

Секція: ФІЗИКО-ТЕХНІЧНІ ОСНОВИ РОЗВИТКУ НОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

УДК 546:544.344 (546.654+546.681+546.289+546.22)

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

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, Україна

СИСТЕМА $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К

**N. M. Blashko, I. D. Olekseyuk Dr., Prof., O. V. Marchuk Ph.D., Assoc. Prof.
THE $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ SYSTEM AT TEMPERATURE 770 K**

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

В роботі представлено результати дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К, що виконані з метою пошуку нових тетрарних фаз.

Для встановлення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ було синтезовано 41 сплав. Зразки отримували розтопленням високочистих елементів (вміст основного компонента не менше 99,99 ваг. %) у вакуумованих (10^{-2} Па) кварцевих контейнерах циліндричної форми. Синтез сплавів здійснювали в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Вихідну шихту з швидкістю 24 К/год нагрівали до температури 1370 К; за цієї температури її витримували протягом чотирьох годин. Синтезовані сплави охолоджували (12 К/год) до температури відпалу (770 К), який тривав 500 годин. Відпалені сплави загартувували у воду кімнатної температури.

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 WinCSD [1].

В обмежуваних бінарних системах за температури відпалу сплавів нами підтверджено існування п'яти тернарних сполук: $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_6$ (ПГ $P6_3$, гексагональна сингонія), LaGaS_3 (ПГ $Pna2_1$, ромбічна сингонія), $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (ПГ $P6_3$, гексагональна сингонія), LaGeS_5 (ПГ $P2_1/c$, моноклінна сингонія), $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (ПГ $R3c$, тригональна сингонія).

У дослідженій квазіпотрійній системі при співвідношенні вихідних компонентів 1 : 1 : 1 підтверджено існування тетрарної сполуки $\text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ (ПГ $Stc2_1$, ромбічна сингонія).

На основі результатів фазового аналізу побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ (рис. 1). За температури відпалу сплавів (770 К) встановлено існування дев'яти одно-, шістнадцяти дво- та восьми трифазних полів.

Тетрарна сполука $\text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$ за температури 770 К перебуває у стані термодинамічної рівноваги із двома бінарними GeS_2 і Ga_2S_3 та п'ятьма тернарними $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_6$, LaGaS_3 , $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, LaGeS_5 і $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ сполуками. Сполуки $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_6$ і $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ утворюють неперервний ряд твердих розчинів.

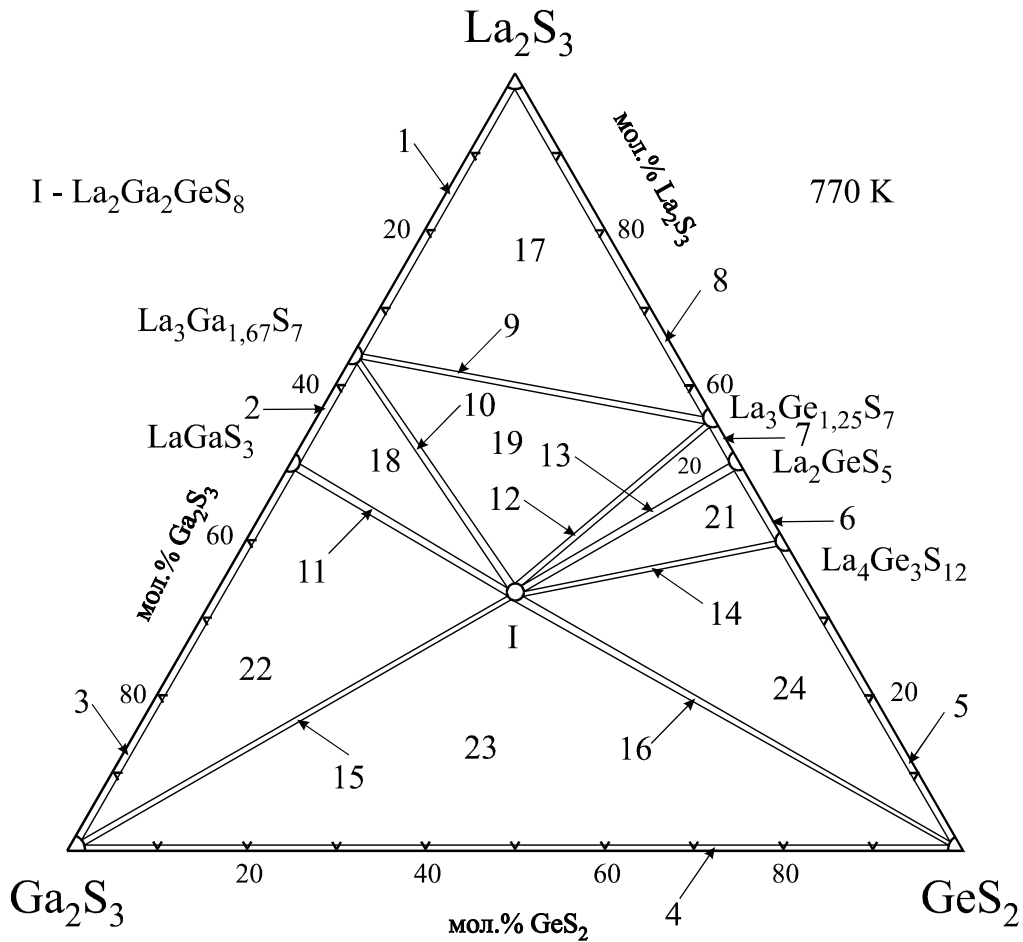


Рисунок 1. Ізотермічний переріз системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$: 1 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$; 2 – $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 + \text{LaGaS}_3$; 3 – $\text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{LaGaS}_3$; 4 – $\text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{GeS}_2$; 5 – $\text{GeS}_2 + \text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$; 6 – $\text{La}_2\text{GeS}_5 + \text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$; 7 – $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7 + \text{La}_2\text{GeS}_5$; 8 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; 9 – $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; 10 – $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 + \text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$; 11 – $\text{LaGaS}_3 + \text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$; 12 – $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7 + \text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$; 13 – $\text{La}_2\text{GeS}_5 + \text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$; 14 – $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12} + \text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$; 15 – $\text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$; 16 – $\text{GeS}_2 + \text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$; 17 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; 18 – $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 + \text{LaGaS}_3 + \text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$; 19 – $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7 + \text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$; 20 – $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7 + \text{La}_2\text{GeS}_5 + \text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$; 21 – $\text{La}_2\text{GeS}_5 + \text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12} + \text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$; 22 – $\text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{LaGaS}_3 + \text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$; 23 – $\text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{GeS}_2 + \text{La}_2\text{Ga}_2\text{GeS}_8$.

Література

1. 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.