

УДК 544.015.3

Н.М. Блашко, І.Д. Олексеюк докт. хім. наук, проф.; Л.Д. Гулай докт. хім. наук, проф., О.В. Марчук канд. хім. наук, доц.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Україна

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К

N.M. Blashko, I.D. Olekseyuk Dr., Prof., L.D. Gulay Dr., Prof., O. V. Marchuk Ph.D., Assoc. Prof.

PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ SYSTEM AT TEMPERATURE 770 K

Інтерес до вивчення халькогенідних систем зумовлений пошуком нових матеріалів для інфрачервоної та нелінійної оптики. Вивчення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ є одним із етапів з'ясування природи хімічної взаємодії компонентів у системах аналогічного типу ($\text{R}_2\text{X}_3 - \text{C}^{\text{III}}\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (R – PЗМ; C^{III} – In, Ga; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se)) і умов утворення та існування нових тетрарних фаз.

Вихідними компонентами досліджуваної системи є бінарні напівпровідникові сполуки Pr_2S_3 , In_2S_3 та GeS_2 , кристалічна структура яких детально вивчена та описана у науковій літературі [1-5].

Для встановлення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ було синтезовано 32 сплави. Зразки отримували розтопленням високочистих елементів (вміст основного компонента не менше 99,99 ваг.%) у вакуумованих кварцевих контейнерах циліндричної форми. Синтез сплавів здійснювали в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Сплави нагрівали до температури 1370 К; за цієї температури їх витримували протягом чотирьох годин. Після цього вони були повільно охолоджені (10 К/год) до температури відпалу (770 К), який тривав 500 годин. Після відпалу сплави загартовували у холодній воді.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за дифрактограмами, які були отримані на дифрактометрі ДРОН 4-13 ($2\Theta = 10 - 80^\circ$; $\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, крок сканування – 0.05° , експозиція у кожній точці – 4 с). Обробку даних здійснювали за допомогою пакету програм CSD [6].

В обмежуваних бінарних системах дослідженої квазіпотрійної системи за температури відпалу сплавів нами підтверджено існування чотирьох тернарних сполук: Pr_3InS_6 (ПГ $P2_12_12$, ромбічна сингонія), $\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$ (ПГ $P6m$, ромбічна сингонія), $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (ПГ $P6_3$, гексагональна сингонія) та $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (ПГ $R3c$, тригональна сингонія).

За результатами фазового аналізу побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (рис. 1). За температури відпалу сплавів (770 К) встановлено існування семи одно-, одинадцяти дво- та п'яти трифазних полів.

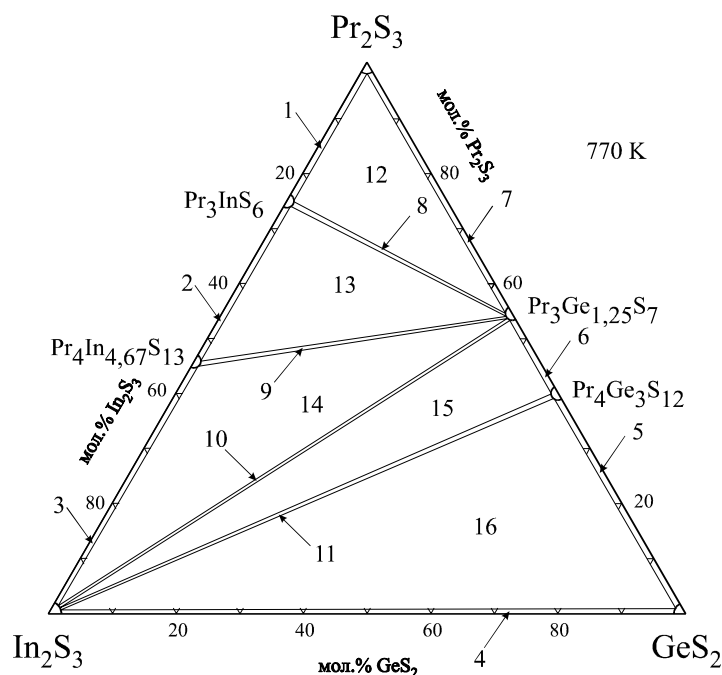


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$: 1 – $\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_3\text{InS}_6$; 2 – $\text{Pr}_3\text{InS}_6 + \text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$; 3 – $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$; 4 – $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{GeS}_2$; 5 – $\text{GeS}_2 + \text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$; 6 – $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12} + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; 7 – $\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; 8 – $\text{Pr}_3\text{InS}_6 + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; 9 – $\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13} + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; 10 – $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; 11 – $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$; 12 – $\text{Pr}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_3\text{InS}_6 + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; 13 – $\text{Pr}_3\text{InS}_6 + \text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13} + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; 14 – $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13} + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; 15 – $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12} + \text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; 16 – $\text{In}_2\text{S}_3 + \text{GeS}_2 + \text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$.

Методом РФА встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. Підтверджено існування чотирьох тернарних сполук: Pr_3InS_6 (ПГ $P2_12_12$), $\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$ (ПГ $Pbam$), $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (ПГ $P6_3$) та $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (ПГ. $R3c$).

Література

1. Schleid T. A- Pr_2S_3 , D- Ho_2S_3 and E- Yb_2S_3 : Synthese und Einkristalluntersuchungen / T. Schleid, F. Lissner // Z. Naturforschung. – 1996. – Vol.51. – P.733-738.
2. Steigmann G. A. The Crystal Structure of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ / G. A. Steigmann, H. H. Sutherland, J. Goodyear // Acta Cryst. – 1965. – Vol.19. – P.967-971.
3. Mise en évidence d'une solution solide de type spinelle dans le diagramme de phase du système In-S / [Likforman A., Guittard M., Tomas A., Flahaut J.] // J. Solid State Chem. – 1980. – Vol.34. – P.353-359.
4. Diehl R. The Crystal Structure of $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ Stabilized by As or Sb / R. Diehl, C. D. Carpentier, R. Nitsche // Acta Cryst. – 1976. – Vol.32. – P.1257-1260.
5. Dittmar G. Die Kristallstruktur von H.T.- GeS_2 / G. Dittmar, H. Schäfer // Acta Cryst. – 1975. – Vol.31. – P.2060-2064.
6. CSD-Universal program package for single crystal and powder structure data treatment / L. G. Aksel'rud, Yu.N. Grin', P.Yu. Zavalii and others // Collected Abstracts 12th European Crystallogr. Meet., Moscow, USSR, 20–28 August, – 1989. – Vol. 3. – P.155.