

УДК 544.016 + 546.681 + 546.19 + 546.22

**І. Д. Олексюк** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**І. І. Мазурець** – кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

**Т. Л. Климук** – аспірант Волинського національного університету імені Лесі Українки

## Діаграма стану системи $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--As}_2\text{S}_3$

*Роботу виконано кафедрі неорганічної та фізичної хімії ВНУ ім. Лесі Українки*

Досліджено фазові рівноваги в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--As}_2\text{S}_3$ . Установлено, що в системі при 581 К відбувається нонваріантний евтектичний процес  $L \leftrightarrow \beta'\text{-Ga}_2\text{S}_3 + \text{As}_2\text{S}_3$ , а при 1236 К має місце нонваріантний метатектичний процес  $\beta \leftrightarrow L + \gamma$ . Крім того, трапляються утворення твердих розчинів незначної протяжності на основі високо- та низькотемпературних модифікацій  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

**Ключові слова:** фазові рівноваги, евтектика, метатектика, тверді розчини.

**Олексюк І. Д., Мазурець І. І., Климук Т. Л. Діаграма состояния системы  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--As}_2\text{S}_3$ .** Исследованы фазовые равновесия в системе  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--As}_2\text{S}_3$ . Установлено, что в системе при 581 К происходит нонвариантный эвтектический процесс  $L \leftrightarrow \beta'\text{-Ga}_2\text{S}_3 + \text{As}_2\text{S}_3$ , а при 1236 К имеет место нонвариантный метатектичный процесс  $\beta \leftrightarrow L + \gamma$ . Кроме того, имеет место образование твердых растворов незначительной протяженности на основе высоко- и низкотемпературных модификаций  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, евтектика, метатектика, твердые растворы.

**Olekseyuk I. D., Mazurets' I. I., Klymuk T. L. Phase Diagram of the  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--As}_2\text{S}_3$  System.** Phase equilibria in the  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--As}_2\text{S}_3$  system were investigated. It was established that a non-variant eutectic process  $L \leftrightarrow \beta'\text{-Ga}_2\text{S}_3 + \text{As}_2\text{S}_3$  takes place at 581 K, and a non-variant metatectic process  $\beta \leftrightarrow L + \gamma$  takes place at 1236 K. Additionally, the formation of small solid solution ranges of high- and low-temperature modifications of  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  was observed.

**Key words:** phase equilibria, eutectic, metatectic, solid solutions.

**Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** Бінарна система Ga – S вивчена в інтервалі 0–60 ат.% S [1, 3]. У ній утворюється дефектна сполука  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (4,8 ел./ат.), якій притаманний конгруентний характер плавлення при 1393 К і алмазоподібна структура. Один із вузлів у катіонній підрешітці сполуки вакантний ( $\text{Ga}_2\text{--S}_3$ ), унаслідок чого вона малочутлива до мікродомішок інших елементів.  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  фоточутливий матеріал із високим питомим електроопором до  $10^{10}$  Ом·см і високим значенням ширини забороненої зони 2,5–2,7 еВ. [1]. Встановлено, що  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  кристалізується в трьох поліморфних модифікаціях. Низькотемпературна модифікація  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$  існує до 853 К, кристалізується в моноклінній сингонії, просторова група Cc, періоди ґратки  $a = 1,1140$  нм,  $b = 0,6411$  нм,  $c = 0,7038$  нм,  $\beta = 121,22^\circ$  [5]. Високотемпературні модифікації  $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$  і  $\gamma\text{-Ga}_2\text{S}_3$  існують в інтервалах температур 853 – 1288 К і 1288 – 1393 К, кристалізуються в кубічній сингонії, просторова група  $F\bar{4}3m$ , період ґратки  $a = 0,517$  нм і в гексагональній сингонії, просторова група  $R\bar{6}_3/mc$ , періоди ґратки  $a = 0,3685$  нм,  $c = 0,6028$  нм [3].

Система As–S вивчена в усьому інтервалі концентрацій. У ній утворюється сполука  $\text{As}_2\text{S}_3$ , яка плавиться конгруентно при 583 К. Кристалізується в моноклінній сингонії, просторова група  $P2_1/n$ , періоди ґратки  $a = 1,1475$  нм,  $b = 0,9577$  нм,  $c = 0,4256$  нм,  $\beta = 90,5^\circ$ , густина 3,1 г/см<sup>3</sup> [2, 3]. Крім того, в системі As–S існує область склоутворення, яка перебуває в інтервалі 58–95 ат.% S.

Сполука  $\text{As}_2\text{S}_3$  виступає класичним склоутворювачем, тому дослідження систем з її участю вимагає багаточасових витримок сплавів при температурах нижче солідуса.

У літературі не знайдено даних про дослідження фазових рівноваг у системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--As}_2\text{S}_3$ . Взаємодія між бінарними катіонодефектними сполуками ( $n = 4,8\text{--}5,6$  ел./ат.) у системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--As}_2\text{S}_3$  викликає певний інтерес.

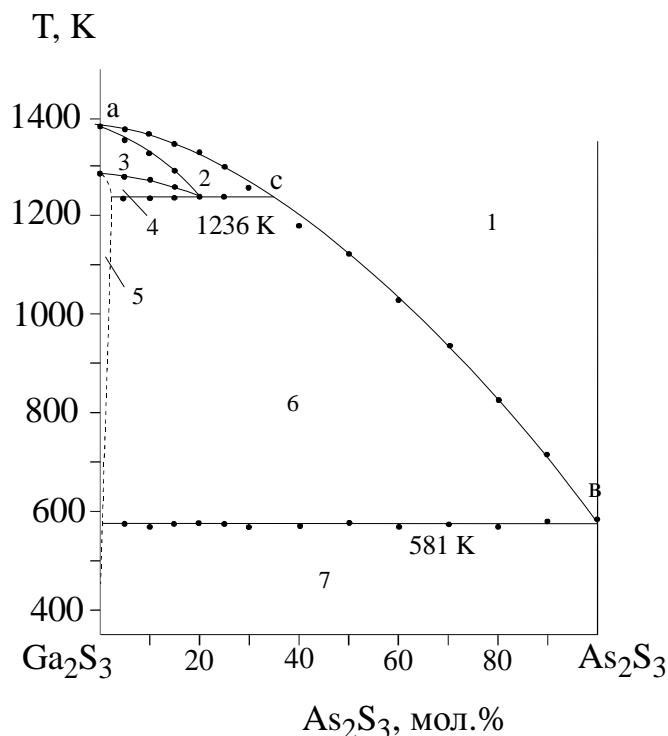
**Матеріали і методи.** Для синтезу сплавів досліджуваної системи використовували попередньо синтезований  $\text{As}_2\text{S}_3$  (As – 99,999 мас.%), та Ga і S високого ступеня чистоти (Ga – 99,9997 мас.%, та S – 99,997 мас.%).

Зважаючи на фізико-хімічні властивості вихідних речовин вибрано одотемпературний метод синтезу у вакуумованих кварцових ампулах із використанням вібраційного перемішування. Температуру в печі підвищували зі швидкістю 20–30 К/год. За максимальної температури (1400–700 К) розплави витримували 6 годин з періодичним вібраційним перемішуванням. Охолоджували зі швидкістю 10–20 К/год до температури відпалу 500 К та відпалювали протягом 600 год для встановлення рівноважного стану. 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.

Отримані сплави досліджували диференційно-термічним (ДТА) та рентгенофазовим (РФА) аналізами. Запис кривих ДТА проводився на установці складеній із печі «Термодент», двохкоординатного самописця ПДА-1 і блоку підсилення сигналу термопар. В ролі реперних речовин виступали Cu, Ag, NaCl, Bi, Te і Sb. Як еталон використовували  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , попередньо прожарений протягом 10 годин при 1400 К. Температура контролювалася комбінованою платино-платинородієвою термопарою (Pt/Pt-Rh). Рівномірне нагрівання печі здійснювалося програмним управлінням із швидкістю 10 К/хв, охолодження – в інерційному режимі.

Рентгенофазовий аналіз проведено на дифрактометрі ДРОН-4-13,  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання. Дифрактограми були отримані у інтервалі кутів  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  з кроком зйомки  $0,05^\circ$  та часом збору 1 с у точці. Рентгенофазовий аналіз виконано за допомогою програми Powder Cell 2.3 [4]

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Для вивчення фазових рівноваг в системі  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ – $\text{As}_2\text{S}_3$  було синтезовано та досліджено 12 сплавів. Побудована за результатами ДТА та РФА, діаграма стану системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ – $\text{As}_2\text{S}_3$ , подана на рис. 1.



**Рис. 1.** Діаграма стану системи  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ – $\text{As}_2\text{S}_3$ :  
1 – L, 2 – L +  $\gamma$ , 3 –  $\gamma$ , 4 –  $\gamma$  +  $\beta$ , 5 –  $\beta$ , 6 – L +  $\beta$ , 7 –  $\beta$  +  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Ліквідус системи складається з трьох кривих. Ділянка ас відповідає кристалізації  $\gamma$  – твердих розчинів на основі високотемпературної модифікації (поле 2). Ділянка вс – первинній кристалізації на основі модифікації  $\beta$  –  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (поле 6). Ділянка cd – первинній кристалізації  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Протяжність  $\gamma$  – твердих розчинів на основі  $\gamma$  –  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  досягає вмісту 20 мол.%  $\text{As}_2\text{S}_3$ . У системі при 1236 К відбу-

вається неваріантний метатектичний процес  $\gamma_e \leftrightarrow L_b + \beta_k$ . У сплавах, розміщених між точками  $k$  і  $v$ , метатектична реакція при охолодженні з високих температур полягає в оплавленні раніше випавших  $\gamma_e$  кристалів з одночасним утворенням нових  $\beta_k$  кристалів і рідини  $L_b$ .

Солідус системи зображається кривими  $al$ ,  $km$  і горизонтальною лінією  $mp$ , яка відповідає неваріантному евтектичному процесу  $L_e \leftrightarrow \beta_m + As_2S_3$ . На ділянці  $kl$  метатектичної горизонталі  $kV$  солідус виявляється розірваним через оплавлення  $\gamma_e$  кристалів. Крива ретроградного солідусу  $km$  характеризує не температури кінця кристалізації, а температури початку оплавлення граничного  $\beta$  – розчину. Змінна розчинність  $As_2S_3$  у низькотемпературній модифікації  $Ga_2S_3$  у твердому стані зображається кривою солідуса  $m_g$ .

Загалом діаграма стану системи  $Ga_2S_3-As_2S_3$  є евтектичного типу, температура евтектичного процесу 581 К близька до температури плавлення  $As_2S_3$  (583 К), тому координати евтектичної точки 581 К та 99,5 мол.%  $As_2S_3$  повністю вироджені.

Результати РФА повністю підтверджують побудовану діаграму стану системи  $Ga_2S_3-As_2S_3$ .

**Висновки.** Методами ДТА та РФА досліджено фазові рівноваги у квазіподвійній системі  $Ga_2S_3-As_2S_3$ . За температури 1236 К відбувається неваріантний метатектичний процес  $\beta \leftrightarrow L + \gamma$ , а при 581 К – неваріантний евтектичний процес  $L \leftrightarrow \gamma + As_2S_3$ . У системі встановлено утворення твердих розчинів на основі високо- та низькотемпературної модифікацій сполуки  $Ga_2S_3$ .

*Список використаної літератури*

1. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкаина, Л. В. По-рецькая и др. – М. : Наука, 1975. – 219 с.
2. Медведева З. С. Халькогениды элементов III–B подгруппы периодической системы / З. С. Медведева. – М. : Наука, 1968. – 216 с.
3. Pardo M. P. Diagramme de phases yallium- soulfure et etudes structurales des phases soliges / M. P. Pardo, M. Guitard, A. Chilalet, A. Tomas // J. Solid. Stat. Chem. – 1993. – Vol. 102. – P. 422–433.
4. Олексеюк І. Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах  $Me - B^V - C^{VI}(D^{VII})$  / І. Д. Олексеюк. – Луцьк : Ред.-вид. від. «Вежа» ВДУ ім. Лесі Українки, 1995. – 348 с.
5. 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.

Стаття надійшла до редколегії  
04.04.2012 р.