

Висновки. Наночастинки цинк оксиду можна отримати за допомогою електрохімічного методу, використовуючи цинкові електроди, розчин кухонної солі як електроліт і джерело постійного струму. Реверсування напряму постійного струму дає можливість синтезувати значну кількість (близько 10 г) порошку за один синтез без чистки електродів. Не доцільно застосовувати змінний струм для синтезу цинк оксиду.

Джерела та література

1. Краевая люминесценция наностержней ZnO при оптическом возбуждении большой мощности / А. Н. Грузинцев, А. Н. Редькин, Е. Е. Якимов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, № 9. – С. 1110–1115.
2. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм : справоч. пособие / Л. И. Миркин. – М. : Наука, 1981. – 496 с.
3. Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электророзрядного распыления / В. С. Бураков, Н. В. Тарасенко, Е. А. Невар и др. // Журн. техн. физики. – 2011. – Т. 81, № 2. – С. 89–97.
4. Оптические свойства полупроводников : справочник / В. И. Гавриленко, А. М. Грехов, Д. В. Корбутяк, В. Г. Литовченко. – Киев : Наук. думка, 1987. – 608 с.
5. Отримання порошоків та колоїдних розчинів цинк оксиду електрохімічним методом / В. В. Філоненко, Б. П. Рудик, Б. Д. Нечипорук та ін. // Теорія і практика сучасного природознавства : зб. наук. пр. – Херсон : ПП Вишемирський В. С., 2007. – Т. 33. – С. 85–87.
6. Спосіб електролітичного одержання дрібнодисперсного цинк оксиду. Патент на винахід № 92078, МПК С22В19/00, С01Г9/00 / Ю. П. Лаворик, Б. Д. Нечипорук, М. Ю. Новоселецький та ін. – 2010.
7. Fan Z. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties / Z. Fan, J. G. Lu // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2005. – Vol. 5. – P. 1561–1573.
8. Morkoç H. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology / H. Morkoç, Ü. Özgür. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. – 469 p.
9. Pradhan D. Parametric study on dimensional control of ZnO nanowalls and nanowires by electrochemical deposition / D. Pradhan, S. Sindhvani, K. Leung // Nanoscale Res. Lett. – 2010. – Vol. 17. – P. 1727–1736.

Нечипорук Богдан, Проц Дмитрій. О целесообразности реверсирования направления тока при получении порошков цинк оксидом методом электрохимического осаждения. Показана возможность получения нанокристаллов оксида цинка электрохимическим способом с использованием цинковых электродов и реверсирования направления постоянного тока. Реверсирование направления тока дает возможность равномерного использования цинковых электродов и обеспечивает постоянное значение силы тока. Синтез при использовании переменного тока имеет низкий выход и получается смесь кристаллического и аморфного продуктов. Полученные наночастицы исследовались методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: цинк оксид, электрохимическое осаждение, изменение направления тока.

Nechiporuk Bogdan, Prots Dmytro. On Advisability of Reversing the Current Direction of Powder Zinc Oxide Obtained by Method of Electrochemical Deposition. The possibility of obtaining nanocrystals of zinc oxide by electrochemical method using zinc electrodes and reversing the direction of DC. Reversing the current direction makes it possible to ensure uniform use of zinc electrodes and a constant value of current strength. These nanoparticles were investigated by X-ray and SEM-analysis. Using alternating current of industrial frequency obtained samples consist of crystalline and amorphous phases.

Key words: zinc oxide, electrochemical deposition, reversing the current direction.

Рівненський державний гуманітарний університет;
Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
25.04.2014 р.

УДК 544.344:544.013:546.571:546.681:546.19:546.22

Тамара Климук
Ірина Мазурець
Іван Олексеюк

Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ при температурі 500 К

За допомогою методу рентгенофазового аналізу досліджено й побудовано ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ при температурі 500 К. При температурі відпаду всі фази системи перебувають у твердому

стані. У системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ при температурі 500 К існує шість трифазних областей, які розділені між собою двофазними полями. У системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ підтверджено існування сполук AgInS_2 , AgIn_5S_8 , Ag_3AsS_3 , AgAsS_2 , InAsS_3 , $\text{In}_{1,7}\text{As}_{0,3}\text{S}_3$, $\text{In}_{1,7}\text{As}_{0,3}\text{S}_3$ (пр. гр. $P-3m1$) та низькотемпературна модифікація сполуки InAsS_3 (пр. гр. $P-3m1$) ізоструктурні, тому між ними утворюється неперервний ряд твердих розчинів.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, ізотермічний переріз, сполука, твердий розчин.

Постановка наукової проблеми та її значення. Одним із напрямів розвитку сучасного напівпровідникового матеріалознавства є ускладнення досліджуваних систем і речовин, які в них утворюються. Серед складних напівпровідникових систем важливе місце посідають квазіпотрійні халькогенідні системи, утворені бінарними напівпровідниковими сполуками, компонентами яких є d-елементи I, II груп, p-елементи III, IV груп періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва та халькогени (p-елементи VI групи) [3; 5; 6]. Ці халькогенідні квазіпотрійні системи, утворені бінарними напівпровідниковими сполуками, що вже мають широке практичне використання як матеріали для напівпровідникової техніки, нелінійної оптики, акустооптики, електрооптики тощо [1; 3; 5; 6].

У цьому аспекті нас цікавить взаємодія сполук Ag_2S , In_2S_3 , As_2S_3 , які володіють напівпровідниковими властивостями. Крім того, As_2S_3 є склоутворювачем, тож у системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ будуть утворюватися склоподібні матеріали. Тому актуальним видається дослідження наведеної вище квазіпотрійної системи, даних щодо якої в літературі немає.

Аналіз досліджень цієї проблеми. Діаграму стану квазібінарної системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ побудовано в роботі [7]. Автори встановили існування двох тетрарних сполук AgInS_2 і AgIn_5S_8 . Сполука AgInS_2 [2; 4; 7; 9; 18–23] утворюється за перитектичною реакцією при температурі 1138 К. Сполука AgIn_5S_8 [7; 11; 16] плавиться конгруентно при температурі 1353 К. Вона кристалізується в структурі шпінелі з періодом елементарної комірки $a = 1,0822$ нм. AgInS_2 існує у двох модифікаціях: низькотемпературна модифікація має кристалічну структуру халькопїриту; перехід у високотемпературну модифікацію з ромбічною структурою відбувається при 893 К.

Діаграму стану системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ досліджено в повному концентраційному інтервалі [8]. У системі існують дві тернарні сполуки Ag_3AsS_3 та AgAsS_2 [8; 12; 13]. Обидві сполуки плавляться конгруентно при 689 К та 753 К, відповідно. Згідно з [14] в умовах жорсткого гарту (швидкість охолодження $\sim 10^6$ К/с) у квазібінарній системі $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ існує область склоутворення в межах 10–100 мол.% As_2S_3 .

Діаграми стану системи $\text{In}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ в літературі немає. Проте відомо про існування сполук InAsS_3 [17] та $\text{In}_{1,7}\text{As}_{0,3}\text{S}_3$ [10].

Методи і матеріали. Для синтезу сплавів використовували прості речовини високого ступеня чистоти Ag – 99,999 мас.%, In – 99,999 мас.%, S – 99,997 мас.% основної речовини та попередньо синтезований As_2S_3 (As – 99,999 мас.% основної речовини).

Враховуючи фізико-хімічні властивості вихідних речовин, вибрано однотемпературний метод синтезу у вакуумованих кварцових ампулах із застосуванням вібраційного перемішування. Температуру в печі підвищували зі швидкістю 20–30 К/год до 1200–1400 К залежно від складу зразків. При максимальній температурі розплави витримували шість годин. Охолоджували зі швидкістю 10–20 К/год до температури відпалу 500 К та відпалювали протягом 600 годин до встановлення рівноважного стану. Після відпалу зразки загартовували у 25 % розчині NaCl. Перед розміщенням зразків у печі проводили попередній синтез у полум'ї киснево-газового пальника для зв'язування вільної сірки з візуальним контролем за ходом реакції.

Дослідження одержаних зразків проводили рентгенофазовим (РФА) аналізом. Рентгенодифракційні спектри відбиттів отримували на дифрактометрі ДРОН-4-13 у режимі покрокового сканування з використанням CuK_α -випромінювання ($2\theta = 10-80^\circ$ із кроком лічильника $0,05^\circ$ та часом експозиції 5 с у точці). Рентгенофазовий аналіз виконано за допомогою програми Powder Cell 2.3 [15].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Використовуючи літературні дані та власні дослідження методом РФА 33 зразків, було побудовано ізотермічний переріз системи при температурі 500 К (рис. 1).

В обмежувальних системах підтверджено існування шести тернарних сполук (AgInS_2 , AgIn_5S_8 , Ag_3AsS_3 , AgAsS_2 , InAsS_3 , $\text{As}_{0,3}\text{In}_{1,7}\text{S}_3$). Виявлено існування твердих розчинів на основі AgIn_5S_8 та InAsS_3 . Усі фази системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ при температурі відпалу перебувають у твердому стані. Сполука $\text{In}_{1,7}\text{As}_{0,3}\text{S}_3$ (пр. гр. $P-3m1$) та низькотемпературна модифікація сполуки InAsS_3 (пр. гр. $P-3m1$) ізоструктурні, унаслідок чого між ними утворюється неперервний ряд твердих розчинів.

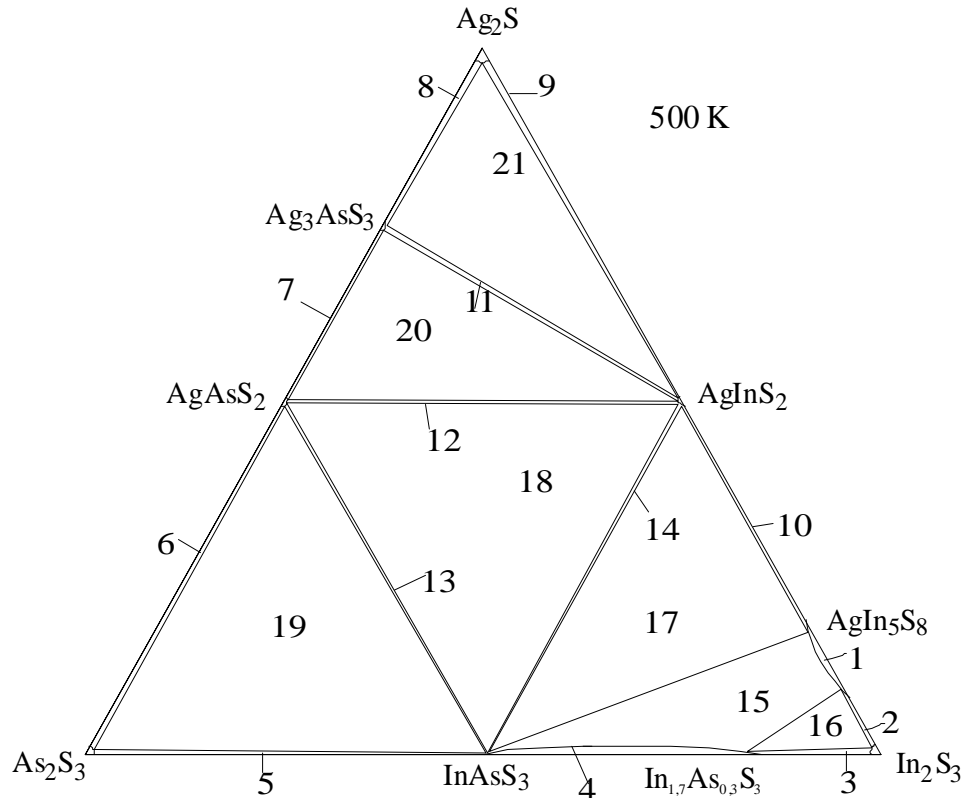


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ при 500 К: 1 – $\alpha\text{-AgIn}_5\text{S}_8$, 2 – $\alpha\text{-AgIn}_5\text{S}_8 + \text{In}_2\text{S}_3$, 3 – $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{In}_{1.7}\text{As}_{0.3}\text{S}_3$, 4 – $\text{InAsS}_3 + \text{In}_{1.7}\text{As}_{0.3}\text{S}_3$, 5 – $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{InAsS}_3$, 6 – $\text{AgAsS}_2 + \text{As}_2\text{S}_3$, 7 – $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 + \text{AgAsS}_2$, 8 – $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_3\text{AsS}_3$, 9 – $\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgInS}_2$, 10 – $\text{AgInS}_2 + \text{AgIn}_5\text{S}_8$, 11 – $\text{AgInS}_2 + \text{Ag}_3\text{AsS}_3$, 12 – $\text{AgInS}_2 + \text{AgAsS}_2$, 13 – $\text{AgAsS}_2 + \text{InAsS}_3$, 14 – $\text{AgInS}_2 + \text{InAsS}_3$, 15 – $\alpha\text{-AgIn}_5\text{S}_8 + \beta(\text{InAsS}_3)$, 16 – $\text{AgIn}_5\text{S}_8 + \text{In}_2\text{S}_3 + \text{In}_{1.7}\text{As}_{0.3}\text{S}_3$, 17 – $\text{AgInS}_2 + \text{AgIn}_5\text{S}_8 + \text{InAsS}_3$, 18 – $\text{AgInS}_2 + \text{AgAsS}_2 + \text{InAsS}_3$, 19 – $\text{AgAsS}_2 + \text{InAsS}_3 + \text{As}_2\text{S}_3$, 20 – $\text{AgInS}_2 + \text{Ag}_3\text{AsS}_3 + \text{AgAsS}_2$, 21 – $\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgInS}_2 + \text{Ag}_3\text{AsS}_3$

У системі існує шість трифазних областей: $\text{Ag}_2\text{S} + \text{AgInS}_2 + \text{Ag}_3\text{AsS}_3$ (21), $\text{AgInS}_2 + \text{Ag}_3\text{AsS}_3 + \text{AgAsS}_2$ (20), $\text{AgInS}_2 + \text{AgAsS}_2 + \text{InAsS}_3$ (18), $\text{AgAsS}_2 + \text{InAsS}_3 + \text{As}_2\text{S}_3$ (19), $\text{AgInS}_2 + \text{AgIn}_5\text{S}_8 + \text{InAsS}_3$ (17), $\text{AgIn}_5\text{S}_8 + \text{In}_2\text{S}_3 + \text{In}_{1.7}\text{As}_{0.3}\text{S}_3$ (16). Трифазні області розділені двофазними полями: $\text{AgInS}_2 + \text{Ag}_3\text{AsS}_3$ (11), $\text{AgInS}_2 + \text{AgAsS}_2$ (12), $\text{AgAsS}_2 + \text{InAsS}_3$ (13), $\text{AgInS}_2 + \text{InAsS}_3$ (14), $\alpha\text{-AgIn}_5\text{S}_8 + \beta(\text{InAsS}_3)$ (15), $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_3\text{AsS}_3$ (8), $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 + \text{AgAsS}_2$ (7), $\text{AgAsS}_2 + \text{As}_2\text{S}_3$ (6), $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{InAsS}_3$ (5), $\text{InAsS}_3 + \text{In}_{1.7}\text{As}_{0.3}\text{S}_3$ (4), $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{In}_{1.7}\text{As}_{0.3}\text{S}_3$ (3), $\alpha\text{-AgIn}_5\text{S}_8 + \text{In}_2\text{S}_3$ (2).

Висновки. За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз системи $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ при температурі 500 К. У системі підтверджено існування шести тернарних сполук AgInS_2 , AgIn_5S_8 , Ag_3AsS_3 , AgAsS_2 , InAsS_3 , $\text{In}_{1.7}\text{As}_{0.3}\text{S}_3$ та твердих розчинів на основі AgIn_5S_8 та InAsS_3 .

Джерела та література

1. Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Порецкая. – М.: Наука, 1975. – 219 с.
2. Боднар И. В. Фазовые равновесия и выращивание монокристаллов твердых растворов системы $\text{AgGaS}_2-\text{AgInS}_2$ / И. В. Боднар // Неорганические материалы. – 1979. – Т. 15. – С. 1658–660.
3. Квазіпотрійні халькогенідні системи / І. Д. Олексеюк, О. В. Парасюк, Л. В. Піскач, О. Ф. Змій. – Луцьк: РВВ «Вежа» Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки, 1999. – 164 с.
4. Маковецкая Л. А. Термическая проводимость тетрарных халькогенидов типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}\text{X}_2^6$ / Л. А. Маковецкая, Н. Н. Белевич, И. В. Боднар // Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20. – С. 322–325.
5. Олексеюк І. Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах $\text{Me}-\text{B}^{\text{V}}-\text{C}^{\text{VI}}$ [D^{VII}] / І. Д. Олексеюк. – Луцьк: РВВ «Вежа» Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки, 1995. – 348 с.
6. Олексеюк І. Д. Халькогенідні системи / І. Д. Олексеюк. – Луцьк: Волин. нац. ун-т ім. Лесі Українки, 2011. – 218 с.

7. Сложные халькогениды в системах $A^I-B^{III}-C^{VI}$ / В. Б. Лазарев, З. З. Киш, Е. Ю. Переш, Е. Е. Семрад. – М. : Металлургия, 1993. – 240 с.
8. Фазові рівноваги в системі $Ag_2S-As_2S_3$ // Сучасні проблеми хімії : зб. тез доп. XIII Всеукр. конф. з міжнар. участю студ. та асп. (Київ, 25–27 квіт. 2012 р.) / Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка, Укр. хім. т-во ім. Д. І. Менделєєва. – К. : Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка, 2012. – 223 с.
9. Bodnar I. V. X-ray study of the thermal Expansion anisotropy in $AgGaS_2$ and $AgInS_2$ compounds over the temperature range from 80 to 650 K / I. V. Bodnar, N. S. Orlova // Phys. Status Solidi A. – 1985. – Vol. 91. – P. 503–507.
10. Diehl R. The Crystal Structure of γ - In_2S_3 Stabilized by As or Sb / R. Diehl, C. D. Carpentier, R. Nitsche // Acta Crystallogr. – 1976. – Vol. 32. – P. 1257–1260.
11. Gastaldy L. On the space groups of two thiospinels / L. Gastaldy, L. Scaramuzza // Acta Crystallogr. B. – 1979. – Vol. 35. – P. 2283–2284.
12. Harker D. The application of the three-dimensional patterson method and the crystal structures of proustite, Ag_3AsS_3 and pyrargyrite, Ag_3SbS_3 / D. Harker // J. Chem. Phys. – 1936. – Vol. 4. – P. 381–390.
13. Hellner E. Die Struktur des Smithits $AgAsS_2$ / E. Hellner, H. Burzlaff // Naturwissenschaften. – 1964. – Vol. 51. – P. 35–36.
14. Investigation on glass in the As–Ag–S system / Jun Liu, J. J. Videau, B. Tanguy, J. Portier, J. M. Reau // Mater. Res. Bull. – 1988. – Vol. 23. – P. 1315–1320.
15. Kraus W. Powder Cell – a program for structure representation and manipulation of crystal structures and calculations of the resulting X-ray powder pattern / W. Kraus, G. Noltze // J. Appl. Cryst. 29. – 1996. – Vol. 29. – P. 301–303.
16. Preparation and properties of the compounds β - In_2S_3 , $AgIn_5S_8$ and $CuIn_5S_8$ / I. V. Bodnar, A. G. Karoza, B. V. Korzun, G. F. Smirnovar // Inorg. Mater. – 1981. – Vol. 17. – P. 152–55.
17. Preparation and X-ray Diffraction Study of the Compound $InAsS_3$ / I. S. Chaus, V. P. Chalyi, G. N. Novitskaya et al. // J. Inorg. Chem. (Transl. of Zh. Neorg. Khim.). – 1976. – Vol. 21. – P. 888–889.
18. Range K. J. High pressure transformations of chalcogenides with chalcopyrite structure. – I. Indium – containing compounds / K. J. Range, G. Engert, A. Weiss // Solid State Comm. – 1969. – Vol. 7. – P. 1749–1752.
19. Roblins M. Preparation and some properties of materials in system of the type $M^1M^3S_2-M^1M^3Se_2$, where $M^1 = Cu, Ag$, and $M^3 = Al, Ga, In$ / M. Roblins, V. G. Lambrech // Mater. Res. Bull. – 1973. – Vol. 8. – P. 703–708.
20. Roblins M. Solid solution formation in Chalkopyrite systems of the type $AgInX_2-AgM^3X_2$, where $M = Al, Ga$, and $X = S, Se$ / M. Roblins, V. G. Lambrech // J. Solid State Chem. – 1975. – Vol. 15. – P. 167–170.
21. Roblins M. Solid solution formation in the system $CuM^3X_2-AgM^3X_2$, where $M^3 = Al, Ga, In$ and $X_2 = S, Se$ / M. Roblins, J. Phillips, V. G. Lambrech // J. Solid State Chem. – 1973. – Vol. 34. – P. 1205–1209.
22. Roth R. S. Comments on the system $Ag_2S-In_2S_3$ / R. S. Roth, H. S. Parker, W. S. Brower // Mater. Res. Bull. – 1973. – Vol. 8. – P. 333–338.
23. Thermal expansion of orthorhombic $AgInS_2$ / N. S. Orlova, I. V. Bodnar, T. E. Zhabko, O. F. Kochkarik // Inorg. Mater. – 1990. – Vol. 26. – P. 1369–1370.

Олексюк Иван, Климук Тамара, Мазурец Ирина. Изотермический разрез системы $Ag_2S-In_2S_3-As_2S_3$ при температуре 500 К. Методом рентгенофазового анализа исследовано и построено изотермический разрез системы $Ag_2S-In_2S_3-As_2S_3$ при температуре 500 К. Все фазы системы находятся в твердом состоянии. В системе $Ag_2S-In_2S_3-As_2S_3$ при температуре 500 К существует шесть трифазных областей, которые разделены между собой двофазными полями. В системе подтверждено существование соединений $AgInS_2$, $AgIn_5S_8$, Ag_3AsS_3 , $AgAsS_2$, $InAsS_3$, $In_{1.7}As_{0.3}S_3$. $In_{1.7}As_{0.3}S_3$ (пр. гр. $P-3m1$) и низкотемпературная модификация соединения $InAsS_3$ (пр. гр. $P-3m1$) изоструктурные, поэтому между ними образуется непрерывный ряд твердых растворов.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, изотермический разрез, соединение, твердый раствор.

Olekseyuk Ivan, Klymuk Tamara, Mazurets' Iryna. Isothermal Section of the $Ag_2S-In_2S_3-As_2S_3$ System at 500 K. The $Ag_2S-Ga_2S_3-As_2S_3$ system was investigated by X-ray phase analysis methods, and an isothermal section of the systems $Ag_2S-In_2S_3-As_2S_3$ at 500 K was constructed. All phases at this temperature exist in solid state. There are six three-phase fields that are separated by two-phase equilibria in the $Ag_2S-In_2S_3-As_2S_3$ system at 500 K. The existence of the compounds $AgInS_2$, $AgIn_5S_8$, Ag_3AsS_3 , $AgAsS_2$, $InAsS_3$, $In_{1.7}As_{0.3}S_3$ in the $Ag_2S-In_2S_3-As_2S_3$ system was confirmed. $In_{1.7}As_{0.3}S_3$ (S. G. $P-3m1$) and the low-temperature modification of $InAsS_3$ (S. G. $P-3m1$) are isostructural compounds, and therefore form a continuous solid solution series.

Key words: X-ray phase analysis, isothermal section, compound, solid solutions.