

25. White J. G. Structure Determination and Crystal Preparation of Monoclinic Rare Earth Sesquisulfides / J. G. White, P. N. Yocom, S. Lerner // Inorg. Chem. – 1967. – Vol. 6. – P. 1872–1875.

Строк Оксана. Изотермический разрез квазитройной системы $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$ при 870 К. За результатами рентгенофазового аналізу побудовано изотермический разрез квазитройной системи $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$ при 870 К. Установлено существование восьми трифазных и девяти двухфазных областей. В системе подтверждено существование шести тернарных соединений и установлено существование нового тетрарного соединения состава $\text{Ho}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$ из неизвестной структурой.

Ключевые слова: халькогениды, РЗМ, изотермический разрез, квазитройная система, тернарное, тетрарное соединение.

Strok Oksana. Isothermal Section of the $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$ Quasiternary System at 870 K. The 870 K isothermal section of the $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$ quasiternary system has been studied using x-ray powder diffraction. Eight three-phase and nine two-phase regions have been established. The existence of six ternary compounds has been confirmed. The existence of new quaternary $\text{Ho}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$ compound with unknown structure has been determined.

Key words: chalcogenides, rare-earth metals, isothermal section, quasiternary system, ternary, quaternary compound.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
22.03.2013 р.

УДК 546.57:546.681:546.811:544.23

Микола Шевчук

Фазові рівноваги на перерізі $\text{AgGaS}_2\text{--GeSe}_2$

Методами фізико-хімічного аналізу досліджено діаграму стану перерізу $\text{AgGaS}_2\text{--GeSe}_2$. Встановлено, що він є неквазібінарним перерізом потрібної взаємної системи $\text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$ зі значною розчинністю на основі AgGaS_2 . Визначено зміну періодів комірки твердих розчинів.

Ключові слова: період комірки, неквазібінарний переріз, твердий розчин.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз досліджень цієї проблеми. Дослідження діаграми стану перерізу $\text{AgGaS}_2\text{--GeSe}_2$ є частиною систематичних досліджень потрібної взаємної системи $\text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$. У літературі немає відомостей про діаграму стану перерізу $\text{AgGaS}_2\text{--GeSe}_2$, який є діагональним у потрібній взаємній системі. Водночас проводилися дослідження фазових рівноваг у подібних перерізах $\text{AgGaS}_2\text{--GeS}_2$ [6], $\text{AgGaS}_2\text{--SnS}_2$, $\text{AgGaS}_2\text{--SnSe}_2$ [2]. З огляду на це, дослідження діаграми стану перерізу $\text{AgGaS}_2\text{--GeSe}_2$ та вивчення залежності розчинності на основі AgGaS_2 від виду катіонів D^{IV} та аніонів халькогену є актуальним. За даними [1; 4] AgGaS_2 та GeSe_2 плавляться конгруентно при 1273 і 1015 К та кристалізуються в тетрагональній і моноклінній сингонії, $I4\ 2d$; $a = 0,57572$ нм, $c = 1,03036$ нм [1] і ПГ $P2_1/c$; $a = 0,7016$ нм, $b = 1,6796$ нм $c = 1,1831$ нм, $\beta = 90^\circ 66'$ [5] відповідно.

Матеріали і методи. У процесі вивчення системи $\text{AgGaS}_2\text{--GeSe}_2$ виготовлено і досліджено 21 сплав. Синтез сплавів проводили двохтемпературним методом у вакуумованих кварцових контейнерах із елементарних компонентів чистотою: срібло – 99,99 ваг. %; галій – 99,9997 ваг. %; германій – 99,9999 ваг. %, сірка – 99,997 ваг. %; селен – 99,997 ваг. % із використанням вібраційного перемішування. Залишковий тиск у кварцових контейнерах становив 0,1 Па. Відпалювання отриманих сплавів проводили при 720 К упродовж 500 год із подальшим загартовуванням у холодній воді. Максимальна температура синтезу становила 1400 К. Сплави на основі AgGaS_2 при охолодженні збільшуються в об'ємі [3], тому для запобігання окисненню при розтріскуванні ампул використовували подвійні кварцові контейнери. При дослідженні сплавів використовували диференційний термічний, рентгенофазовий і мікροструктурний аналізи. Диференційний термічний аналіз проводили на термографі VDTA-8M3. Як репери використовували In, Sn, Zn, Al, NaCl, Ge, Ag, Cu, Fe. Як еталон застосовано вольфрам. Швидкість нагрівання та охолодження становила 10 К/хв. Температурний

контроль здійснювали термопарою W-Re 0,05/W-Re 0,2. Рентгенофазовий аналіз проведено на ДРОН 4-13, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, обробка результатів РФА відбувалася за допомогою методу найменших квадратів. Мікроструктурний аналіз проводили на мікротвердометрі Leica VMHT Auto.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Діаграму стану перерізу AgGaS_2 – GeSe_2 подано на рисунку 1. Ліквідус перерізу складається із трьох кривих, що відповідають первинній кристалізації α -, γ - та β -твердих розчинів на основі AgGaS_2 , $\text{AgGaGe}_{(1+2X)}\text{S}_{4(1-X)}\text{Se}_{8X}$, GeSe_2 відповідно. Лінії ліквідусу попарно сходяться у двох точках, що відповідають початку моноваріантних процесів спільної кристалізації $L + \alpha + \gamma$ та $L + \gamma + \beta$ твердих розчинів. Координатами цих точок є 53 мол. % GeSe_2 , 1007 К та 91 мол. % GeSe_2 , 989 К. Результати диференційного термічного аналізу подано в таблиці 1.

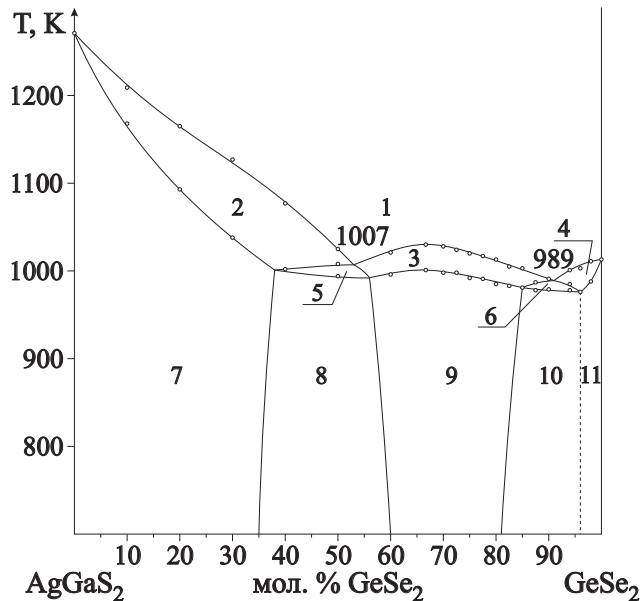


Рис. 1. Діаграма стану перерізу AgGaS_2 – GeSe_2 : 1 – L, 2 – L + α , 3 – L + γ , 4 – L + β , 5 – L + α + γ , 6 – L + β + γ , 7 – α , 8 – α + γ , 9 – γ , 10 – γ + β , 11 – β

Таблиця 1

Результати диференційного термічного аналізу сплавів перерізу AgGaS_2 – GeSe_2

Склад, мол. % GeSe_2	Температури ендотермічних ефектів, К	Склад, мол. % GeSe_2	Температури ендотермічних ефектів, К
0	1271	77,5	991, 1017
10	1168, 1209	80	985, 1013
20	1093, 1165	82,5	983, 1005
30	1038, 1127	85	981, 1003
40	1002, 1077	87,5	978, 987
50	994, 1008, 1025	90	979, 991
60	996, 1021	94	978, 985, 1001
66,66	1001, 1030	96	976, 1003
70	998, 1028	98	988, 1011
72,5	998, 1024	100	1013
75	992, 1020		

У підсолідусній частині наявне існування полів α -, γ - та β -твердих розчинів, розділених між собою полями двофазних ділянок. Протяжність α -твердих розчинів, що кристалізуються у структурі сфалериту, при 1001 К становить 0–38 мол. % GeSe_2 і зменшується до 0–35 мол. % GeSe_2 при 720 К. Ділянка існування γ -твердих розчинів на основі $\text{AgGaGe}_{(1+2X)}\text{S}_{4(1-X)}\text{Se}_{8X}$ при 1000–980 К становить 56–85 мол. % GeSe_2 і з пониженням температури до 720 К звужується до 60–81 мол. % GeSe_2 . β -тверді розчини на основі GeSe_2 локалізуються в межах 96–100 мол. % при 720 К.

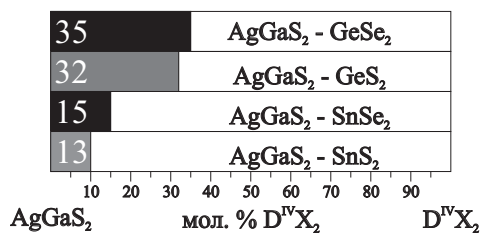


Рис. 2. Розчинність на основі AgGaS₂ у системах AgGaS₂-D^{IV}C^{VI}₂ при 720 К

AgGaGe_(1+2X)S_{4(1-X)}Se_{8X} та моноклінній GeS_{2X}Se_{(1-X)2} фазам або їх комбінації. Зсув положення основних піків на дифрактограмах спостерігається і у двофазних ділянках, що відображається на кривих зміни параметрів елементарних ґраток сплавів (рис. 4). Тобто в різних точках концентраційного інтервалу двофазних ділянок наявні різні граничні α- та γ-тверді розчини, що свідчить про неквазібінарність цього перерізу.

Протяжність α- та γ-твердих розчинів при температурі відпалу встановлювалася за даними РФА, β-твердого розчину за даними МСА. Аналізуючи розчинність на основі AgGaS₂ у системах AgGaS₂-D^{IV}C^{VI}₂ (рис. 2), слід зазначити, що заміна йонів халькогену меншого на йони більшого радіусу та стану на германій спричиняє збільшення розчинності.

На дифрактограмах сплавів (рис. 3), відпалених при 720 К, мають місце три набори дифракційних відбиттів, що відповідають тетрагональній AgGaS_{2X}Se_{(1-X)2}, ромбічній

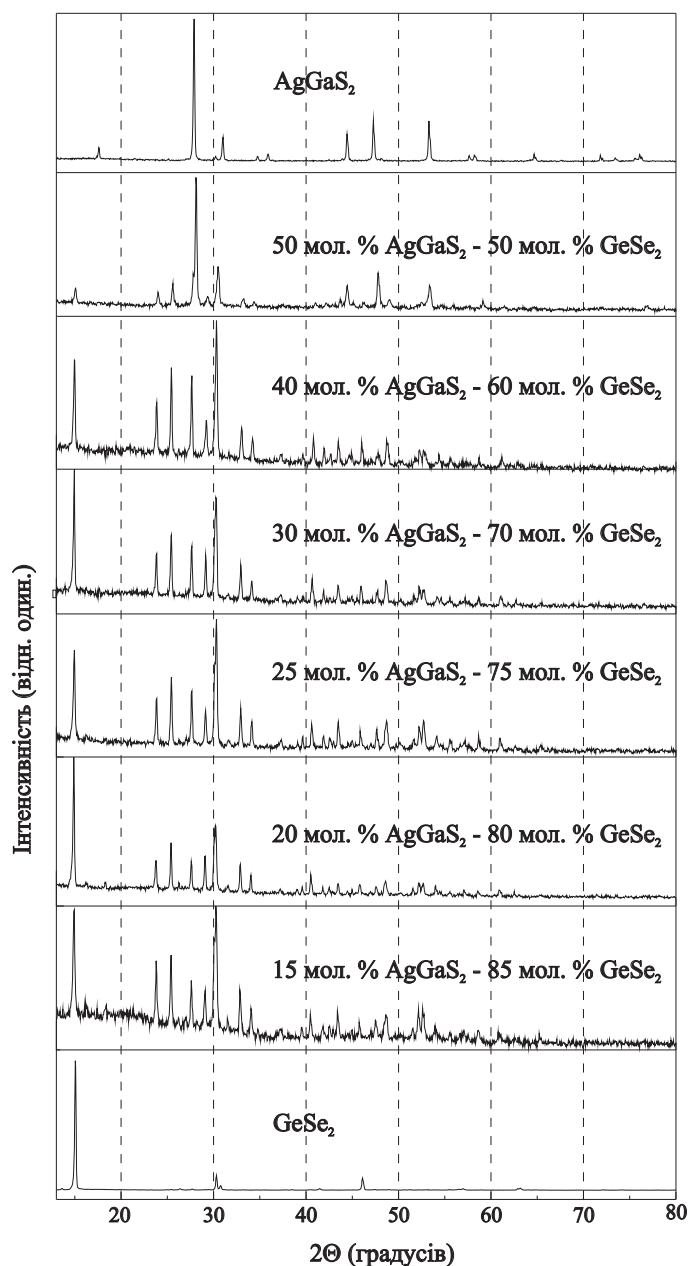


Рис. 3. Дифрактограми сплавів системи AgGaS₂-GeSe₂, відпалених при 720 К

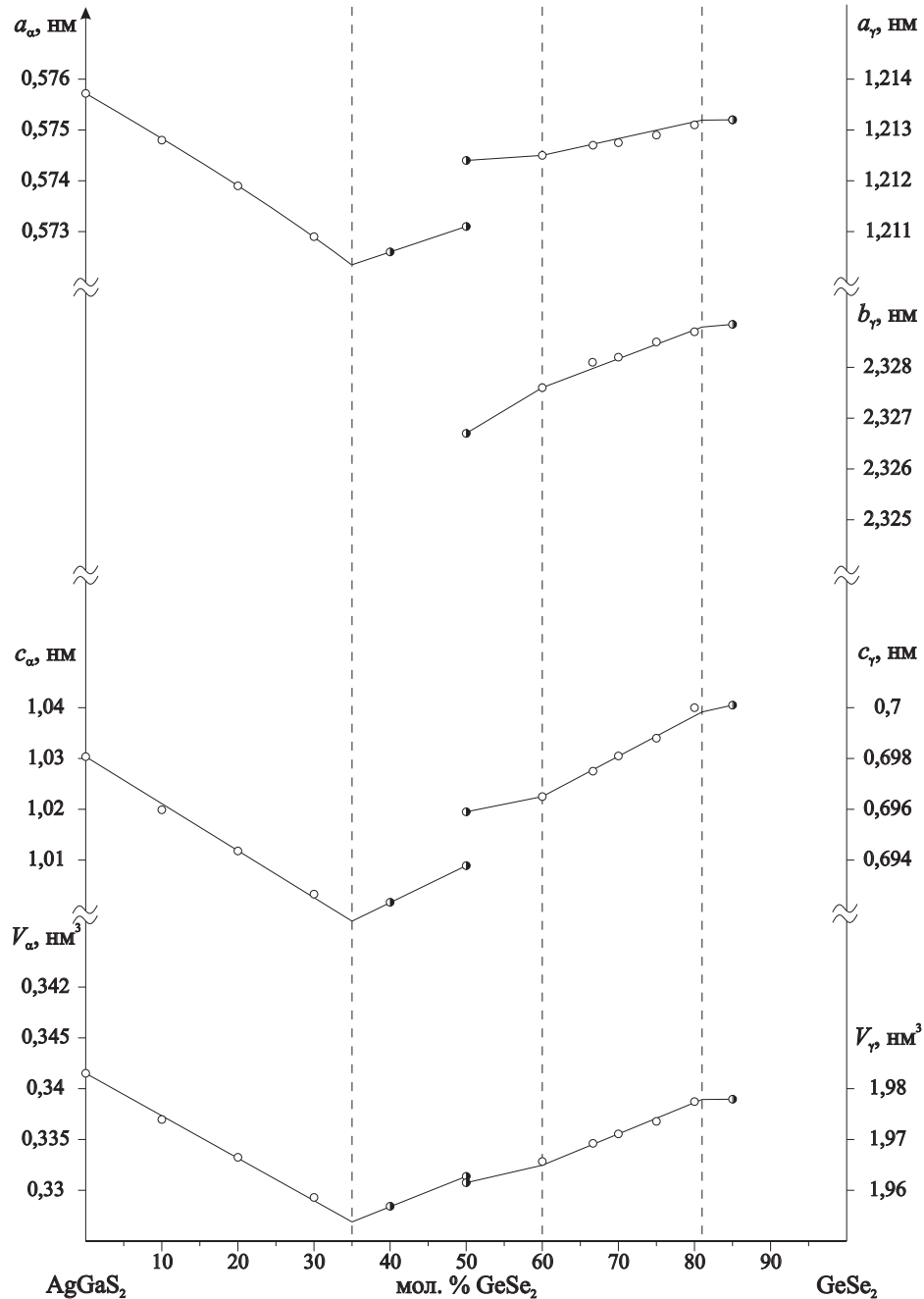


Рис. 4. Зміна параметрів ґратки сплавів перерізу $\text{AgGaS}_2\text{-GeSe}_2$ при 720 К

Висновки. Таким чином, уперше побудовано діаграму стану перерізу $\text{AgGaS}_2\text{-GeSe}_2$. Встановлено, що цей переріз є неквазібінарним, на основі AgGaS_2 існує твердих розчин значної протяжності. Аналіз даних із подібних систем показує, що розчинність на основі AgGaS_2 зростає при заміні сульфуру на селен та стануму на германій, що пов'язано із розмірним фактором.

Джерела та література

1. Лю Цюнь-Хуа. О диселениде германия / Цюнь-Хуа Лю, А. С. Пашинкин, А. В. Новоселова // Журн. неорг. химии. – 1962. – Т. 7, № 9. – С. 2159–2161.
2. Шевчук М. В. Система $\text{AgGaSe}_2 + \text{SnS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{SnSe}_2$ / М. В. Шевчук, І. Д. Олексеюк // Журн. фізики і хімії твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 2. – С. 386–390.
3. Andreyeva O. E. Investigation of the anisotropy of the characteristic of the lattice dynamics of the $\text{AgGaS}_2\text{-AgGaSe}_2$ crystals / O. E. Andreyeva, N. S. Orlova, I. V. Bondar // Materials for Electronics. – 1999. – Vol. 3. – P. 66–70.

4. Brandt G. Phase investigations in the silver – gallium – sulphur system / G. Brandt, V. Kramer // Mater. Res. Bull. – 1976. – Vol. 11, № 11. – P. 1381–1388.
5. Dittmar G. Die kristallstruktur von germanium disilenid / G. Dittmar, H. Schafer // Acta Cryst. – 1976. – B. 32, № 9. – S. 2726–2728.
6. Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the AgGaS₂–GeS₂ systems / I. D. Olekseyuk, G. P. Gorgut, M. V. Shevchuk // Polish J. Chem. – 2002. – Vol. 76. – P. 915.
7. Principles of Nonlinear Optical Crystals [Electronic resource]. – Access mode : <http://www.uoplaz.com/crystals/crystals001.htm>

Шевчук Николай. Фазовые равновесия на разрезе AgGaS₂–GeSe₂. Методами физико-химического анализа исследована диаграмма состояния разреза AgGaS₂–GeSe₂. Установлено, что она есть неквазибинарным разрезом тройной взаимной системы AgGaS₂ + GeSe₂ ⇌ AgGaSe₂ + GeS₂ с достаточной растворимостью на основе AgGaS₂. Определено смену периодов решетки твердых растворов.

Ключевые слова: период решетки, неквазибинарный разрез, твердый раствор.

Shevchuk Mykola. Phase Equilibria in the Section AgGaS₂–GeSe₂. Phase diagram of the AgGaS₂–GeSe₂ system was investigated by physico-chemical analysis methods. It was established that the system is a non-quasi-binary section with unlimited solid and liquid solubility. The change of the lattice parameters of the solid solutions was determined.

Key words: lattice parameter, non-quasi-binary section, solid solution.

Луцький національний технічний університет

Стаття надійшла до редколегії
28.04.2013 р.

УДК 546:544.22.4

**Оксана Строк
Любомир Гулай
Марек Дашкевич**

Кристалічна структура сполуки Ce₃Mg_{0,5}Si₇

Методом монокристала (автоматичний монокристальний дифрактометр KUMA–4, обладнаний камерою CCD, MoK_α-випромінювання, графітовий монохроматор) досліджено кристалічну структуру сполуки Ce₃Mg_{0,5}Si₇. Вона кристалізується у гексагональній сингонії (структурний тип La₃Mn_{0,5}Si₇, символ Пірсона *hP23*, просторова група *P6₃*, *a* = 1,0272(1), *c* = 0,57065(7) нм).

Ключові слова: РЗМ, халькогеніди, кристалічна структура, метод монокристала.

Постановка наукової проблеми та її значення. Пошук нових багатоконпонентних сполук на сьогодні стає пріоритетним напрямом сучасного матеріалознавства. Серед таких сполук великий інтерес викликають халькогеніди рідкісноземельних металів унаслідок своїх термічних, електричних, магнітних та оптичних властивостей.

Матеріали і методи. Сплави масою 1 г готували з простих речовин високої чистоти (церій – 0,999 і вище мас. част. Се, магній – 0,999 мас. част. Mg, силіцій – 0,9999 мас. част. Si, сірка – 0,999997 мас. част. S) методом прямого однотемпературного синтезу у вакуумованих до залишкового тиску 1·10⁻⁴ мм. т. ст. кварцових ампулах, які попередньо графітизували для запобігання взаємодії магнію із кварцом. Спочатку нагрівали до температури 670 К, при якій витримували протягом п'яти діб (для зв'язування сірки й запобігання вибуху ампул). Максимальна температура синтезу становила 1420 К. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 870 К, після чого зразки гартували у холодній воді.

Придатні для дослідження монокристали потрібного розміру вибирали зі зразків і наклеювали на скляну нитку, яку закріплювали на гоніометричній головці. Для достовірного визначення кристалічної структури використовували метод монокристала.

© Строк О., Гулай Л., Дашкевич М., 2013