

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ/CONDENSED MATTER PHYSICS

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.164.77>ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ β -TlInS₂-AgInS₂

Научная статья

Матиев А.Х.^{1,*}¹ Грозненский государственный нефтяной технический университет им. М. Д. Милионщикова, Грозный, Российская Федерация¹ Ингушский государственный университет, Магас, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (matiyev-akhmet[at]yandex.ru)

Аннотация

Впервые детально изучены фазовые равновесия в системе β -TlInS₂-AgInS₂ во всем концентрационном интервале и построена методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов, а также измерениями пикнометрической плотности и электропроводности. Результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов находятся в полном соответствии с результатами дифференциального и термического анализов, а также согласуются с результатами измерений удельной электропроводности и пикнометрической плотности. Построена T–x диаграмма состояния. Установлены границы областей твердых растворов как на основе β -TlInS₂ (2.0 мол. % AgInS₂), так и на основе AgInS₂ (1.0 мол. % β -TlInS₂) при температуре 300 К.

Ключевые слова: синтез, соединения, ампула, вакуум, анализ, печь, отжиг, электропроводность, плотность.

DIAGRAM OF THE STATE OF THE β -TlInS₂-AgInS₂ SYSTEM

Research article

Matiyev A.H.^{1,*}¹ Grozny State Oil Technical University named after M. D. Millionshchikov, Grozny, Russian Federation¹ Ingush State University, Magas, Russian Federation

* Corresponding author (matiyev-akhmet[at]yandex.ru)

Abstract

For the first time, phase equilibria in the β -TlInS₂-AgInS₂ system have been studied in detail across the entire concentration range and constructed using differential thermal analysis (DTA) and X-ray phase analysis (XPA) methods, as well as pycnometric density and electrical conductivity measurements. The results of X-ray phase and X-ray structural analyses are in full accord with the results of differential and thermal analyses, and also correspond to the results of measurements of specific electrical conductivity and pycnometric density. A T–x state diagram has been constructed. The boundaries of the solid solution regions based on both β -TlInS₂ (2.0 mol. % AgInS₂) and AgInS₂ (1.0 mol. % β -TlInS₂) at a temperature of 300 K have been established.

Keywords: synthesis, compounds, ampoule, vacuum, analysis, furnace, annealing, electrical conductivity, density.

Введение

Соединения TlInS₂ и AgInS₂, принадлежащие к новым группам полупроводников A^{III}B^{III}C₂^{VI} и A^IB^{III}C₂^{VI}, представляют значительный интерес для современной оптоэлектроники и в последние годы активно изучаются. В частности, дисульфид индия серебра, обладающий халькопиритовой структурой с упорядоченной подрешеткой катионов и элементарной ячейкой из восьми атомов (2Ag, 2In, 4S), характеризуется близким к 2 отношением параметров c/a [1], [2], [3] и относится к материалам класса A^IB^{III}C₂^{VI}, перспективным для использования в солнечной энергетике [4]. Комбинирование слоев AgInS₂ и CuInSe₂ на основе CdS позволяет существенно повысить эффективность преобразования солнечной энергии — до нескольких десятков процентов [5]. В многослойных структурах возможно управлять параметрами объемного заряда и степенью разделения носителей, что стимулирует дальнейшие исследования таких систем.

Соединение TlInS₂ является характерным представителем недавно открытого типа неполновалентных полупроводников, для которых свойственно наличие двух самостоятельных структурных фрагментов — октаэдра с ионами Tl⁺ и тетраэдра с ионами In³⁺ [6], а также перспективным материалом для разработки оптических и оптоэлектронных приборов. Возможность формирования ограниченных твердых растворов на основе соединений, относящихся к различным кристаллографическим типам, ранее была нами изучена в работах [7], [8], [9], [10]. В работе [11] говорится о проведенном физико-химическом анализе и исследовании физических свойств системы AgInS₂- β -TlInS₂ с целью построения диаграммы состояния. Однако в самой работе диаграмма состояния системы AgInS₂- β -TlInS₂ не представлена, а также отсутствуют результаты исследований физических свойств этой системы.

Настоящее исследование впервые посвящено изучению взаимодействия в системе TlInS₂-AgInS₂ во всем диапазоне составов.

Методы и принципы исследования

Для построения диаграммы состояния системы TlInS₂-AgInS₂ были синтезированы соединения TlInS₂ и AgInS₂. В качестве исходных веществ использовали высокочистые элементы: Tl-000, S-ОСЧ-16-5, In-000 и Ag с чистотой 99,999 %. С поверхности серебра предварительно удаляли окисную плёнку и иные загрязнения выдержкой в 5%-м растворе

HNO_3 в течение 8–10 минут, после чего металл промывали дистиллированной водой. Таллий очищали вакуумной дистилляцией. Кварцевые ампулы для синтеза (внутренний диаметр 25 мм) предварительно травили 40%-м раствором HF (5 минут), тщательно промывали и прокаливали в вакуумной печи при 1400 К. Чтобы избежать взаимодействия расплава с кварцем, внутренние стенки ампул покрывали графитовым слоем. Синтез соединений осуществляли сплавлением компонентов, взятых в стехиометрических количествах, в вакуумированных кварцевых ампулах. Температура синтеза составляла 1300 К для AgInS_2 и 1100 К для TlInS_2 . Полученные расплавы выдерживали при указанных температурах 4 часа с интенсивным перемешиванием, затем медленно охлаждали до 750 К. Однофазность и однородность сплавов контролировали методами ДТА, рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа, а также измерениями пикнометрической плотности и удельной электропроводности.

На основе исходных соединений было подготовлено 20 навесок по 6 г состава $\text{Tl}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 1$), синтезированных по той же технологии. ДТА проводили по методике, изложенной в [7], [9], [10]. Рентгенофазовый анализ выполняли на установке Дрон-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, 40 кВ, 20 мА, скорость сканирования $10^\circ/\text{мин}$); порошковый образец вращали во время съёмки.

Основные результаты

Диаграмма состояния системы $\text{TlInS}_2\text{--AgInS}_2$, полученная на основе данных ДТА, РФА, РСА, а также результатов измерений удельной электропроводности и пикнометрической плотности, представлена на рисунке 1. Система образует квазибинарный разрез с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии [11] и имеет эвтектический характер. Геометрический анализ диаграммы позволяет установить особенности взаимодействия соединений.

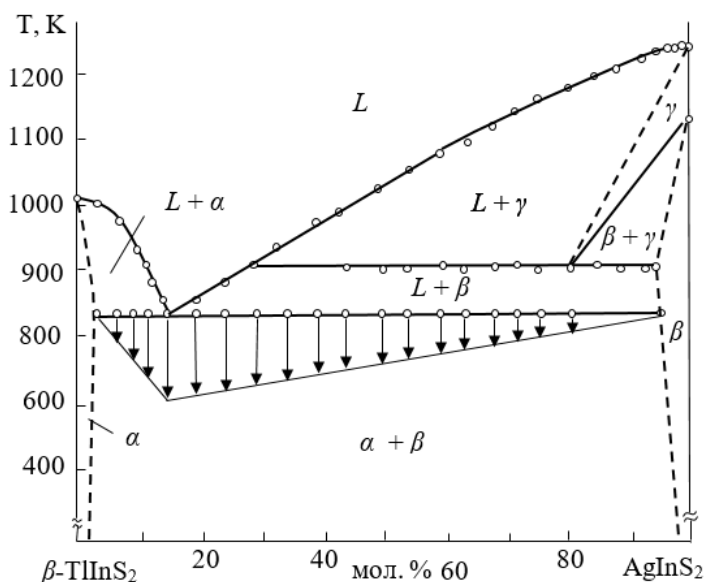
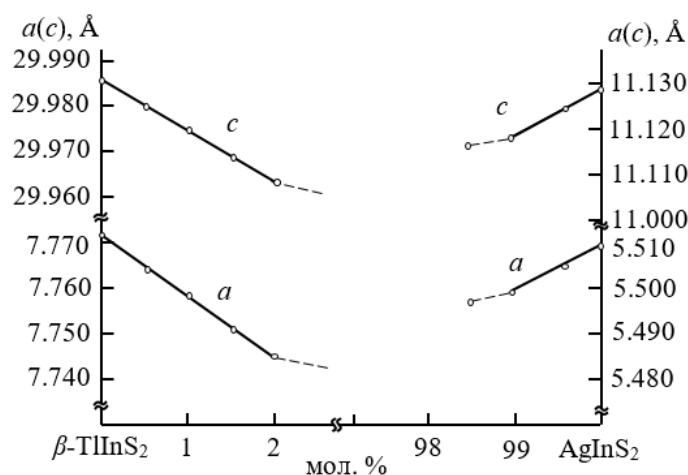


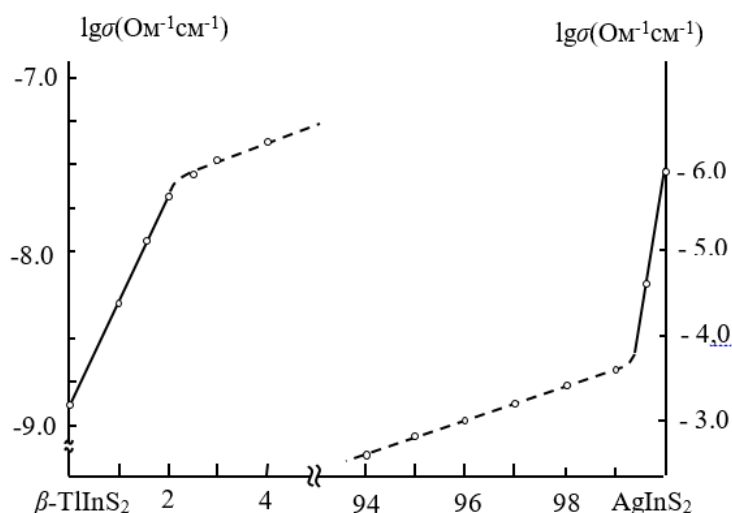
Рисунок 1 - Диаграмма состояния системы $\beta\text{-TlInS}_2\text{--AgInS}_2$

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.164.77.1>

Кривая ликвидуса отражает температуру плавления последних кристаллов твердой фазы, тогда как кривая солидуса указывает на температуру появления первых порций жидкости. Эти кривые разделяют диаграмму на три области: полностью жидкую (L), полностью твердую ($\alpha + \beta$) и двухфазную ($L + \text{тв}$). Линии ликвидуса, соответствующие растворам α и β , сходятся в эвтектической точке состава 14 мол. % AgInS_2 и температуры 830 К. Диаграмма напоминает простую эвтектику, но отличается наличием двух полей твердых растворов α и β и тем, что эвтектическая линия не достигает осей компонентов. Для уточнения координат эвтектики был построен треугольник Таммана. Со стороны TlInS_2 температура расплавов повышается от эвтектики к температуре плавления. В области AgInS_2 наблюдается иная картина: в зоне ($L + \text{тв}$) присутствует область расслаивания ($L + \gamma$), связанная, вероятно, с образованием нестабильного раствора и ограниченная сверху линией ликвидуса, а снизу — горизонтальным участком, параллельным оси состава. Расслаивание связано с одновременной кристаллизацией и формированием второй жидкой фазы. Температура упорядочения AgInS_2 по нашим данным составляет 1138 К, что согласуется с [12], [13], а температура плавления равна 1237 К. Максимальная взаимная растворимость компонентов при эвтектической температуре составляет около 3 мол. %. На основании типа взаимодействия диаграмма относится к VI типу по классификации Розебома [14]. На рисунке 2 представлены зависимости параметров тетрагональных ячеек $\text{Tl}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InS}_2$ от состава. В интервалах 98–100 мол. % TlInS_2 и 99–100 мол. % AgInS_2 , соответствующих областям существования твердых растворов, параметры решетки изменяются аддитивно. При содержании Ag выше 2 мол. % в TlInS_2 и Tl выше 1 мол. % в AgInS_2 появляются характерные отклонения.

Рисунок 2 - Зависимость изменения параметров кристаллической решетки от состава в системе β -TlInS₂-AgInS₂DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.164.77.2>

Изотермы зависимости удельной электропроводности $\sigma = f(x)$ (рис. 3) хорошо согласуются с видом диаграммы состояния и содержат изломы, подтверждающие образование твердых растворов.

Рисунок 3 - Зависимость удельной электропроводности сплавов системы β -TlInS₂-AgInS₂ от концентрацииDOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.164.77.3>

Уточнённые границы взаимной растворимости составляют 2,0 мол. % со стороны TlInS₂ и 1,0 мол. % со стороны AgInS₂. Таблица 1 содержит данные о рентгеновской и пикнометрической плотности исходных соединений и твёрдых растворов. Плотности, рассчитанные на основе PCA, находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями, что позволяет отнести твёрдые растворы к типу замещения [15]. Из анализа данных видно характерное изменение плотности на границах растворимости.

Таблица 1 - Значения рентгеновской и пикнометрической плотностей как исходных соединений, так и твердых растворов системы β -TlInS₂-AgInS₂DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.164.77.4>

Состав	Плотность рентг.г/см ³	Плотность пикн.г/см ³	Состав	Плотность рентг.г/см ³	Плотность пикн.г/см ³
β -TlInS ₂	5,772	5,731	AgInS ₂	4,91	4,887
β -Tl _{0,99} Ag _{0,01} InS ₂	5,790	5,750	Tl _{0,005} Ag _{0,995} InS ₂	4,95	4,897
β -Tl _{0,98} Ag _{0,02} InS ₂	5,881	5,771	Tl _{0,01} Ag _{0,99} InS ₂	4,98	4,936
β -Tl _{0,975} Ag _{0,025} InS ₂	5,879	5,772	Tl _{0,015} Ag _{0,985} InS ₂	4,99	4,947

**Заключение**

1. Впервые исследовано взаимодействие соединений TlInS_2 и AgInS_2 во всём диапазоне концентраций.
2. Установлено, что соединения образуют ограниченные твердые растворы (тип VI по классификации Розебома) с взаимной растворимостью до 2 мол. % со стороны TlInS_2 и до 1 мол.% со стороны AgInS_2 .
3. Зависимости удельной электропроводности и пикнометрической плотности подтверждают образование ограниченных твердых растворов и согласуются с данными диаграммы состояния.

Конфликт интересов

Не указан.

Conflict of Interest

None declared.

Рецензия

Сообщество рецензентов Международного научно-исследовательского журнала
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.164.77.5>

Review

International Research Journal Reviewers Community
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.164.77.5>

Список литературы / References

1. Палатник Л.С. Исследование закономерностей в полупроводниковых системах типа $\text{A}_2^{\text{I}}\text{C}^{\text{VI}}\text{--B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ / Л.С. Палатник, Е.К. Белова // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. — 1967. — Т. 3. — № 12. — С. 2194–2202.
2. Kazmerski L.L. The Utilization of I-III-IV₂ Ternary Compound Semiconductors in Thin-Film Heterovoltaic Devices / L.L. Kazmerski // Institute of Physics Conference Series. — 1977. — № 35. — P. 217–228.
3. Shukat A. Tetragonal distortion for $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ Chalcopyrite Compounds / A. Shukat, R.D. Singh // Physics and Chemistry of Solids. — 1978. — Vol. 39. — № 12. — P. 1269–1272.
4. Чопра К. Тонкопленочные солнечные элементы / К. Чопра, С. Дас. — Москва : Мир, 1986. — 440 с.
5. Абдуллаев М.А. Получение и свойства каскадного преобразователя солнечной энергии с двумя гетеропереходами $\text{CuInSe}_2\text{--AgInSe}_2\text{--CdS}$ / М.А. Абдуллаев, А.Б. Алхасов, Дж.Х. Магомедова // Неорганические материалы. — 2014. — Т. 50. — № 3. — С. 250–255.
6. Guseinov G.D. On New Analogs of TlSe-Type Semiconductor Compounds / G.D. Guseinov, G.B. Abdullayev, S.M. Bidzinova // Physics Letters A. — 1970. — Vol. 33. — № 7. — P. 412–422.
7. Гусейнов Г.Д. Диаграмма состояния системы $\text{TlInSe}_2\text{--CuInSe}_2$ / Г.Д. Гусейнов, А.У. Мальсагов, А.Х. Матиев // Известия Академии наук СССР. Серия: Неорганические материалы. — 1984. — Т. 20. — № 10. — С. 1618–1620.
8. Георгобиани А.Н. Диаграммы состояния систем $\text{TlInSe}_2\text{--CuInSe}_2$ и $\text{TlInSe}_2\text{--AgInSe}_2$ / А.Н. Георгобиани, А.Х. Матиев, Б.М. Хамхоев [и др.] // Сборник научных трудов Ингушского государственного университета. — Нальчик : Эль-Фа, 2004. — Вып. 2. — С. 321–332.
9. Георгобиани А.Н. Диаграмма состояния системы $\text{TlGaSe}_2\text{--CuGaSe}_2$ / А.Н. Георгобиани, А.Х. Матиев, Б.М. Хамхоев [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия: Неорганические материалы. — 2005. — Т. 41. — № 2. — С. 148–150.
10. Матиев А.Х. Т-х-диаграмма системы $\text{TlGaSe}_2\text{--AgGaSe}_2$ / А.Х. Матиев, А.В. Янарсаев, Р.Т. Успажиев [и др.] // Неорганические материалы. — 2015. — Т. 51. — № 7. — С. 730–732.
11. Хамхоев Б.М. Физико-химический анализ и исследование физических свойств системы $\text{AgInS}_2\text{--TlInS}_2$ с целью построения диаграммы состояния / Б.М. Хамхоев, А.В. Евлоев [и др.] // Рефлексия. — 2020. — № 2. — С. 62–68.
12. Shay J.L. Ternary chalcopyrite semiconductors. Growth, Electronic Properties and Applications / J.L. Shay, J.H. Wernick. — Oxford : Pergamon Press, 1975. — 245 p.
13. Палатник Л.С. О тройных полупроводниковых халькогенидах типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ / Л.С. Палатник, Е.И. Рогачева // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. — 1966. — Т. 12. — № 4. — С. 659–666.
14. Аносов В.Я. Основные начала физико-химического анализа / В.Я. Аносов, С.А. Погодин. — Москва, Ленинград : Издательство Академии наук СССР, 1947. — 889 с.
15. Бочвар А.А. Металловедение / А.А. Бочвар. — Москва : Металлургиздат, 1956. — 495 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Palatnik L.S. Issledovanie zakonornostej v poluprovodnikovyx sistemakh tipa $\text{A}_2^{\text{I}}\text{C}^{\text{VI}}\text{--B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ [«Study of regularities in semiconducting systems of the type $\text{A}_2^{\text{I}}\text{C}^{\text{VI}}\text{--B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$] / L.S. Palatnik, E.K. Belova // Izvestiya Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Inorganic Materials]. — 1967. — Vol. 3. — № 12. — P. 2194–2202. [in Russian]
2. Kazmerski L.L. The Utilization of I-III-IV₂ Ternary Compound Semiconductors in Thin-Film Heterovoltaic Devices / L.L. Kazmerski // Institute of Physics Conference Series. — 1977. — № 35. — P. 217–228.
3. Shukat A. Tetragonal distortion for $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ Chalcopyrite Compounds / A. Shukat, R.D. Singh // Physics and Chemistry of Solids. — 1978. — Vol. 39. — № 12. — P. 1269–1272.
4. Chopra K. Tonkoplenochnye solnechnye elementy [Thin film solar cells] / K. Chopra, S. Das. — Moscow : Mir, 1986. — 440 p. [in Russian]



5. Abdullaev M.A. Poluchenie i svojstva kaskadnogo preobrazovatelya solnechnoj energii s dvumya geteroperekhodami $\text{CuInSe}_2\text{--AgInSe}_2\text{--CdS}$ [Fabrication and properties of $\text{CuInSe}_2\text{--AgInSe}_2\text{--CdS}$ double heterojunction cascade solar cells] / M.A. Abdullaev, A.B. Alkhasov, D.K. Magomedova // *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials]. — 2014. — Vol. 50. — № 3. — P. 250–255. [in Russian]
6. Guseinov G.D. On New Analogs of TlSe-Type Semiconductor Compounds / G.D. Guseinov, G.B. Abdullayev, S.M. Bidzinova // *Physics Letters A*. — 1970. — Vol. 33. — № 7. — P. 412–422.
7. Guseinov G.D. Diagramma sostoyaniya sistemy $\text{TlInSe}_2\text{--CuInSe}_2$ [$\text{TlInSe}_2\text{--CuInSe}_2$ systems state diagrams] / G.D. Guseinov, A.U. Malsagov, A.Kh. Matiev // *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Seriya: Neorganicheskie materialy* [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Series: Inorganic Materials]. — 1984. — Vol. 20. — № 10. — P. 1618–1620. [in Russian]
8. Georgobiani A.N. Diagrammy sostoyaniya sistem $\text{TlInSe}_2\text{--CuInSe}_2$ i $\text{TlInSe}_2\text{--AgInSe}_2$ [Phase diagrams of the $\text{TlInSe}_2\text{--CuInSe}_2$ and $\text{TlInSe}_2\text{--AgInSe}_2$ systems] / A.N. Georgobiani, A.Kh. Matiev, B.M. Khamkhoev [et al.] // *Sbornik nauchnykh trudov Ingushskogo gosudarstvennogo universiteta* [Collection of scientific works of the Ingush State University]. — Nalchik : El-Fa, 2004. — Issue 2. — P. 321–332. [in Russian]
9. Georgobiani A.N. Diagramma sostoyaniya sistemy $\text{TlGaSe}_2\text{--CuGaSe}_2$ [Phase diagram of the $\text{TlGaSe}_2\text{--CuGaSe}_2$ system] / A.N. Georgobiani, A.Kh. Matiev, B.M. Khamkhoev [et al.] // *Izvestiya Rossijskoj akademii nauk. Seriya: Neorganicheskie materialy* [Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Series: Inorganic Materials]. — 2005. — Vol. 41. — № 2. — P. 148–150. [in Russian]
10. Matiev A.Kh. $T\text{--}x$ -diagramma sistemy $\text{TlGaSe}_2\text{--AgGaSe}_2$ [$T\text{--}x$ phase diagram of the $\text{TlGaSe}_2\text{--AgGaSe}_2$ system] / A.Kh. Matiev, A.V. Yanarsaev, R.T. Uspazhiev [et al.] // *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials]. — 2015. — Vol. 51. — № 7. — P. 730–732. [in Russian]
11. Khamkhoev B.M. Fiziko-khimicheskij analiz i issledovanie fizicheskikh svojstv sistemy $\text{AgInS}_2\text{--TlInS}_2$ s cel'yu postroeniya diagrammy sostoyaniya [Physical and chemical analysis and investigation of physical properties of the $\text{AgInS}_2\text{--TlInS}_2$ system in order to build a state diagram] / B.M. Khamkhoev, A.V. Evloev [et al.] // *Refleksiya* [Reflection]. — 2020. — № 2. — P. 62–68. [in Russian]
12. Shay J.L. Ternary chalcopyrite semiconductors. Growth, Electronic Properties and Applications / J.L. Shay, J.H. Wernick. — Oxford : Pergamon Press, 1975. — 245 p.
13. Palatnik L.S. O trojnykh poluprovodnikovyx khal'kogenidakh tipa $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{V}}_2$ [On ternary semiconductor chalcogenides of $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{V}}_2$ type] / L.S. Palatnik, E.I. Rogacheva // *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Neorganicheskie materialy* [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Inorganic Materials]. — 1966. — Vol. 12. — № 4. — P. 659–666. [in Russian]
14. Anosov V.Ya. Osnovnye nachala fiziko-khimicheskogo analiza [Fundamentals of physicochemical analysis] / V.Ya. Anosov, S.A. Pogodin. — Moscow, Leningrad : Publishing House of the USSR Academy of Science, 1947. — 889 p. [in Russian]
15. Bochvar A.A. Metallovedenie [Metal Science] / A.A. Bochvar. — Moscow : Metallurgizdat, 1956. — 495 p. [in Russian]