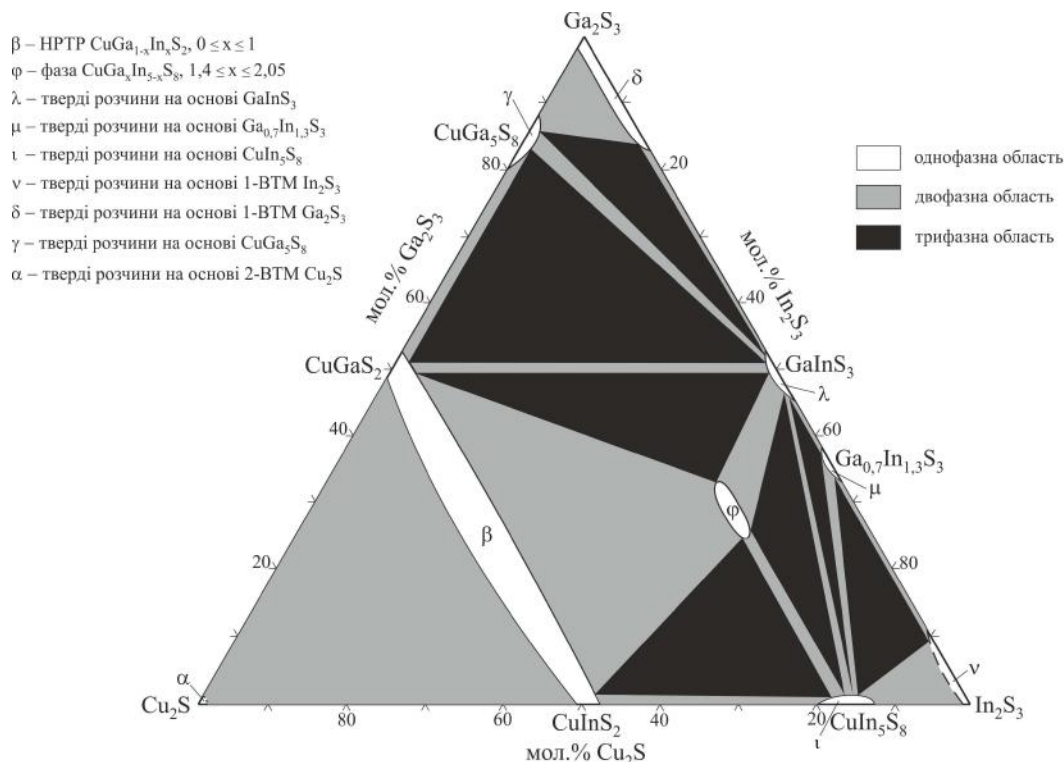


Рис. 8. Ізотермічний переріз системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ при 820 К.

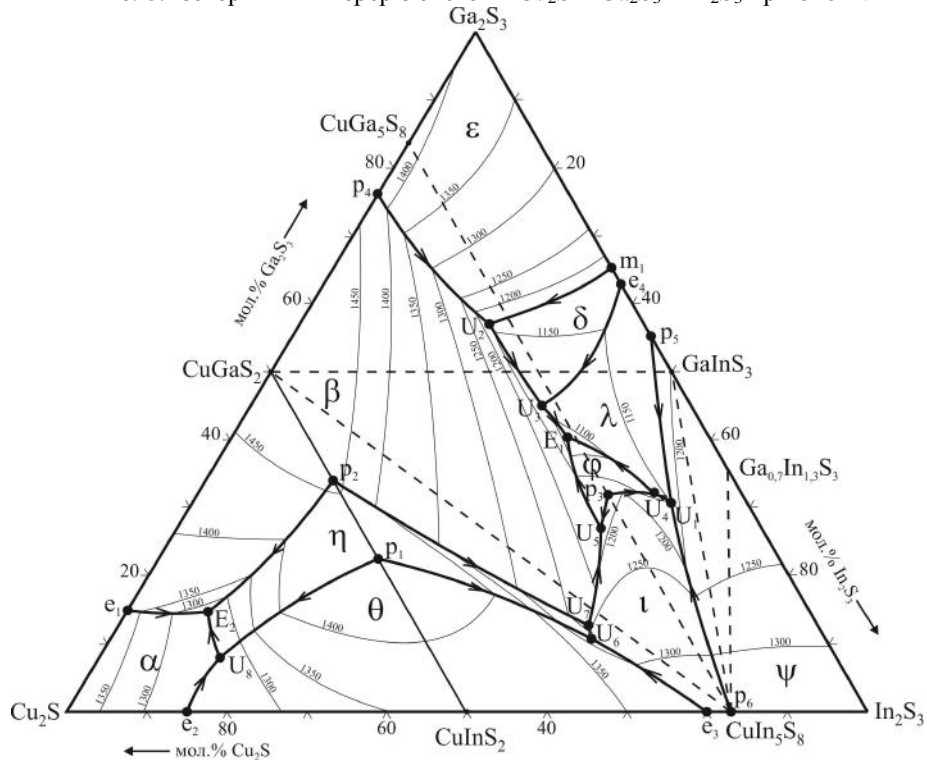


Рис. 9. Проекція поверхні ліквідусу квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$.

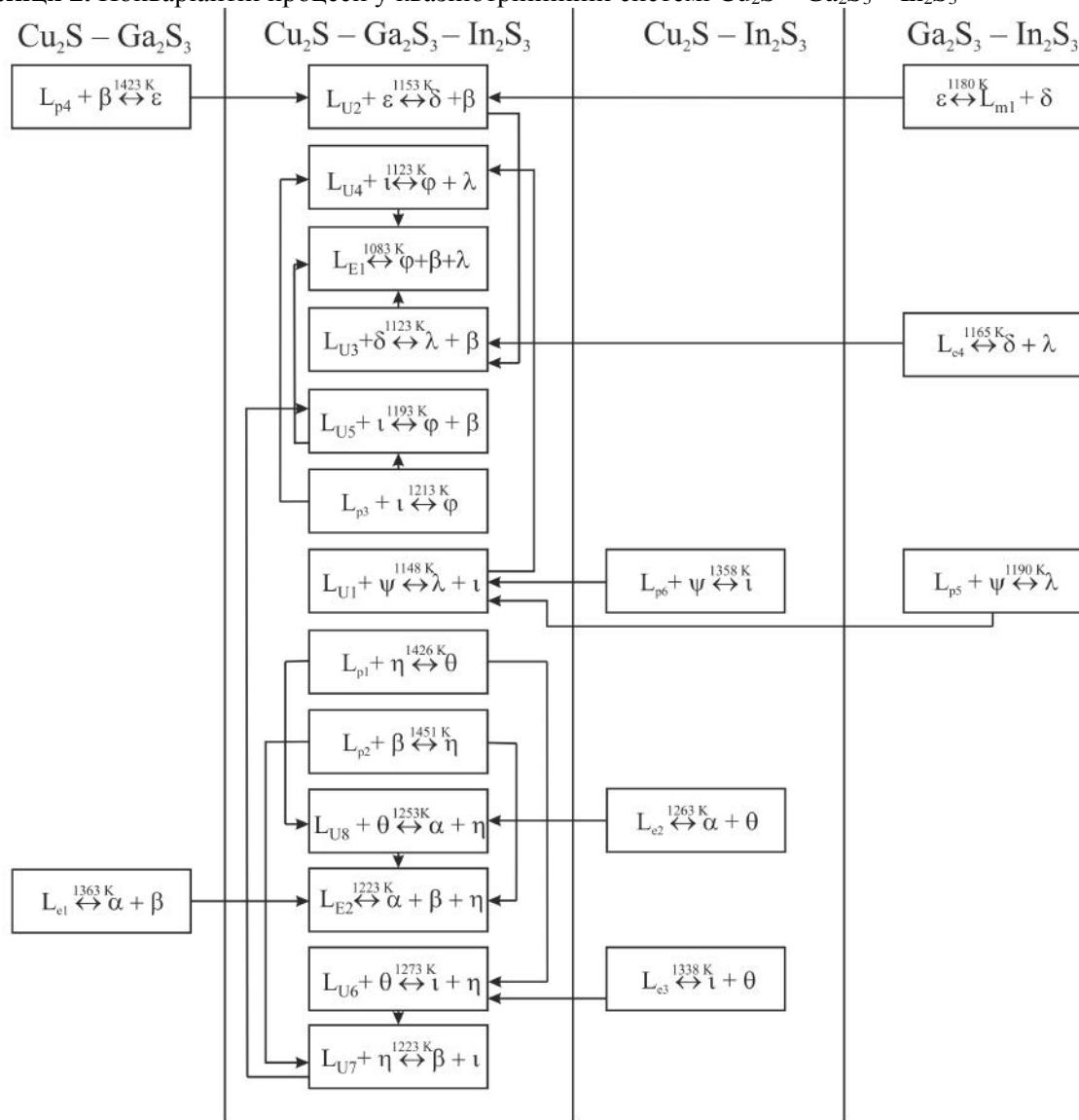
На проекції поверхні ліквідусу існують області первинної кристалізації α -твердих розчинів на основі 2-ВТМ- Cu_2S , ϵ - твердих розчинів на основі 2-ВТМ- Ga_2S_3 , δ -твердих розчинів на основі 1-ВТМ- Ga_2S_3 , λ - твердих

розчинів на основі GaInS_3 , ψ -твердих розчинів на основі 2-ВТМ In_2S_3 , ϕ -тетрарної фази та найбільшу область займає первинна кристалізація β -твердого розчину на основі CuGaS_2 . Малі області первинної кристалізації

мають θ -тверді розчини на основі 2-ВТМ- CuInS_2 і η -тверді розчини на основі 1-ВТМ- CuInS_2 . Усі області розділені моноваріантними кривими і нонваріантними точками (табл. 2). μ -тверді розчини на основі $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$ та γ -тверді розчини на основі CuGa_5S_8 не мають областей первинної кристалізації на проекції поверхні ліквідусу, через твердофазний характер їх утворення.

У лівій частині квазіпотрійної системи, багатій на Cu_2S проходить ряд нонваріантних процесів, на площинах яких лежать точки U_8 та E_2 . До них сходяться моноваріантні криві евтектичних реакцій $L_{E_1}E_2 \leftrightarrow \alpha + \beta$ та $L_{E_2}U_8 \leftrightarrow \alpha + \theta$, перитектичних процесів $L_{p_1}U_8 + \eta \leftrightarrow \theta$, $L_{p_2}E_2 + \beta \leftrightarrow \eta$.

Таблиця 2. Нонваріантні процеси у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$



α – тверді розчини на основі 2-ВТМ Cu_2S , β – тверді розчини на основі CuInS_2 та CuGaS_2 , γ – тверді розчини на основі CuGa_5S_8 , δ – тверді розчини на основі 1-ВТМ Ga_2S_3 , ε – тверді розчини на основі 2-ВТМ Ga_2S_3 , η – тверді розчини на основі 1-ВТМ CuInS_2 , θ – тверді розчини на основі 2-ВТМ CuInS_2 , ι – тверді розчини на основі CuIn_3S_8 , ψ – тверді розчини на основі 2-ВТМ In_2S_3 , λ – тверді розчини на основі GaInS_3 , μ – тверді розчини на основі $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$, ν – тверді розчини на основі 1-ВТМ In_2S_3 , φ – тетрарна фаза

Низькотемпературна фотолюмінесценція в монокристалах $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$

Фазовий склад отриманих монокристалів за методикою [14] перевірявся РФА (крок сканування – $0,05^\circ$, час експозиції – 23; 27 сек., відповідно) (рис. 10). Кусочки з різних частин монокристалів перетиралися в порошок. Дифрактограми від обох порошкоподібних зразків проіндексовані в гексагональній сингонії, пр. гр. $R\bar{6}_1$, $a=0,6655(2)$ нм, $c=1,7932(4)$ нм для $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $a=0,6657(3)$ нм, $c=1,7962(4)$ нм для $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$, що добре співпадає з літературними даними [14]. Отже, РФА показав відсутність інших фаз у вирощених монокристалах.

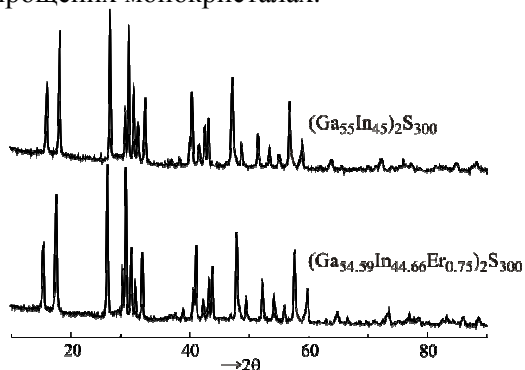


Рис. 10. Експериментальні дифрактограми від $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$.

Також для $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ знято дифрактограми (крок сканування – $0,05^\circ$, час експозиції – 3 сек.) (рис. 11) із відполірованих шліфів середньої частини монокристалів (рис. 12), що були обрані для дослідження фізичних властивостей. Для кожного зразка монокристалу отримано одне відбиття вздовж кристалографічного напрямку $[006]$, що встановлено порівнянням отриманої дифрактограми (рис. 11) з теоретично побудованою для $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ з допомогою програми PowderCell-2.

Спектри оптичного поглинання в діапазоні 500 – 1600 нм для монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ досліджено в статті [3]. Фотолюмінесцентні властивості монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ досліджені при температурі 80 К, при збудженні діодним лазером із довжиною хвилі 488 нм.

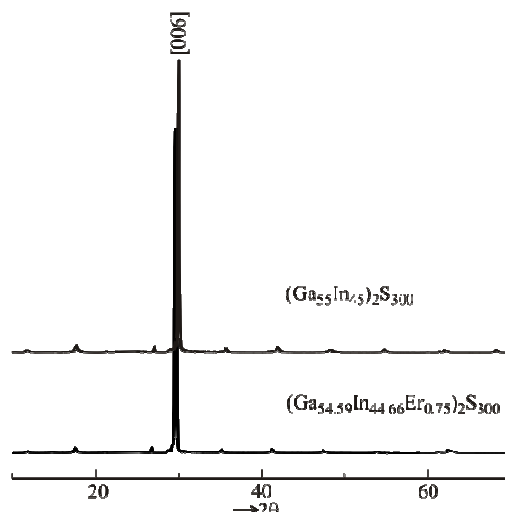


Рис. 11. Дифрактограми шліфів монокристалів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$.



Рис. 12. Шліфи монокристалів а) $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$; б) $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$.

Таке збудження відповідає переходу електронів із валентної зони в зону провідності, крім того, переходу з основного в збуджений стан ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$) в іонах Er^{3+} [17]. У нелегованого монокристалу зафіксована широка смуга ФЛ при 80 К (рис. 13).

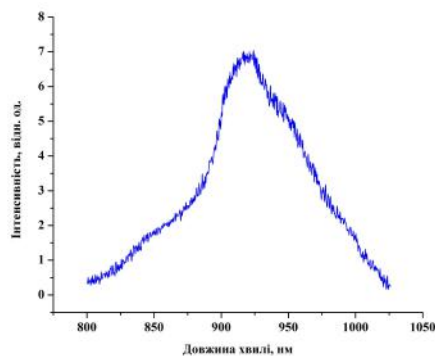


Рис. 13. Спектр ФЛ монокристалу $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ при збудженні довжиною хвилі 488 нм (80 К).

Вважаємо, що випромінювання пов'язано із власними дефектами кристалу, які створюють близько середини забороненої зони високу концентрацію енергетичних рівнів.

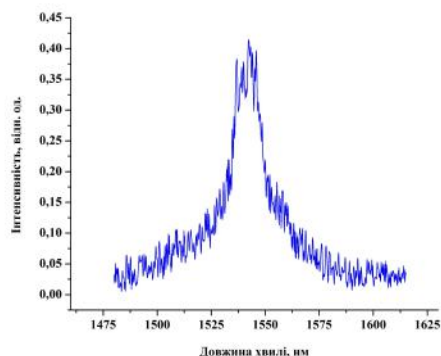


Рис. 14. Спектр ФЛ монокристалу $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ при збудженні довжиною хвилі 488 нм (80 К).

При введенні Ербію появляється малоінтенсивна смуга ФЛ в діапазоні 1480–1610 нм, яка відповідає випромінюючому переходу ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в іонах Ербію (рис. 14). Низька інтенсивність фотолюмінесценції обумовлена високою концентрацією власних дефектів кристалу, через які відбувається безвипромінювальна рекомбінація носіїв заряду. Лише невелика частина іонів Ербію переходить зі збудженого стану ${}^4\text{I}_{13/2}$ в основний, завдяки чому відбувається випромінювання із максимумом 1540 нм.

Висновки

Взаємодія між компонентами в системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ досліджена методами прямого синтезу, рентгенофазового і диференційно-термічного аналізів. Побудовані 5 політермічних перерізів, ізотермічний переріз при 820 К та проекція поверхні ліквідує системи $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$. Виявлено наявність твердих розчинів на основі подвійних і потрійних сполук. Встановлено існування тетрарної фази $\text{CuGa}_x\text{In}_{5-x}\text{S}_8$ при $1,4 \leq x \leq 2,05$. Розчин-розплавним методом вирощені монокристали $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$. В монокристалі $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ при $T=80$ К і збудженні довжиною хвилі 488 нм спостерігається невисока інтенсивність ФЛ, яку пов'язуємо із власними дефектами монокристалу. Смуга ФЛ із максимумом 1540 нм в монокристалі $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ пов'язана із внутрішніми переходами в іонах Er^{3+} .

Список використаних джерел

1. Soni A., Gupta V., Arora C.M., Dashora A., Ahuja B.L. Electronic structure and optical properties of CuGaS_2 and CuInS_2 solar cell materials. *Sol. Energy*. 2010, 84(8), 1481–1489.
2. Sanz C., Guillén C., Gutiérrez M.T. Gallium indium sulfide layers obtained by modulated flux deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, 41(23), 5103–5107.
3. Ivashchenko I.A., Danyliuk I.V., Gulay L.D., Halyan V.V., Olekseyuk I.D. Isothermal sections of the quasi-ternary systems $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})-\text{Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3-\text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3$ at 820K and the physical properties of the ternary phases $\text{Ga}_{5,5}\text{In}_{4,5}\text{S}_{15}$, $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}$ and $\text{Ga}_{5,5}\text{In}_{4,5}\text{S}_{15}:\text{Er}^{3+}$, $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}:\text{Er}^{3+}$. *J. Solid State Chem.* 2016, 237, 113–120.
4. Kokta M., Carruthers J. R., Grasso M., Kasper H. M., Tell B. Ternary phase relations in the vicinity of chalcopyrite copper gallium sulfide. *J. Electron. Mater.* 1976, 5(1), 69–89.
5. Madelung O., Rössler U., Schulz M. Landolt-Börnstein Copper sulfides (Cu_2S , $\text{Cu}_{(2-x)}\text{S}$) crystal structure, lattice parameters. *Condensed Matter*. 1998, 41C, 9.3.
6. Jones C.Y., Bryan J.C., Kirschbaum K., Edwards J.G. Refinement of the crystal structure of digallium trisulfide. *Z. Kristallogr. NCS.* 2001, 216, 327–328.
7. H. Hahn, W. Klingler Ueber die Kristallstrukturen von Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 und Ga_2Te_3 . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1949, 259, 135–142.
8. Pistor P., Merino Álvarez J. M., León M., Michiel M., Schorr S., Klenk R., Lehmann S. Structure reinvestigation of α -, β - and γ - In_2S_3 . *Acta Cryst. B.* 2016, 72(3), 410–415.
9. Do Y.R., Kershaw R., Dwight K., Wold A. The crystal growth and characterization of the solid solutions $(\text{ZnS})_{1-x}(\text{CuGaS}_2)_x$. *J. Solid State Chem.* 1992, 96(2), 360–365.
10. Tembhurkar Y.D., Hirde J.P. Band gap and structural parameter variation of $\text{CuInS}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ solid-solution in the form of thin films. *Bull. Mater. Sci.* 1992, 15(2), 143–148.
11. Binsma J.J.M., Giling L.J., Bloem J. Phase relations in the system $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$. *J. Cryst. Growth.* 1980, 50, 429–436.
12. Gastaldi L., Scaramuzza L. Single-crystal structure analysis of the spinel copper pentaindium octasulphide. *Acta Cryst. B.* 1980, 36, 2751–2753.
13. Tsuyoshi M., Ying Y., Qing C., Kenta U., Takahiro W. Crystallographic and optical properties and band diagrams of CuGaS_2 and CuGa_5S_8 phases in Cu-poor $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ pseudo-binary system. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2017, 56, 1–8.
14. Ivashchenko I.A., Danylyuk I.V., Olekseyuk I.D., Pankevych, Halyan V.V. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{In}_2\text{S}_3$ and optical properties of $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$

single crystals. *J. Solid State Chem.* 2015, 227, 255–264.

15. Haeseler H., Elitok E., Memo A., Arzani R. Verfindungen mit Schichtstrukturen in den Systemen $\text{CuGa}_5\text{S}_8/\text{CuIn}_5\text{S}_8$ und $\text{AgGa}_5\text{S}_8/\text{AgIn}_5\text{S}_8$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, 627, 1204–1208.

16. Marushko L.P., Piskach L.V., Romanyuk Y.E., Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D., Volkov S.V.,

Pekhnyo V.I. Quasi-ternary system $\text{CuGaS}_2 - \text{CuInS}_2 - \text{CdS}$. *J. Alloys Compd.* 2010, 492, 184–189.

17. Kityk I.V., Halyan V.V., Yukhymchuk V.O., Strelchuk V.V., Ivashchenko I.A., Zhydachevskii Ya., Olekseyuk I.D., Kevshyn A.G., Piasecki M. NIR and visible luminescence features of erbium doped $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2018, 498, 380–385.

Стаття надійшла до редакції: 14.09.2018.

PHASE EQUILIBRIUM IN THE $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ QUASI-TERNARY SYSTEM AND LOW-TEMPERATURE PHOTOLUMINESCENCE IN THE SINGLE CRYSTALS $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$

Olekseyuk I.D., Tishchenko P.V., Ivashchenko I.A., Danyliuk I.V., Halyan V.V.

The interaction between the components in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ system has been investigated by methods of direct synthesis, X-ray analysis and differential-thermal analysis. 5 polythermal sections, the isothermal section at 820 K and the liquidus surface projection of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ system have been constructed. The presence of solid solutions based on binary and ternary compounds has been found. The existence of the quaternary phase $\text{CuGa}_x\text{In}_{5-x}\text{S}_8$ has been confirmed, where $1.4 \leq x \leq 2.05$ at 820 K. The two single crystals $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ and $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ have been grown by solution-melt method. In the $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ single crystal at $T = 80$ K and the excitation at 488 nm a low PL intensity has been observed, which is associated with defects of the single crystal. The PL band with the maximum at 1540 nm in the $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ single crystal is associated with intracenter transitions in the Er^{3+} ions.

The isothermal section of the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ quasi-ternary system at 820 K has been built based on the results of the X-ray analysis. Ternary compounds CuInS_2 and CuGaS_2 form solid solutions with the structure of chalcopyrite with formula $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$, $0 \leq x \leq 1$, sp. gr. I-42d. There are also γ -solid solutions based on CuGa_5S_8 , sp. gr. I-42m; λ -solid solutions based on GaInS_3 , sp. gr. P6₁; μ -solid solutions based on $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$, sp. gr. Cmc2₁, ι -solid solutions based on CuIn_5S_8 , sp. gr. F-43m in the investigated system. The ϕ -quaternary phase stretched out along 16.7 mol. % Cu_2S . It crystallizes in the hexagonal system and forms equilibrium with β -, λ -, ι -solid solutions.

The liquidus surface projection of the system has been built based on the literature and our own research results. On the liquidus surface projection of the system, the areas of primary crystallization of α -solid solutions based on 2-HTM- Cu_2S , ε -solid solutions based on 2-HTM- Ga_2S_3 , δ -solid solutions based on 1-HTM- Ga_2S_3 , λ -solid solutions on the basis of GaInS_3 , ψ -solid solutions based on 2-HTM- In_2S_3 , the ϕ -quaternary phase and the largest region of the primary crystallization of the β -solid solution based on CuGaS_2 exist. Small regions of the primary crystallization of the θ -solid solutions based on 2-HTM- CuInS_2 and η -solid solutions based on 1-HTM- CuInS_2 also exist. All regions are separated by monovariant curves and non-variant points. μ -Solid solutions based on $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$ and γ -solid solutions based on CuGa_5S_8 do not have the areas of the primary crystallization on the liquidus surface projection of the system due to the nature of their formation.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$, phase equilibrium, isothermal section, solid solutions, liquidus surface projection, photoluminescence.