

Г.Л. Мирончук, В.П. Сачанюк, О.В. Парасюк, О.В. Замуруєва  
**Фазові рівноваги та фотоіндуковані зміни у системах  
 $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S(Se)}_2$**

*Східноєвропейський національний технічний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, Луцьк,  
43025, Україна, e-mail: zamurueva.o@gmail.com*

У роботі встановлений характер рівноваг у системах  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S}_2$  та досліджені політермічні перетини дозволяють вибрати оптимальні умови росту монокристалів тетрарних халькогенідів  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ . Проведено дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання та його фотоіндукованих змін. Показано можливість використання досліджуваних сполук в якості матеріалів з керованими властивостями.

**Ключові слова:** політермічні перетини, квазіпотрійна система, непорядковані системи, фотоіндуковане поглинання.

*Стаття постуила до редакції 12.11.2018; прийнята до друку 15.12.2018.*

## Вступ

Вивчення взаємодії між сполуками у системах I-III-X<sub>2</sub>-IV-X<sub>2</sub>, де I-Cu, Ag; III-Ga, In; IV-Si, Ge, Sn; X-S, Se викликано перспективою модифікації параметрів тернарних фаз [1]. Це дає можливість їх практичного застосування у фотовольтаїці, що стосується Cu-вмісних фаз чи нелінійної оптиці, що характерно для Ag-вмісних сполук. Для цих систем характерне утворення твердих розчинів на основі A<sup>IV</sup>C<sup>III</sup>X<sub>2</sub> та утворення тетрарних сполук. Найбільш типовими серед яких є фази 2-2-1-6 та 1-1-1-4. Механізм формування твердих розчинів полягає у поступовому заміщенні атомів III на атоми елементів IV групи у їх кристалографічних позиціях, натомість, кристалографічні позиції атомів I групи стають дефектними [1]. Утворення сполук 2-2-1-6 є більш типовим для Ag-вмісних систем. Вони кристалізуються у двох структурах. Моноклінна структура (ПГ Cc) є типовою для сполук, де III є In ( $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si(Ge)S}_6$  [2],  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$  [3],  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  [4]), тоді як у випадках, де III є Ga ( $\text{Ag}_2\text{Ga}_2\text{SiS}_6$  [5],  $\text{Ag}_2\text{Ga}_2\text{SiSe}_6$  [6]) – структура є тетрагональною (ПГ I-42d). Відомий лише один випадок утворення сполуки цього складу у купрумвмісних системах, проте сполука  $\text{Cu}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  (ПГ Cc) [7] є ендотермічною і існує в доволі вузькому інтервалі температур 1107-1233 К. Сполуки 1-1-1-4 утворюються в обох як купрум-, так і срібловмісних системах і більш різноманітні за структурою. Дві тетрарні фази  $\text{CuInSnS}_4$  і  $\text{AgInSnS}_4$

мають структуру шпінелі (SG  $Fd\bar{3}m$ ) [8]. Ромбічна просторова група  $Fdd2$  характерна для фази  $\text{AgGaGeS}_4$  [9], SG  $Aea2$  – для  $\text{AgGaSiSe}_4$  [10].

Ацентризм структури халькогенідних кристалів 2-2-1-6 є однією з причин їх можливого застосування в якості нелінійно-оптичних матеріалів [2]. Ізотермічні перерізи систем  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S}_2$  при 300 К приведені у роботі [7]. Сполуки  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si(Ge)S}_6$  є єдиними проміжними тетрарними фазами у відповідних їм системах. Проте, для одержання кристалів цих фаз розплавними методами потрібна інформація про фізико-хімічні умови їх утворення, яку надають діаграми фазових рівноваг із участю рідкої фази, які не були побудовані.

У роботах [11, 12, 13] проведено дослідження спектральної залежності коефіцієнта поглинання та фотопровідності кристалів  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS(Se)}_6$  та  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS(Se)}_6$ . Встановлено механізм провідності в різних температурних діапазонах, та визначені параметри локальних рівнів в забороненій зоні. Для вивчення можливостей найбільш ефективного використання цих кристалів в оптоелектронних приладах, в роботі проведено дослідження фотоіндукованого поглинання.

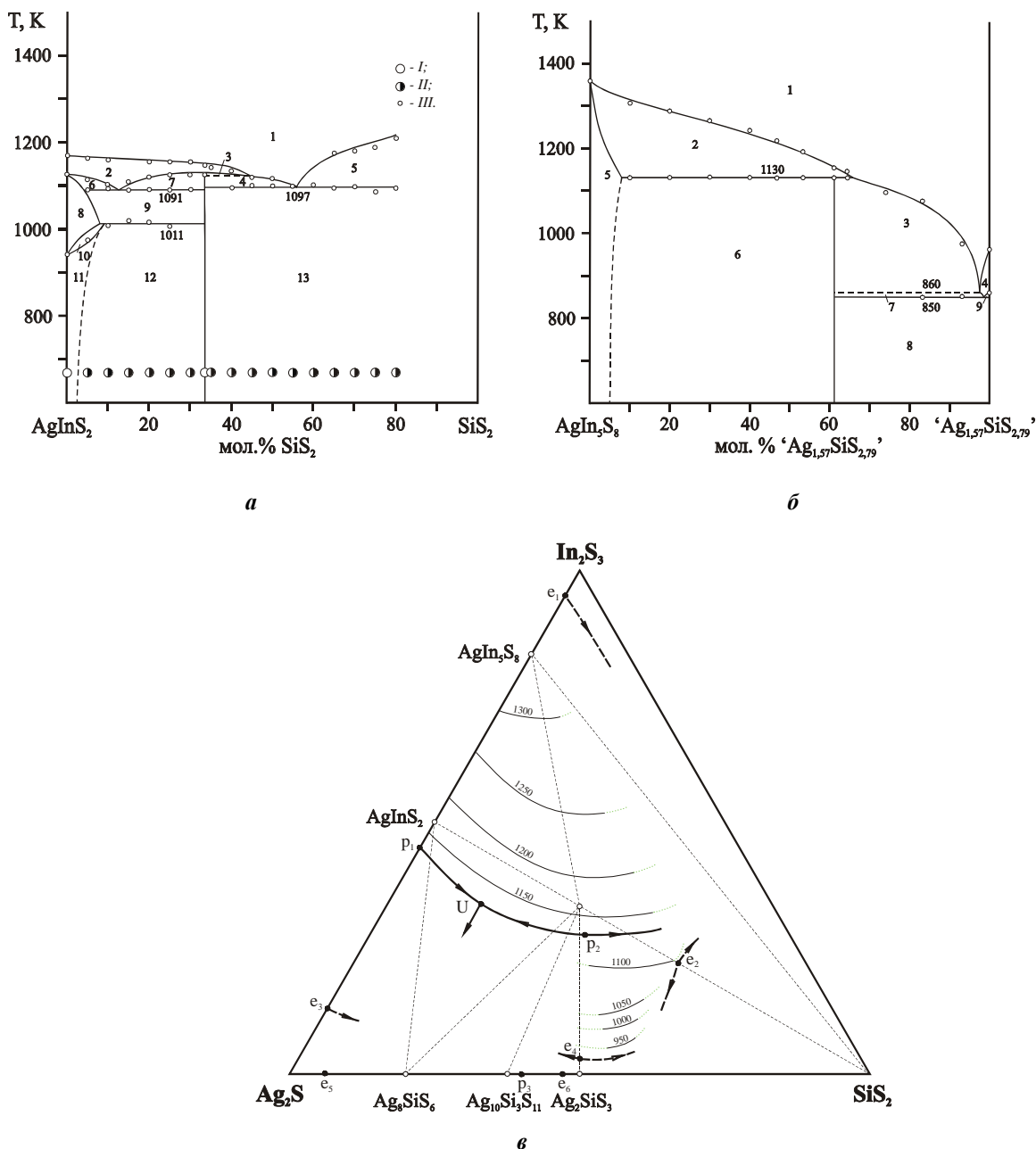
Тому метою даної роботи є дослідження та побудова окремих політермічних перерізів та поверхонь ліквідуса (в області первинної кристалізації тетрарних фаз) систем  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S}_2$ , які дадуть інформацію для встановлення умов одержання монокристалів тетрарних фаз та

дослідження фотоіндукованих змін поглинання, які можуть відкрити широке застосування в різних оптоелектронних пристроях, таких як оптичні тригери та комутатори.

### I. Методика експерименту

Для дослідження систем  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{SiS}_2$  та  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  синтезовано 85 та 64 сплави відповідно. Як вихідні речовини застосовували високочисті

елементи (чистота не менше 99.99 мас. %). Шихту масою 2 г розміщували у кварцових контейнерах, які вакуумували до залишкового тиску  $\sim 10^{-2}$  Па. Синтез відбувався в печі шахтного типу однотемпературним методом, шляхом поступового нагрівання (швидкість нагріву 10 К/год) до 1370 К з проміжною витримкою шихти при 820 К, тривалістю 24 год. При досягненні максимальної температури нагріву, проводили витримування впродовж трьох годин, після чого наступав етап охолодження. Пониження температури



**Рис. 1.** Діаграми стану перерізів:  $\text{AgInS}_2-\text{SiS}_2$  (а) 1–L, 2–L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , 3–L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 4–L+ $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 5–L+ $\text{SiS}_2$ , 6–L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\alpha'$ , 7–L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 8– $\alpha'$ , 9– $\alpha'+\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 10– $\alpha'+\alpha$ , 11– $\alpha$ , 12– $\alpha+\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 13– $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6+\text{SiS}_2$ ;  $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\langle\text{Ag}_{1.57}\text{SiS}_{2.79}\rangle$  (б) 1–L, 2–L+ $\xi$ , 3–L+ $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 4–L+ $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ , 5– $\xi$ , 6– $\xi+\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , 7–L+ $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6+\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ , 8– $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6+\text{Ag}_2\text{SiS}_3+\text{SiS}_2$ , 9–L+ $\text{Ag}_2\text{SiS}_3+\text{SiS}_2$ ; I–однофазні сплави, II–двофазні сплави, III–результати ДТА; та проєкція поверхні ліквідуса системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{SiS}_2$  (в) в області існування  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ .

відбувалось також зі швидкістю 10 К/год до кімнатної температури.

Для побудови політермічних перетинів сплави досліджували диференційно-термічним методом аналізу на дериватографі системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Температуру контролювали комбінованою платина-платинородієвою термопарою (Pt/Pt-Rh). Як еталон застосовували  $Al_2O_3$ . Швидкість нагрівання становила 10 К/хв. Запис процесу охолодження відбувався в інерційному режимі.

Фотоіндуковане поглинання світла вивчалось за допомогою твердотільного лазера на довжині хвилі 980 нм. Спектри поглинання реєструвалися оптичним спектрофотометром Ocean Optics, який дозволяє контролювати гіпертонкі зміни поглинання з точністю до  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ . Запис фотоіндукованих спектрів проводився до та під час фотостимуляції.

## II. Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження

### 2.1. Діаграми фазових рівноваг

Переріз  $AgInS_2-SiS_2$  побудований в області 0-80 мол. %  $SiS_2$  (рис. 1, а). Ліквідус складається із трьох ділянок первинної кристалізації  $AgIn_5S_8$ ,  $Ag_2In_2SiS_6$  і  $SiS_2$ . Існування поля первинної кристалізації  $AgIn_5S_8$ , визначає неквазібінарність перетину вище солідуса. У системі при співвідношенні компонентів 2:1 і 1130 К формується сполука  $Ag_2In_2SiS_6$ , утворення якої відбувається за перитектичною реакцією:  $L+AgIn_5S_8 \leftrightarrow Ag_2In_2SiS_6$ . Горизонталь при 1091 К відповідає потрійному перитектичному процесу (U) (рис. 1, в), а вузлова точка при  $\sim 12,5$  мол. %  $SiS_2$ , відповідає за зміну вторинної кристалізації і розмежовує бінарні перитектичні процеси. Взаємодія

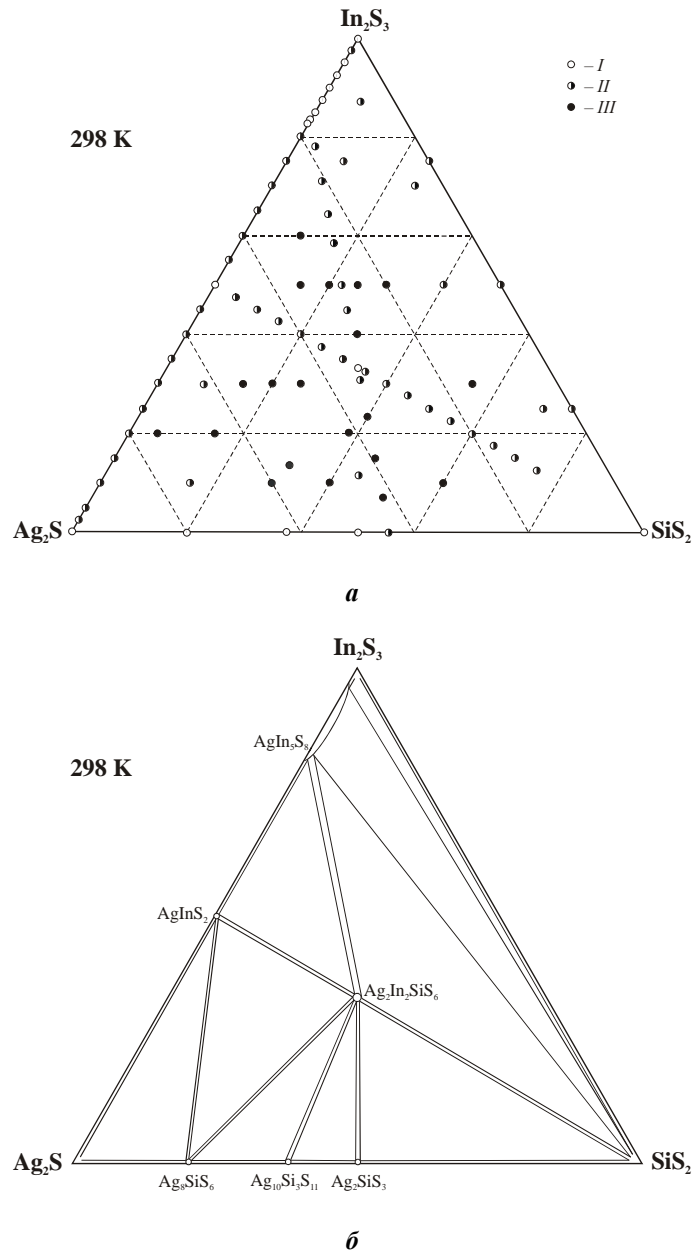
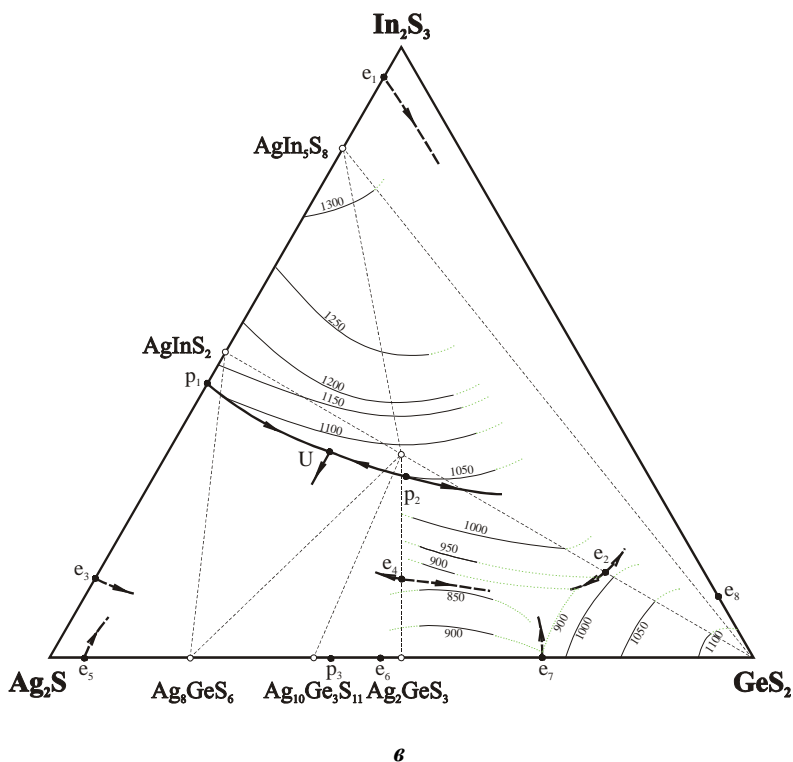
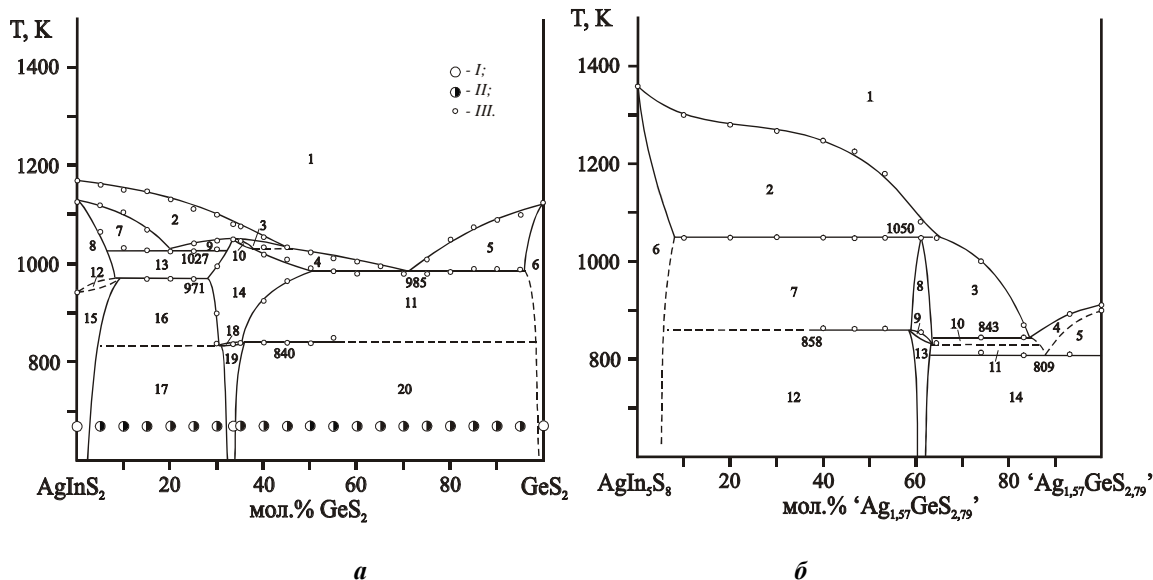


Рис. 2. Хімічний і фазовий склади сплавів (а) (I-однофазні сплави, II-двофазні сплави, III-трифазні сплави) та ізотермічний перетин системи  $Ag_2S-In_2S_3-SiS_2$  при 298 К (б).

$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  з  $\text{SiS}_2$  евтектичного типу. Координати евтектичної точки 57 мол. %  $\text{SiS}_2$  і 1097 К. Область гомогенності на основі  $\text{AgInS}_2$  при 670 К < 5 мол.%  $\text{SiS}_2$ . Поліморфізм  $\text{AgInS}_2$  викликає протікання у системі перитектоїдного процесу:  $\alpha' + \text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6 \leftrightarrow \alpha$  при 1011 К. Неквазібінарність субсолідусної частини системи зникає із пониженням температури до 1091 і 1097 К, де проміжна тетрарна фаза перебуває у

рівновазі з  $\alpha\text{-AgInS}_2$  або  $\text{SiS}_2$ .

Переріз  $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\langle\text{Ag}_{1,57}\text{SiS}_{2,79}\rangle$ . Згідно фазової діаграми перерізу  $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\langle\text{Ag}_{1,57}\text{SiS}_{2,79}\rangle$  (рис. 2, б) утворення  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  проходить за перитектичною реакцією  $\text{L} + \text{AgIn}_5\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  при 1130 К. Горизонталь при 850 К відповідає потрійній евтектиці, а горизонталь при 860 К утворена бінарною евтектичною взаємодією  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  із



**Рис. 3.** Діаграми стану перерізів:  $\text{AgInS}_2-\text{GeS}_2$  (а) 1-L, 2-L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , 3-L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\gamma'$ , 4-L+ $\gamma'$ , 5-L+ $\beta$ , 6- $\beta$ , 7-L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\alpha'$ , 8- $\alpha'$ , 9-L+ $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\gamma'$ , 10- $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\gamma'$ , 11- $\gamma'+\beta$ , 12- $\alpha+\alpha'$ , 13- $\alpha'+\gamma'$ , 14- $\gamma'$ , 15- $\alpha$ , 16- $\alpha+\gamma'$ , 17- $\alpha+\gamma'$ , 18- $\gamma+\gamma'$ , 19- $\gamma$ , 20- $\gamma+\beta$ ;  $\text{AgIn}_5\text{S}_8-\langle\text{Ag}_{1,57}\text{GeS}_{2,79}\rangle$  (б) 1-L, 2-L+ $\xi$ , 3-L+ $\gamma'$ , 4-L+ $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ , 5- $\text{Ag}_2\text{GeS}_3+\text{GeS}_2$ , 6- $\xi$ , 7- $\xi+\gamma'$ , 8- $\gamma'$ , 9- $\gamma'+\gamma$ , 10-L+ $\gamma'+\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ , 11-L+ $\gamma+\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ , 12- $\xi+\gamma$ , 13- $\gamma$ , 14- $\gamma+\text{Ag}_2\text{GeS}_3+\text{GeS}_2$ ; I-однофазні сплави, II-двофазні сплави, III-результати ДТА; та проекція поверхні ліквідуса системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  (в) в області існування  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ .

$\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ . З огляду на фізико-хімічні процеси у системі її можна вважати квазібінарною у інтервалі 0-61 мол.% « $\text{Ag}_{1,57}\text{SiS}_{2,79}$ ». У підсолідусній області існує бінарна рівновага між  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  та область сумісної кристалізації  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$  і  $\text{SiS}_2$ .

Ізотермічний перетин системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{SiS}_2$  при 298 К. Для дослідження взаємодії у квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{SiS}_2$  синтезовано 86 зразків. Хімічний і фазовий склади сплавів зображено на рис. 2, а. Система обмежена бінарними нормальновалентними сульфідами, з яких  $\text{Ag}_2\text{S}$  і  $\text{In}_2\text{S}_3$  володіють поліморфізмом, при 298 К вони перебувають у НТ-модифікаціях. При температурі дослідження (рис. 2, б) підтверджено існування п'яти тернарних сполук: НТ- $\text{AgInS}_2$  (СТ  $\text{CuFeS}_2$ ),  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  (СТ  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), НТ- $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  (СТ  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ),  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$  (СТ  $\text{Ag}_{10}\text{Si}_3\text{S}_{11}$ ),  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$  (СТ  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ ). В межах концентраційного трикутника Гіббса відбувається утворення нової сполуки  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , яка має рівноваги з усіма наявними тернарними

сульфідами і з одним бінарним –  $\text{SiS}_2$ . У системі виявлено 16 квазібінарних рівноваг, 8 з яких триангулюючі, утворюючи при цьому 8 полів сумісної кристалізації трьох фаз. Значна однофазна область спостерігається лише на основі тернарної шпінелі  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ . Інші сполуки протяжних твердих розчинів не утворюють. Серед двофазних рівноваг максимальний концентраційний інтервал займає область сумісної кристалізації  $\text{AgIn}_5\text{S}_8+\text{SiS}_2$ .

Проекція поверхні ліквідуса системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{SiS}_2$  в області  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ . Проведені дослідження дозволили у першому наближенні представити частину проекції поверхні ліквідуса системи в областях первинної кристалізації  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  (рис. 1, в). Можна стверджувати наявність перитектичної реакції  $L+\text{AgIn}_5\text{S}_8 \rightleftharpoons \beta\text{-AgInS}_2+\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  при температурі 1091 К. В точку потрійної перитектики – U сходяться моноваріантні лінії, які виходять із бінарних перитектик  $p_1$  і  $p_2$ . Область первинної кристалізації  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ , через її

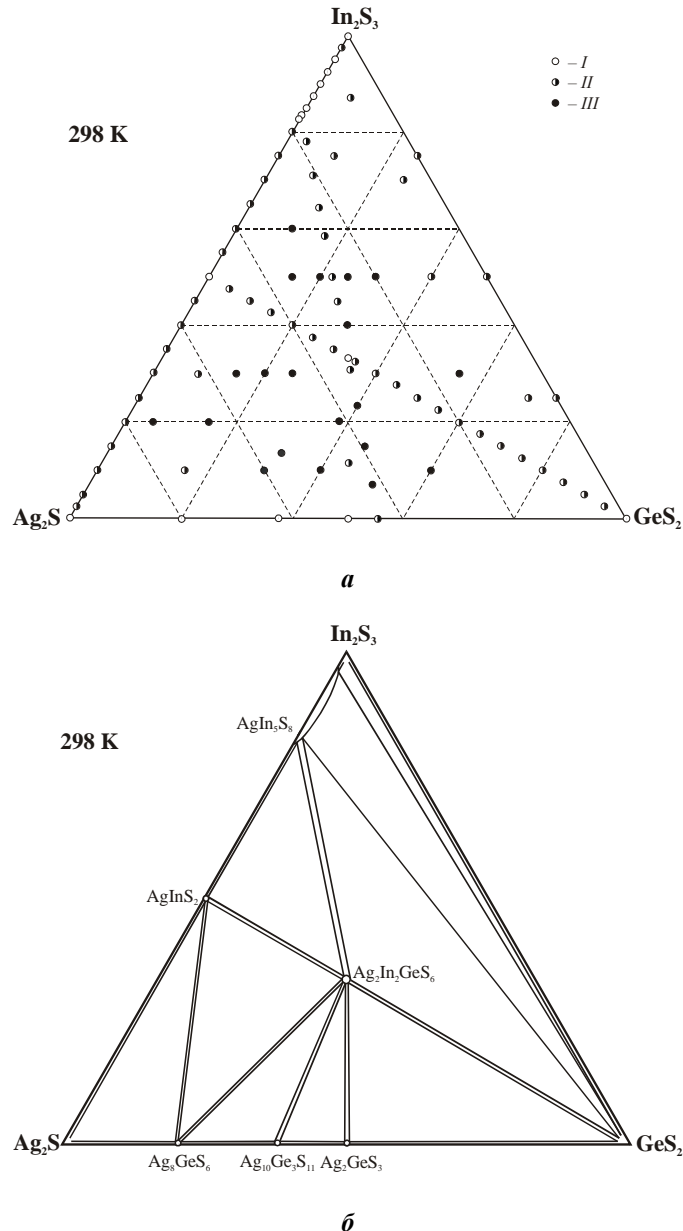


Рис. 4. Хімічний і фазовий склади сплавів (а) (I-однофазні сплави, II-двофазні сплави, III-трифазні сплави) та ізотермічний перетин системи  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  при 298 К (б).

інконгруентний тип утворення, зміщена із стехіометричного складу в бік зменшення вмісту  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Із аналізу даних мікроструктурного дослідження сплавів, які містяться в концентраційному інтервалі між  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ , було виявлено евтектичний характер кристалізації, використовуючи наявні стабільні рівноваги між цими сполуками зроблено припущення стосовно можливості утворення бінарної евтектики між  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ . Моноваріантні лінії, які виходять із точки  $e_4$  по обидва боки від неї будуть показувати пониження температури, згідно правила Ван-Рейна. Положення точки  $e_4$  є зміщене в бік  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$  (переріз  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6\text{-Ag}_2\text{SiS}_3$ ), як це видно з перерізу  $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-}\langle\text{Ag}_{1,57}\text{SiS}_{2,79}\rangle$ . Область первинної кристалізації  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  із значним зменшенням температур є перспективною для вибору вихідних складів для росту її монокристалів.

Система  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ . Політермічні перерізи системи  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ . Переріз  $\text{AgInS}_2\text{-GeS}_2$ . Переріз  $\text{AgInS}_2\text{-GeS}_2$  зображений на рис. 3, а. Перитектичне утворення  $\text{AgInS}_2$  є причиною неквазібінарності досліджуваної системи в області 0-47 мол.%  $\text{GeS}_2$ . Ліквідус системи складається з трьох полів первинної кристалізації  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ ,  $\beta\text{-Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  та  $\text{GeS}_2$ . Солідус складається з двох горизонталей при 1027 та 985 К і чотирьох кривих, що обмежують області гомогенності на основі вихідних компонентів та проміжкової сполуки.

Поліморфне перетворення  $\text{AgInS}_2$  є причиною перитектоїдного розпаду  $\alpha'$ , який відбувається при 970 К. Область гомогенності сполуки  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  при температурі відпалу 670 К знаходиться в межах 32 - 35 мол.%  $\text{GeS}_2$ . Згідно РФА всі сплави в цій області кристалізуються в моноклінній структурі. Проміжна тетрарна фаза є диморфною, через це на термограмах присутні ендотермічні ефекти, які сягають максимальної величини при стехіометричному складі сполуки. Фазове перетворення в області, збагаченій  $\text{AgInS}_2$  відбувається при 833 К, а збагаченій  $\text{GeS}_2$  – при 840 К. Тетрарна фаза з  $\text{GeS}_2$  утворює евтектику з координатами 73 мол.%  $\text{GeS}_2$  та 985 К. Згідно [3]  $\text{GeS}_2$  є диморфним, але на термограмі відповідного зразка ефекту, який відповідає поліморфному перетворенню  $\text{GeS}_2$ , не зафіксовано. Розчинність на основі  $\text{GeS}_2 < 2$  мол. %  $\text{AgInS}_2$  при 670 К.

Переріз  $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-}\langle\text{Ag}_{1,57}\text{GeS}_{2,79}\rangle$ . З метою уточнення взаємодії у системі  $\text{AgInS}_2\text{-GeS}_2$ , побудовано переріз системи  $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-}\langle\text{Ag}_{1,57}\text{GeS}_{2,79}\rangle$  (рис. 3, б). Проміжна сполука  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  утворюється за перитектичною реакцією  $\text{L+AgIn}_5\text{S}_8\leftrightarrow\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ . Наявність поліморфної модифікації проміжної фази викликає появу горизонталі у підсолідусній частині при 855 К, в області  $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  і 830 К у правій частині діаграми. Згідно МСА сплави в інтервалі 61 - 100 мол. %  $\langle\text{Ag}_{1,57}\text{GeS}_{2,79}\rangle$  відображають евтектичний характер кристалізації, тому горизонталь при 809 К відповідає потрійному евтектичному процесу.

Ізотермічний перетин системи  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$

при 298 К. Для дослідження взаємодії у квазіпотрійній системі  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  синтезовано 90 зразків (рис. 4, а). На сторонах трикутника Гіббса існує п'ять тернарних сполук:  $\text{AgInS}_2$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{HT-Ag}_8\text{GeS}_6$  (СТ  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ),  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$  (СТ  $\text{Ag}_{10}\text{Ge}_3\text{S}_{11}$ ),  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  (СТ  $\text{Ag}_2\text{SiS}_3$ ). Система утворена бінарними сульфідами, для яких характерний поліморфізм. При 298 К у дослідженій системі утворюється сполука  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ , яка має бінарні рівноваги з усіма наявними тернарними сульфідами (рис. 4, б) і з одним бінарним –  $\text{GeS}_2$ . У системі існує 8 триангулюючих перетинів, які відмежують 8 трифазних областей. Протяжна область гомогенності існує лише для фази  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ .

Проекція поверхні ліквідуса системи  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$  в області первинної кристалізації  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ . Проведені дослідження та літературні дані [14] дозволили представити частину проекції поверхні ліквідуса квазіпотрійної системи  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$ , в областях первинної кристалізації  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  і  $\beta\text{-Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  (рис. 3, в). В системі проходить потрійна перитектична реакція  $\text{L+AgIn}_5\text{S}_8\leftrightarrow\alpha'+\gamma'$  при 1050 К. В точку U сходяться моноваріантні лінії, які виходять із бінарних перитектик  $p_1$  і  $p_2$ .

Область первинної кристалізації  $\beta\text{-Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ , через її інконгруентний тип утворення, зміщена із стехіометричного складу в бік зменшення вмісту  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Із аналізу даних мікроструктурного дослідження сплавів, які містяться в концентраційному інтервалі між  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ , було виявлено евтектичний характер кристалізації. Використовуючи наявні стабільні рівноваги між цими сполуками зроблено припущення стосовно можливості утворення бінарної евтектики між  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ . Моноваріантні лінії, які виходять із точки  $e_4$  по обидва боки від неї будуть показувати пониження температури, згідно правила Ван-Рейна. Положення точки  $e_4$  є зміщене в бік  $\text{Ag}_2\text{GeS}_3$  (переріз  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$ ), як це видно з перерізу  $\text{AgIn}_5\text{S}_8\text{-}\langle\text{Ag}_{1,57}\text{GeS}_{2,79}\rangle$ . Встановлення області первинної кристалізації тетравної фази є важливим елементом дослідження фазових рівноваг, оскільки в такому концентраційному інтервалі здійснюють вибір вихідних складів для росту монокристалів з розчину-розплаву.

### III. Фотоіндуковані оптичні властивості

Положення і форма краю фундаментального поглинання є одним із основних чинників, що визначають оптичні властивості кристалів  $\text{AgInSe}_2\text{-Si(Ge)S(Se)}_2$ . Тому нами вивчалися спектри оптичного поглинання даних сполук. Розраховано коефіцієнт поглинання за формулою що враховує багатократне внутрішнє відбивання в плоскопаралельному зразку по зареєстрованих спектрах пропускання [15].

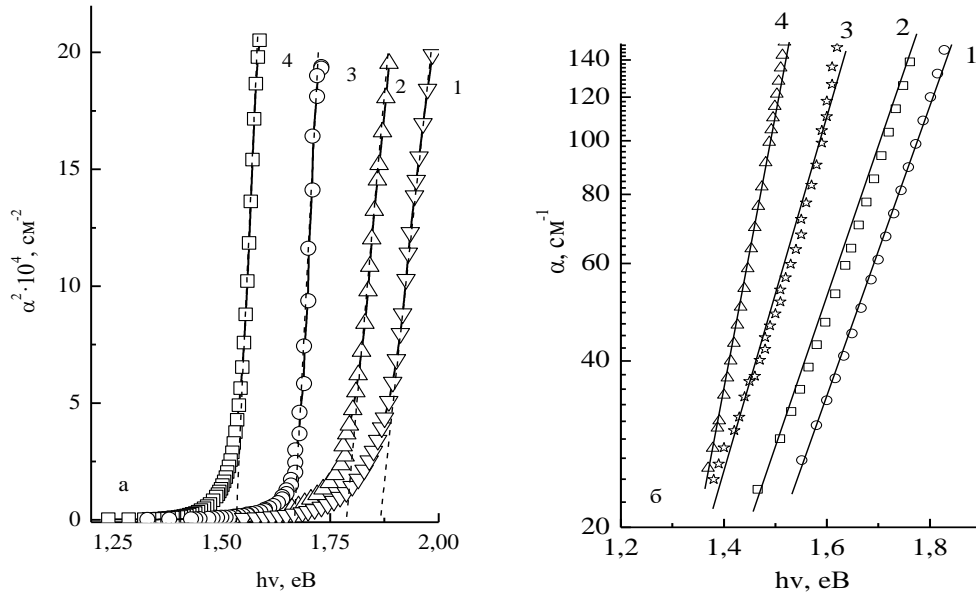


Рис. 5. а) оцінка ширини забороненої зони при T=300K; спектральний розподіл коефіцієнта поглинання  $f(h\nu)=\ln(\alpha)$  при T=300K для сполук: 1.  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$ ; 2.  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ ; 3.  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$ ; 4.  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$ .

Таблиця 1

Оцінка ширина забороненої зони, параметри правила Урбаха та розраховані значення параметрів електрон-фононної взаємодії

Кристали	$E_g$	$E_u$ , eV	$n_i$ $10^{17}$ , $\text{cm}^{-3}$	$\sigma_0$ , відн.од	$h\nu_0$ , ( $\pm 1,0$ ) eV	g
$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$	1,88	0,14	12,34	0,54	0,15	1,23
$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$	1,81	0,15	13,23	0,5	0,15	1,33
$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiSe}_6$	1,67	0,13	11,46	0,54	0,14	1,23
$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeSe}_6$	1,54	0,11	9,70	0,55	0,12	1,21

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[ \frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2} \right\},$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання,  $d$  – товщина зразка,  $T$  – пропускання,  $R$  – коефіцієнт відбивання.

Оскільки потрійні сполуки  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$  є матеріалами з прямими міжзонними переходами [13], то оцінка ширини забороненої зони ( $E_g$ ) проводилась екстраполяцією прямолінійної ділянки залежності  $(\alpha)^2$  від енергії фотона до перетину з віссю абсцис (рис. 5).

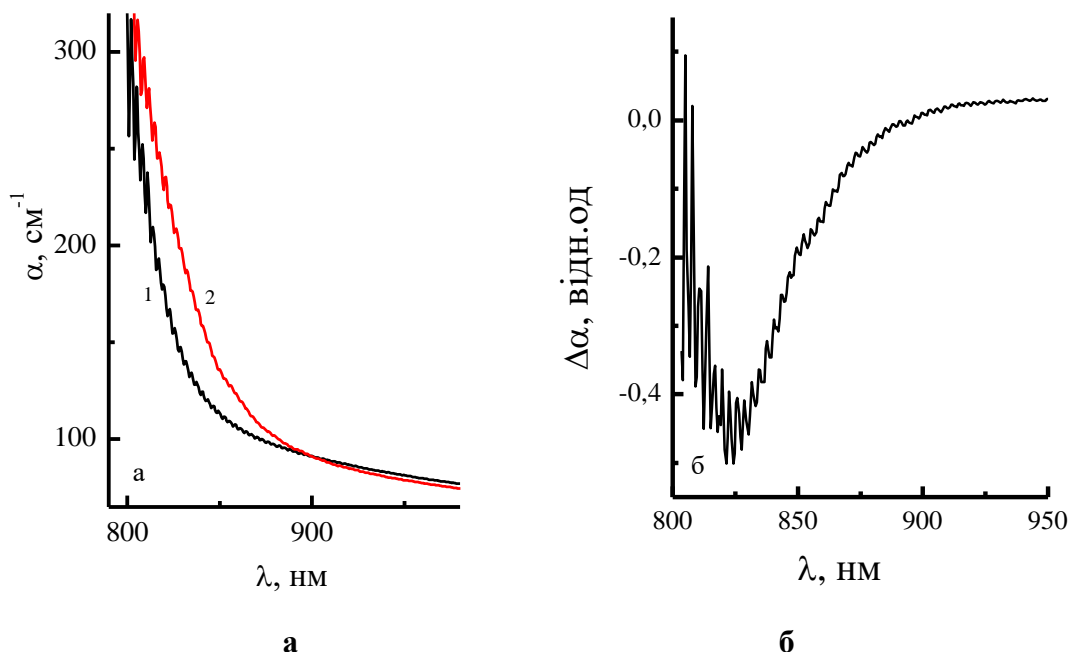
Близькість значень  $E_g$  для кристалів  $\text{AgInSe}_2 - \text{Si(Ge)S(Se)}_2$  (таблиця 1) свідчить, що основну роль у визначенні ширини забороненої зони тетраарних халькогенідів грає природа атомів халькогену (S, Se) і катіони Ag та In концентрація яких в сполуках більша, в порівнянні з концентрацією атомів Si або Ge.

Згідно [13] для досліджуваних сполук в області температур 100 - 300 K, форма краю оптичного поглинання залишається експоненційною та зі зміною температури енергія Урбаха не змінюється (таблиця 1). Виконання правила Урбаха і велике значення  $E_u$  свідчить, що кристали  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si(Ge)S}_6$  і

$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{Si(Ge)Se}_6$  належать до дефектних напівпровідників, що по своїй електронній структурі наближаються до неупорядкованих систем [16]. Згідно правила Урбаха [17] визначений параметр крутизни, який у всьому досліджуваному інтервалі температур апроксимується виразом для краю поглинання, який формується з участю електрон-фононної взаємодії [18, 19]. Визначені параметри представлені в таблиці 1. Як видно, константа взаємодії між електронами/екситонами і фононами (g) є більша 1, що типово для кристалів, які мають дефекти нестехіометрії в катіонних підрешітках [20]. Це добре узгоджується з даними робіт [12, 13].

З метою вивчення можливості найбільш ефективного використання сполук  $\text{AgInSe}_2 - \text{Ge(Se)}_2$  в оптоелектронних приладах проведено дослідження фотоіндукованих зміни коефіцієнта поглинання (рис. 6).

Як видно при освітленні нахил хвоста Урбаха стає менш крутим, що вказує на додаткове поглинання, яке виникає або за рахунок підвищеної концентрації дефектів з енергетичними рівнями в забороненій зоні, або за рахунок появи внутрішнього електричного поля внаслідок створення заряджених дефектів. При більш високих енергіях поглинання зменшується, оскільки загальна кількість метастабільних станів не може бути змінена при



**Рис. 6.** а) спектральна залежність коефіцієнта поглинання 1) до опромінення; 2) під час опромінення лазером 980 нм (1хв); б) зміна коефіцієнта поглинання.

освітленні. Тому збільшення поглинання в одній області енергій призводить до зменшення поглинання в іншій області.

Таким чином при опроміненні лазерами, які збуджують електронну підсистему зміна фотоіндукованого поглинання відбувається не за рахунок зміщення краю смуги власного поглинання, а за рахунок зміни зайнятості власної дефектної підсистеми при фотоіндукованому збудженні.

Фотоіндуковані зміни при опроміненні  $\text{CO}_2$  лазером та лазером 980 нм подібні [21]. А саме, фотоіндуковані зміни відбуваються в області біля краю поглинання, та спостерігається червоний спектральний зсув із збільшенням часу опромінення. Це може бути пояснено домінуванням одного й того ж механізму для двох типів збуджень, а саме – значною електрон-фононою взаємодією. При опроміненні лазером 980 нм фотоіндуковані зміни пов’язані з чистими електронними переходами, які включають рівні захоплення електронного походження всередині забороненої зони, поблизу краю смуги власного поглинання. А при опроміненні  $\text{CO}_2$  лазером ці рівні збуджуються внаслідок взаємодії фононів. Подібність змін, які викликані твердотільним лазером з довжиною хвилі 980 нм та  $\text{CO}_2$  лазером [21] свідчить про принципову роль електрон-фононої взаємодії. Вивчення змін коефіцієнта поглинання поблизу краю смуги власного поглинання при опроміненні твердотільним лазером (980 нм) показує відсутність незворотніх модифікацій. Це дозволяє використовувати ці матеріали для застосування в якості оптично-

керованих матеріалів для видимих та ІЧ-лазерів.

## Висновки

У роботі встановлений характер рівноваг у системах  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S}_2$ . Досліджені політермічні перетини дозволяють вибрати умови росту монокристалів вперше знайдених нецентросиметричних тетраарних халькогенідів  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  і  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$ . На основі аналізу результатів дослідження спектрального розподілу коефіцієнта поглинання кристалів  $\text{AgInSe}_2\text{-Si(Ge)S(Se)}_2$  оцінена ширина забороненої зони. Дослідження оптичних властивостей селенідних сполук у порівнянні з сульфідами показує, що при заміні  $\text{S} \Rightarrow \text{Se}$  зменшується ширина забороненої зони. Встановлено, що під впливом твердотільного лазера з довжиною хвилі 980 нм спостерігаються фотоіндуковані зміни коефіцієнта поглинання.

**Мирончук Г.Л.** – к.ф.м.н., доцент кафедри експериментальної фізики та інформаційно-вимірювальних технологій;

**Сачанюк В.П.** – науковий співробітник;

**Парасюк О.В.** – к.х.н., професор, декан хімічного факультету;

**Замуруєва О.В.** – к.ф.м.н., старший науковий співробітник.

[1] V. P. Sachanyuk, Phase equilibrium and phase properties in quasi-triple systems formed by chalcogenides of elements of 3d - and Ib, IIb, IIIb, IVa, b subgroups (Author's abstract, Candidate of Chemical Science, Lviv, 2008).



- [2] V. P. Sachanyuk, G. P. Gorgut, V. V. Atuchin, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk, *J. Alloys Comp.* 452, 348 (2008) (doi:10.1016/j.jallcom.2006.11.043).
- [3] I. D. Olekseyuk, V. P. Sachanyuk, O. V. Parasyuk, *J. Alloys Comp.* 414(1-2), 73 (2006) (doi:10.1016/j.jallcom.2005.07.025).
- [4] O.V. Krykhovets, L.V. Sysa, I.D. Olekseyuk, T. Glowiyak, *J. Alloys Compds.* 287, 181 (1999) (doi:10.1016/S0925-8388(99)00016-X).
- [5] M. Piasecki, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk and other *J. Sol. State Chem.* 246, 363 (2017) (doi:10.1016/j.jssc.2016.12.011).
- [6] O. V. Parasyuk, V. V. Pavlyuk, O. Y. Khyzhun, *RSC Advances* 6, 90958 (2016) (doi:10.1039/C6RA19558J).
- [7] V. P. Sachanyuk, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk, *J. Alloys Comp.* 443(1-2), 61 (2007) (doi:10.1016/j.jallcom.2006.09.131).
- [8] I.D. Olekseyuk, G.P. Gorgut, M.V. Shevchuk, *Polish J. Chem.* 76 915 (2002).
- [9] O.Y. Khyzhun, O.V. Parasyuk, A.O. Fedorchuk, *Advances in Alloys and Compounds* 1(1), 15 (2014).
- [10] S. Zhang, D. Mei, X. Du, and other, *J. Sol. State Chem.* 238, 21 (2016).
- [11] M. Chmiel, M. Piasecki, G. Myronchuk, G. Lakshminarayana, A. H. Reshak, O. G. Parasyuk, Yu. Kogut, I. V. Kityk., *Spectrochim Acta A* 91:48, (2012) (doi:10.1016/j.saa.2012.01.053).
- [12] O. V. Zamurueva, G. L. Myronchuk, M. V. Khyvshchun, O. V. Parasyuk, *Physics and Chemistry of Solid State* 17(2), 202 (2016) (doi:10.15330/pcss.17.2.202-206).
- [13] M. Makowska-Janusik, I. V. Kityk, G. Myronchuk, *Cryst. Eng. Comm.* 16, 9534 (2014) (doi:10.1039/C4CE01005A).
- [14] O.V. Krykhovets, L.V. Sysa, I.D. Olekseyuk, T. Glowiyak, *J. Alloys Compds.* 287, 181 (1999) (doi:10.1016/S0925-8388(99)00016-X).
- [15] M. Chmiel, M. Piasecki, G. Myronchuk, G. Lakshminarayana, and other, *Spectrochimica Acta Part A* 91, 48 (2012) (doi:10.1016/j.saa.2012.01.053).
- [16] N. Mott, *Electronic processes in non-crystalline substances*. 2nd ed. (M.: Mir, 1982).
- [17] L. Stilbans *Physics of semiconductors* (M.: Sov. Radio, 1967).
- [18] M. V. Kurik, *Maik, Fiz. Tverd. Tela* 33, 615 (1991).
- [19] M.V. Kurik, *Wiley-VCH, Phys. Stat. Sol.* 8(a), 9 (1971) (doi:10.1002/pssa.2210080102).
- [20] T. Panchenko, S. Kopylova, Yu. Osetskii, *Physics of the Solid State* 37 1415 (1995).
- [21] E. Al-Harbi, A. Wojciechowski, N. AlZayed, O.V. Parasyuk, E. Gondek, P. Armatys, A.M. El-Naggar, I.V. Kityk, P. Karasinski *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 111 142 (2013) (doi:10.1016/j.saa.2013.03.054).

G.L. Myronchuk, V.P. Sachanyuk, O.V. Parasyuk, O.V. Zamurujeva

## Phase equilibria and photoinduced changes in systems $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S(Se)}_2$

*Department of General and Inorganic Chemistry, Volyn State University, Voli Ave 13, 43025 Lutsk, Ukraine*

The nature of the equilibria in the  $\text{Ag}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-Si(Ge)S}_2$  systems was established and the polythermal cross sections were studied to allow us to select the optimal growth conditions for single crystals of the tetra-  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{SiS}_6$  and  $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{GeS}_6$  single crystals. A study was made of the spectral distribution of the absorption coefficient and its photoinduced changes. The possibility of using the studied compounds as materials with controlled properties is shown.

**Key words:** polythermal cross sections, quasipotrium system, disordered systems, photoinduced absorption.