

Фазоутворення в халькогенідних системах $\text{Pr}_2\text{X}_3 - \text{NiX} - \text{Ga}(\text{In})_2\text{X}_3$ (X – S, Se) за температури 770 К

Блашко Назарій Миколайович, Марчук Олег Васильович

Волинський національний університет імені Лесі Українки

e-mail: blashko.nazarii@vnu.edu.ua

Дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних халькогенідних системах за участю рідкісноземельних елементів і перехідних *d*-металів є актуальним напрямом сучасної фізичної хімії твердого тіла та матеріалознавства. Халькогеніди рідкісноземельних елементів характеризуються значним структурним різноманіттям і проявляють комплекс функціональних властивостей, зокрема магнітні, електронні та оптичні, що робить їх перспективними матеріалами для створення термоелектричних перетворювачів, сенсорних елементів, інфрачервоних детекторів і компонентів спінтроніки.

Особливий інтерес становлять квазіпотрійні системи типу $\text{Pr}_2\text{X}_3 - \text{NiX} - \text{Ga}(\text{In})_2\text{X}_3$ (X = S, Se), у яких поєднання рідкісноземельного елемента, перехідного металу та *p*-елемента створює передумови для формування сполук зі складною кристалохімічною організацією, низькою теплопровідністю ґратки та потенційно керованими електронними властивостями. Такі характеристики є принципово важливими для матеріалів термоелектричного призначення, де структурна складність і наявність важких атомів сприяють ефективному розсіянню фононів та зниженню теплопровідності.

Вивчення ізотермічних перерізів зазначених систем дозволяє встановити області фазової стабільності тернарних і тетрарних халькогенідів, визначити межі твердих розчинів і характер фазових рівноваг, що є необхідною умовою для відтворюваного синтезу фаз із прогнозованими властивостями. Отримані дані можуть бути використані як фізико-хімічна основа для подальших досліджень електричних, магнітних і термоелектричних характеристик сполук систем $\text{Pr}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{NiS}(\text{Se}) - \text{Ga}(\text{In})_2\text{S}(\text{Se})_3$, а також для оптимізації їх складу з метою практичного застосування.

Метою роботи є дослідження фазових рівноваг та побудова ізотермічних перерізів квазіпотрійних систем $\text{Pr}_2\text{X}_3 - \text{NiX} - \text{Ga}(\text{In})_2\text{X}_3$ (X = S, Se) за температури 770 К, встановлення умов утворення тернарних і тетрарних сполук, а також визначення характеру дво- і трифазних областей та меж розчинності компонентів. Результати роботи формують наукове підґрунтя для цілеспрямованого синтезу нових функціональних халькогенідних матеріалів.

Із використанням даних рентгенофазового аналізу здійснено комплексне дослідження фазових рівноваг та побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Pr}_2\text{X}_3 - \text{NiX} - \text{Ga}(\text{In})_2\text{X}_3$ (X = S, Se) за температури 770 К, що відображають характер розподілу фаз у концентраційних трикутниках і наведені на рисунку 1.

У квазіпотрійній системі $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ встановлено існування п'яти однофазних областей, що відповідають вихідним компонентам, тернарним та тетрарній сполуці. Концентраційний трикутник розділений п'ятьма двофазними рівновагами: $\{\text{Pr}_2\text{S}_3$ (ІІІ *Pnma*) + $\text{Pr}_3\text{NiGaS}_7$ (ІІІ *P6_3*) $\}$, $\{\text{NiS}$ (ІІІ *P6_3/mmc*) + $\text{Pr}_3\text{NiGaS}_7$ (ІІІ *P6_3*) $\}$, $\{\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ (ІІІ *P6_3*) + $\text{Pr}_3\text{NiGaS}_7$ (ІІІ *P6_3*) $\}$, $\{\text{NiS}$ (ІІІ *P6_3/mmc*) + $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ (ІІІ *P6_3*) $\}$ та $\{\text{NiGa}_2\text{S}_4$ (ІІІ *P\bar{3}m1*) + $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ (ІІІ *P6_3*) $\}$. Зазначені двофазні області формують п'ять трифазних рівноважних полів: $\{\text{Pr}_2\text{S}_3$ (ІІІ *Pnma*) + NiS (ІІІ *P6_3/mmc*) + $\text{Pr}_3\text{NiGaS}_7$ (ІІІ *P6_3*) $\}$, $\{\text{NiS}$ (ІІІ *P6_3/mmc*) + $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ (ІІІ *P6_3*) + $\text{Pr}_3\text{NiGaS}_7$ (ІІІ *P6_3*) $\}$, $\{\text{Pr}_2\text{S}_3$ (ІІІ *Pnma*) + $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ (ІІІ *P6_3*) + $\text{Pr}_3\text{NiGaS}_7$ (ІІІ *P6_3*) $\}$, $\{\text{NiS}$ (ІІІ *P6_3/mmc*) + NiGa_2S_4 (ІІІ *P\bar{3}m1*) + $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ (ІІІ *P6_3*) $\}$ та $\{\text{Ga}_2\text{S}_3$ (ІІІ *Cc*) + NiGa_2S_4

(ПГ $P\bar{3}m1$) + $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ (ПГ $P6_3$)). Розчинність на основі вихідних компонентів та тернарної сполуки квазіпотрійної системи є незначною ($\approx 1 - 2$ мол. % відповідного компонента).

У системі $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{In}_2\text{S}_3$ існують сім однофазних полів на основі вихідних компонентів, тернарних та тетрарної сполуки. Шість двофазних рівноваг $\{\text{Pr}_2\text{S}_3$ (ПГ $Pnma$) + $\text{Pr}_3\text{NiInS}_7$ (ПГ $P6_3$)\}, $\{\text{NiS}$ (ПГ $P6_3/mmc$) + $\text{Pr}_3\text{NiInS}_7$ (ПГ $P6_3$)\}, $\{\text{Pr}_3\text{InS}_6$ (ПГ $P2_12_12$) + $\text{Pr}_3\text{NiInS}_7$ (ПГ $P6_3$)\}, $\{\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$ (ПГ $Pbam$) + $\text{Pr}_3\text{NiInS}_7$ (ПГ $P6_3$)\}, $\{\text{NiS}$ (ПГ $P6_3/mmc$) + $\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$ (ПГ $Pbam$)\} та $\{\text{NiIn}_2\text{S}_4$ (ПГ $Fd\bar{3}m$) + $\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$ (ПГ $Pbam$)\} ділять концентраційний трикутник на шість трифазних області $\{\text{Pr}_2\text{S}_3$ (ПГ $Pnma$) + NiS (ПГ $P6_3/mmc$) + $\text{Pr}_3\text{NiInS}_7$ (ПГ $P6_3$)\}, $\{\text{NiS}$ (ПГ $P6_3/mmc$) + $\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$ (ПГ $Pbam$) + $\text{Pr}_3\text{NiInS}_7$ (ПГ $P6_3$)\}, $\{\text{Pr}_2\text{S}_3$ (ПГ $Pnma$) + Pr_3InS_6 (ПГ $P2_12_12$) + $\text{Pr}_3\text{NiInS}_7$ (ПГ $P6_3$)\}, $\{\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$ (ПГ $Pbam$) + Pr_3InS_6 (ПГ $P2_12_12$) + $\text{Pr}_3\text{NiInS}_7$ (ПГ $P6_3$)\}, $\{\text{NiS}$ (ПГ $P6_3/mmc$) + NiIn_2S_4 (ПГ $Fd\bar{3}m$) + $\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$ (ПГ $Pbam$)\} та $\{\text{In}_2\text{S}_3$ (ПГ $Fd\bar{3}m$) + NiIn_2S_4 (ПГ $Fd\bar{3}m$) + $\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$ (ПГ $Pbam$)\}. Найбільша розчинність спостерігається на основі In_2S_3 у квазібінарній системі $\text{NiS}-\text{In}_2\text{S}_3$ і сягає граничного складу 30 мол. %.

У системі $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{NiSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ двофазна рівновага $\{\text{NiSe}$ (ПГ $P6_3/mmc$) + $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7$ (ПГ $P6_3$)\} триангулює концентраційний трикутник на дві підсистеми $\{\text{Pr}_2\text{Se}_3$ (ПГ $I\bar{4}3d$) + NiSe (ПГ $P6_3/mmc$) + $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7$ (ПГ $P6_3$)\} та $\{\text{NiSe}$ (ПГ $P6_3/mmc$) + Ga_2Se_3 (ПГ $F\bar{4}3m$) + $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{Se}_7$ (ПГ $P6_3$)\}.

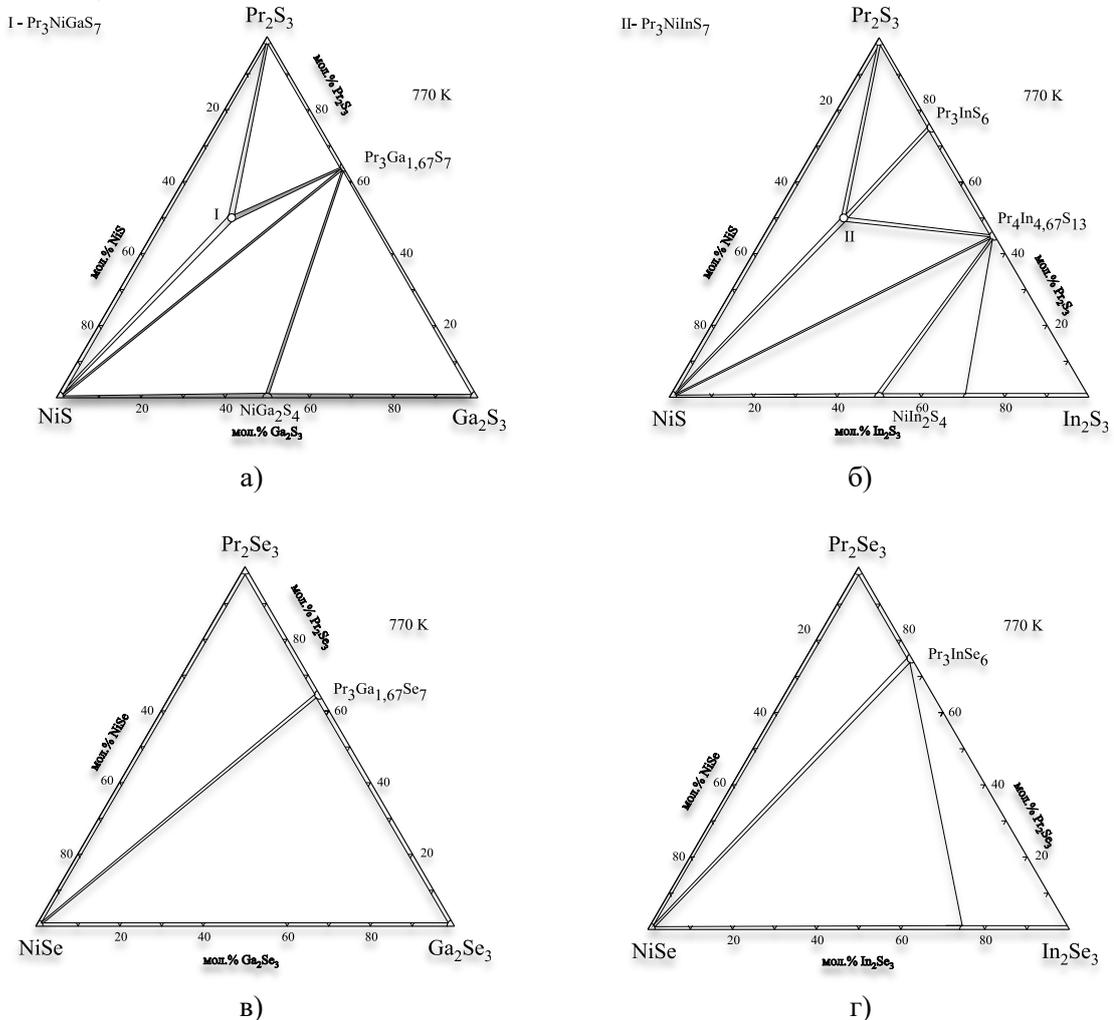


Рис. 1. Ізотермічні перерізи систем $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$ (а), $\text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{In}_2\text{S}_3$ (б), $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{NiSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ (в), $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{NiSe} - \text{In}_2\text{Se}_3$ (г) за температури 770 К

У системі $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{NiSe} - \text{In}_2\text{Se}_3$ двофазна рівновага $\{\text{NiSe}$ (ПГ $P6_3/mmc$) + Pr_3InSe_6 (ПГ $Pnmm$)\} триангулює концентраційний трикутник на дві підсистеми $\{\text{Pr}_2\text{Se}_3$ (ПГ $I\bar{4}3d$) + NiSe (ПГ $P6_3/mmc$) + Pr_3InSe_6 (ПГ $Pnmm$)\} та $\{\text{NiSe}$ (ПГ $P6_3/mmc$) + In_2Se_3 (ПГ $P6_1$) + Pr_3InSe_6

(ПГ $Pn\bar{m}$)). Найбільша розчинність спостерігається на основі In_2Se_3 у системі $\text{NiSe} - \text{In}_2\text{Se}_3$ і сягає граничного складу 25 мол. %.

У сульфідних системах утворюються тетраарні сполуки $\text{Pr}_3\text{NiGa(In)}\text{S}_7$ (ПГ $P6_3$) [1]. Тетраарні сполуки у селенідних системах не утворюються.

У результаті проведеного рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Pr}_2\text{X}_3 - \text{NiX} - \text{Ga(In)}_2\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) за температури 770 К, що дало змогу встановити характер фазових рівноваг, кількість і склад одно-, дво- та трифазних областей, а також межі твердих розчинів. Показано, що сульфідні системи характеризуються більшою фазовою складністю порівняно з відповідними селенідними системами, що проявляється в утворенні тетраарних сполук типу $\text{Pr}_3\text{NiGaS}_7$ та $\text{Pr}_3\text{NiInS}_7$ зі структурою гексагонального типу (ПГ $P6_3$).

Встановлено, що в селенідних системах тетраарні сполуки не утворюються, а фазові рівноваги обмежуються тернарними фазами та двофазними рівновагами, які триангулюють концентраційні трикутники на простіші підсистеми. Така відмінність у фазоутворенні між сульфідними та селенідними системами вказує на суттєвий вплив природи халькогену на стабільність складних халькогенідних сполук і кристалохімічні механізми їх формування.

Показано, що розчинність на основі більшості вихідних компонентів є обмеженою, однак у системах за участю In_2X_3 спостерігається помітне розширення областей твердих розчинів, зокрема в квазібінарних системах $\text{NiX} - \text{In}_2\text{X}_3$, що свідчить про підвищену структурну сумісність відповідних фаз. Отримані результати розширюють фізико-хімічні уявлення про закономірності фазоутворення в багатокомпонентних халькогенідних системах із рідкісноземельними елементами та створюють надійну основу для подальших цілеспрямованих досліджень структурних і функціональних властивостей виявлених сполук з огляду на їх потенційне прикладне використання.

Список літератури

- [1]. Rudyk B.W., Stoyko S.S., Oliyuk A.O., Mar A. *Rare-earth transition-metal gallium chalcogenides $\text{RE}_3\text{MGaCh}_7$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}; \text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$)*, J. Solid State Chem., 210, 79-88 (2013) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.003>

Наноплазмоніка як перспективний напрям розвитку електроніки

Іван Болеста, Богдана Калівошка

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра радіофізики та комп'ютерних технологій,
e-mail: bogdana.kalivoshka@lnu.edu.ua*

На сьогоднішньому етапі розвитку науки і технологій наночастинки та наноструктури, створені на їхній основі, відіграють ключову роль у низці передових напрямів, зокрема в оптиці, фотоніці, біомедицині та матеріалознавстві. Серед різноманіття наночастинок особливе місце займають металічні, що зумовлено їхньою унікальною здатністю до сильної локалізації електромагнітного поля, ефективного поглинання та розсіювання світла, і пояснюється явищем локального плазмонного резонансу [1; 2]. Металічні наночастинки широко застосовують у хімічних технологіях, зокрема як ефективні каталізатори у гетерогенних реакціях, що значною мірою зумовлено їхньою великою питомою поверхнею та специфічними електронними властивостями [3].

Наночастинки є важливим «будівельним матеріалом» для створення нового типу наноструктурованих композитних матеріалів, які мають унікальні властивості, корисні для практичного використання [4 – 6]. До них, насамперед, слід віднести фотонні