

# РОЗДІЛ I

## Неорганічна хімія

УДК 546:544.344

Оксана Строк

### Ізотермічний переріз системи $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$ при 870 К

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$  при 870 К. Встановлено існування восьми трифазних та дев'яти двофазних ділянок. У системі підтверджено існування шести тернарних сполук та встановлено існування нової тетрарної сполуки складу  $\text{Ho}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$  з невідомою структурою.

**Ключові слова:** халькогеніди, РЗМ, ізотермічний переріз, квазіпотрійна система, тернарна, тетрарна сполука.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Одержання багатокомпонентних сполук (потрійних, четверних і т. д.) стає провідним напрямом у сучасному матеріалознавстві. Серед багатокомпонентних систем великий інтерес викликають халькогенідні системи (одним із компонентів яких є рідкісноземельний елемент) унаслідок специфічних термічних, електричних, магнітних та оптичних властивостей сполук, що в них утворюються [4]. Тому дослідження фазових рівноваг у цих складних системах – важливий крок у вивченні нових матеріалів.

**Аналіз досліджень цієї проблеми.** Літературні дані про кристалічні структури бінарних сполук, що є компонентами досліджуваної системи, наведено в таблиці 1.

*Таблиця 1*

**Кристалографічні характеристики бінарних сполук квазіпотрійної системи  $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$**

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Параметри комірки, нм			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	–	$Ab2m$	1,190	2,728	1,341	[2]
$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	$\text{Cu}_2\text{S}$	$P2_1/c$	1,5246	1,1884 $\beta = 116,35^\circ$	1,3494	[9]
$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	$\text{Cu}_2\text{S}$	$P6_3/mmc$	0,349	–	0,675	[2]
$\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$	...	...	0,5735	–	–	[2]
$\text{Ho}_2\text{S}_3$	$\text{Ho}_2\text{S}_3$	$P2_1/m$	1,750	0,4002 $\beta = 99,4^\circ$	1,015	[25]
$\text{Ho}_2\text{S}_3$	$\text{Ho}_2\text{S}_3$	$P2_1/m$	1,74680	0,40026 $\beta = 98,54^\circ$	1,0127	[20]
$\text{Ho}_2\text{S}_3$	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$Pnma$	1,05724	0,38448	1,04115	[21]
$\text{Ho}_2\text{S}_3$	$\text{Th}_3\text{P}_4$	$I\bar{4}3d$	0,8265	–	–	[7]
$\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$Fd\bar{3}m$	1,0728	–	–	[17]
$\beta\text{-In}_2\text{S}_3$	$\text{In}_2\text{S}_3$	$I\bar{4}_1/amd$	0,7623	–	3,236	[22]
$\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$	$\text{In}_2\text{S}_3$	$P\bar{3}m1$	0,3806	–	1,93	[6]

Діаграму стану системи  $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$  розглянуто в [3]. У системі встановлено існування сполук  $\text{CuInS}_2$  та  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ .  $\text{CuInS}_2$  плавиться конгруентно при 1370 К та існує в трьох поліморфних модифікаціях – кубічній та тетрагональній, структура третьої невідома.  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  утворюється за перитектичною реакцією  $L + \eta (\text{In}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \epsilon (\text{CuIn}_5\text{S}_8)$  при 1358 К та утворює з  $\text{In}_2\text{S}_3$  неперервний ряд твердих розчинів при цій температурі.

Діаграми стану систем  $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  та  $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$  не побудовані. Відомо про існування сполук  $\text{HoCuS}_2$  [12; 15; 23],  $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$  з широкою ділянкою гомогенності [8; 11] та  $\text{HoCu}_5\text{S}_4$  з невідомою

структурою [5] у системі  $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$ . У системі  $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$  відомо про існування сполук  $\text{Ho}_3\text{InS}_6$ ,  $\text{HoIn}_3\text{S}_6$  [18] та  $\text{Ho}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$  [1]. Кристалохімічні характеристики сполук наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики тернарних сполук квазіпотрійної системи  $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$

Сполука	Структурний тип	Просторова група	Параметри комірки, нм			Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{CuInS}_2$	$\text{CuFeS}_2$	$I\bar{4}2d$	0,5517	–	1,106	[24]
$\text{CuInS}_2$	$\text{ZnS}$	$F\bar{4}\bar{3}m$	0,551	–	–	[19]
$\text{CuIn}_5\text{S}_8$	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$Fd\bar{3}m$	1,06858	–	–	[10]
$\text{HoCuS}_2$	$\text{ErAgSe}_2$	$P2_12_12_1$	0,628	1,361	0,392	[15]
$\text{HoCuS}_2$	$\text{YCuS}_2$	$P2_12_12_1$	0,62497	1,33282	0,39525	[12]
$\text{HoCuS}_2$	$\text{YCuS}_2$	$Pnma$	1,33682	0,39658	0,62667	[23]
$\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$	$\text{Er}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$	$P\bar{3}$	0,3876	–	0,6349	[8]
$\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$	$\text{Er}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$	$P\bar{3}$	0,38801	–	0,63573	[14]
$\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$	$\text{Er}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$	$P\bar{3}$	0,38801	–	0,63573	[14]
$\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$	$\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$	$P\bar{3}m1$	3,8860	–	6,385	[11]
$\text{HoCu}_5\text{S}_4$	...	...	1,163	–	0,646	[5]
$\text{Ho}_3\text{InS}_6$	$\text{U}_3\text{ScS}_6$	$Pnmm$	1,680	1,3765	0,396	[18]
$\text{HoIn}_3\text{S}_6$	...	$Pbam$	0,392	11,68	21,11	[18]
$\text{Ho}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$	$\text{Tb}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$	$P2_1/m$	1,090	2,116 $\beta = 95,7^\circ$	0,380	[1]

**Матеріали і методи.** Для дослідження ізотермічного перерізу квазіпотрійної системи  $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$  було синтезовано 30 зразків, складі яких наведено на рисунку 1. Сплави готували з простих речовин високої чистоти (S – 99,999 мас. %, Ho – 99,99 мас. %, In – 99,9994 мас. %, Cu – 99,999 мас. %) методом прямого одноступінчастого синтезу у вакуумованих до залишкового тиску  $1 \cdot 10^{-4}$  мм. рт. ст. кварцових ампулах. Сплави спочатку нагрівали до температури 670 К, при якій витримували протягом п'яти діб (для зв'язування сірки і запобігання вибуху ампул). Максимальна температура синтезу – 1420 К. Гомогенізуючий відпал проводили при 870 К, після чого ампули гартували в холодній воді. Одержані зразки вивчали методами рентгенофазового та рентгеноструктурного (ДРОН-4–13,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, інтервал зйомки –  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , крок зйомки –  $0,05^\circ$ , час відліку в точці – 3 с) аналізів. Періоди комірок уточнювали за допомогою комплексу програм PowderCell [16]. Для проведення фазового аналізу сплавів були розраховані теоретичні дифрактограми бінарних та тернарних сполук, що утворюються в цій системі чи є її компонентами, та порівнювали їх з експериментальними даними.

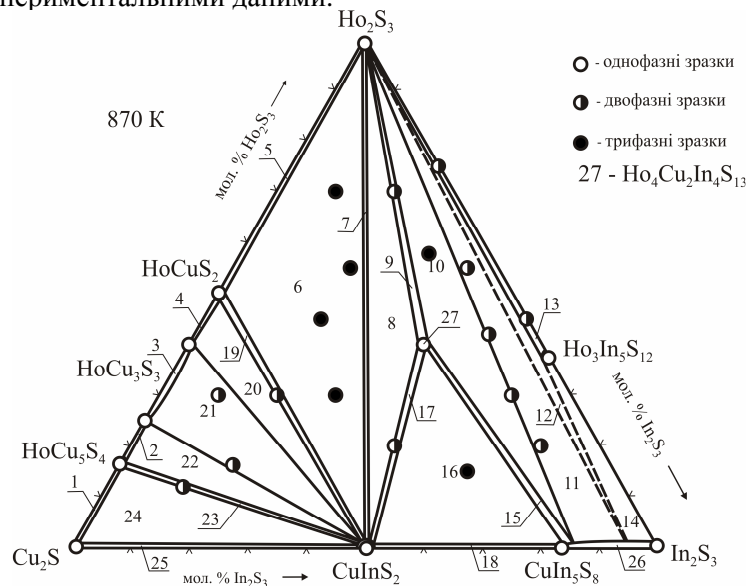


Рис. 1. Якісні та кількісні склади зразків, ізотермічний переріз системи  $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$  при 870 К

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** На основі літературних даних щодо системи  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  [3], кристалічних структур бінарних і тернарних сполук, а також власних досліджень окремих зразків побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ho}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  при 870 К (рис. 1). У системі при температурі відпалу підтверджено існування шести тернарних сполук:  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{HoCuS}_2$ ,  $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Ho}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$ , та  $\text{HoCu}_5\text{S}_4$ , структура якої на сьогодні не досліджена. Згідно з [18] у системі існують сполуки  $\text{Ho}_3\text{InS}_6$  та  $\text{HoIn}_3\text{S}_6$ , однак ми їх не зафіксували: зразки, що відповідають цим складам, виявилися двофазними.

Окрім того, було встановлено існування нової тетрарної сполуки складу  $\text{Ho}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$  з невідомою кристалічною структурою. Існування цієї сполуки було передбачене з огляду на існування сполук такого ж складу в деяких аналогічних системах, зокрема  $\text{La}_4\text{Ag}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$  та  $\text{Er}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$  [13].

Ізотермічний переріз системи  $\text{Ho}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  при 870 К характеризується незначною розчинністю на основі більшості сполук системи, за винятком  $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$ , ділянка гомогенності на основі якої становить 25–41 мол. %  $\text{Ho}_2\text{S}_3$  уздовж відповідного перерізу, а також  $\text{In}_2\text{S}_3$  та  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , які утворюють між собою неперервний ряд  $\alpha$ -твердих розчинів при цій температурі.

Сполука  $\text{CuInS}_2$  перебуває у рівновазі з тернарними  $\text{HoCu}_5\text{S}_4$ ,  $\text{HoCuS}_2$ ,  $\beta$ -твердими розчинами на основі  $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$ , тетрарною сполукою  $\text{Ho}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$ , а також  $\text{Ho}_2\text{S}_3$  і  $\text{Cu}_2\text{S}$ , про що свідчать дифрактограми відповідних двофазних зразків. Двофазна рівновага між  $\text{CuInS}_2$  та  $\text{Ho}_2\text{S}_3$  проведена за відсутності зразків у відповідній ділянці, але на підставі фазового аналізу зразків, які містили три фази:  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{HoCuS}_2$  та  $\text{Ho}_2\text{S}_3$ , і відповідно до правила фаз Гіббса.

Тетрарна сполука  $\text{Ho}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$  перебуває у рівновазі, крім згаданої вище сполуки, також ще з  $\text{Ho}_2\text{S}_3$  та  $\alpha$ -твердими розчинами. До цих же розчинів також сходяться рівноваги від  $\text{Ho}_2\text{S}_3$  та  $\text{Ho}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$ . Перераховані поля двофазних рівноваг поділяють концентраційний трикутник на восьми трифазних ділянках. Поля фазових рівноваг наведено у таблиці 3.

Таблиця 3

Поля фазових рівноваг системи  $\text{Ho}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  при 870 К

№ з/п	Ділянка	Фази, що перебувають у рівновазі
1	двофазна	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{HoCu}_5\text{S}_4$
2	двофазна	$\text{HoCu}_5\text{S}_4 + \beta$
3	однофазна	$\beta (\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2)$
4	двофазна	$\text{B} + \text{HoCuS}_2$
5	двофазна	$\text{HoCuS}_2 + \text{Ho}_2\text{S}_3$
6	трифазна	$\text{HoCuS}_2 + \text{Ho}_2\text{S}_3 + \text{CuInS}_2$
7	двофазна	$\text{Ho}_2\text{S}_3 + \text{CuInS}_2$
8	трифазна	$\text{Ho}_2\text{S}_3 + \text{CuInS}_2 + \text{Ho}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$
9	двофазна	$\text{Ho}_2\text{S}_3 + \text{Ho}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$
10	трифазна	$\text{Ho}_2\text{S}_3 + \text{Ho}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13} + \alpha$
11	двофазна	$\text{Ho}_2\text{S}_3 + \alpha$
12	трифазна	$\text{Ho}_2\text{S}_3 + \text{Ho}_3\text{In}_5\text{S}_{12} + \alpha$
13	двофазна	$\text{Ho}_2\text{S}_3 + \text{Ho}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$
14	двофазна	$\text{Ho}_3\text{In}_5\text{S}_{12} + \alpha$
15	двофазна	$\text{Ho}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13} + \alpha$
16	трифазна	$\text{Ho}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13} + \alpha + \text{CuInS}_2$
17	двофазна	$\text{Ho}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13} + \text{CuInS}_2$
18	двофазна	$\alpha + \text{CuInS}_2$
19	двофазна	$\text{HoCuS}_2 + \text{CuInS}_2$
20	трифазна	$\text{HoCuS}_2 + \text{CuInS}_2 + \beta$
21	двофазна	$\text{CuInS}_2 + \beta$
22	двофазна	$\text{CuInS}_2 + \beta + \text{HoCu}_5\text{S}_4$
23	двофазна	$\text{CuInS}_2 + \text{HoCu}_5\text{S}_4$
24	трифазна	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{HoCu}_5\text{S}_4 + \text{CuInS}_2$
25	двофазна	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuInS}_2$
26	однофазна	$\alpha$

**Висновки.** За результатами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3$  при 870 К. У системі підтверджено існування шести тернарних сполук ( $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{HoCuS}_2$ ,  $\text{Ho}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Ho}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$  і  $\text{HoCu}_5\text{S}_4$ ) та встановлено існування нової тетравної сполуки  $\text{Ho}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$  із невідомою структурою.

#### Джерела та література

1. Алиев В. О. Синтез и свойства  $\text{Ln}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$  / В. О. Алиев, О. М. Ширинов, О. М. Алиев // Неорган. материалы. – 2001. – Т. 37. – С. 165–167.
2. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкаина, Л. В. Поречкая и др. – М.: Наука, 1975. – 220 с.
3. Сложные халькогениды в системах  $\text{A}^{\text{I}}\text{-B}^{\text{II}}\text{-C}^{\text{VI}}$  / [В. Б. Лазарев, З. З. Киш, Е. Ю. Переш, Е. Е. Семрад]. – М.: Металлургия, 1993. – 240 с.
4. Стародуб В. А. Тройные и четверные халькогениды на основе элементов IV группы / В. А. Стародуб // Успехи химии – 1999. – Т. 68, № 10. – С. 883–903.
5. Тройные соединения типа  $\text{A}_5\text{B}^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$  / П. Г. Рустамов, О. М. Алиев, Г. Г. Гусейнов и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12, № 7. – С. 1192–1195.
6. 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. – B32. – P. 1257–1260.
7. Eatough N. L. High-Pressure  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Type Polymorphs of Rare Earth Sesquichalcogenides / N. L. Eatough, A. W. Webb, H. T. Hal // Inorg. Chem. – 1969. – Vol. 8. – P. 2069–2071.
8. Eliseev A. A. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Phase Equilibrium and Crystal Chemistry in Rare Earth ternary Systems with Chalcogenide Elements / A. A. Eliseev, G. M. Kuzmichyeva // Elsevier Science Publishers B.V. – 1990. – Vol. 13. – Ch. 89. – P. 191–281.
9. Evans H. T. The crystal structures of low chalcocite and djurleite / H. T. Evans // Kristallogr. – 1979. – Vol. 150. – P. 299–320.
10. Gastaldi L. Single-crystal structure analysis of the spinel copper pentaindium octasulphide / L. Gastaldi, L. Scaramuzza // Acta Cryst. – 1980. – B36. – P. 2751–2753.
11. Gulay L. D. Crystal structure of  $\sim\text{RCu}_3\text{S}_3$  and  $\sim\text{RCuTe}_2$  (R = Gd–Lu) compounds / L. D. Gulay, M. Daszkiewicz, V. Ya. Shemet // J. Solid State Chem. – 2012. – Vol. 186. – P. 142–148.
12. Gulay L. D. Crystal structures of the compounds  $\text{RCuS}_2$  (R = Dy, Ho, Yb, Lu) and  $\text{Tm}_{0,97}\text{Cu}_{1,10}\text{S}_2$  / L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 402. – P. 89–94.
13. Gulay L. D. Crystal structures of the  $\text{Ln}_{(4-x)}\text{In}_{(5-y)}\text{S}_{13}$  (Ln = La, Ce, Pr and Nd; x = 0,08–0,12, y = 0,21–0,24),  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ ,  $\text{Gd}_3\text{InS}_6$  and  $\text{La}_4\text{Ag}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$  compounds / L. D. Gulay, M. Daszkiewicz, M. R. Huch // J. Solid State Chem. – 2008. – Vol. 181. – P. 2626–2632.
14. Investigation of the  $(\text{R}_2\text{S}_3)\text{-}(\text{Cu}_2\text{S})\text{-}(\text{PbS})$  (R = Y, Dy, Ho and Er) systems / L. D. Gulay, V. Ya. Shemet, I. D. Olekseyuk, Yu. Stepen' Damm et al. // J. Alloys Compd. – 2007. – Vol. 431. – P. 77–84.
15. Julien-Pouzol M. Étude cristallographique des combinaisons ternaires cuivre-terre rare soufre ou sélénium, situées le long des binaires  $\text{Cu}_2\text{X-L}_2\text{X}_3$  / M. Julien-Pouzol, M. Guittard // Ann. Chim. – 1972. – Vol. 7. – P. 253–262.
16. Kraus W. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. – 1996. – Vol. 29. – P. 301–303.
17. Mise en évidence d'une solution solide de type spinelle dans le diagramme de phase du système In-S / A. Likforman, M. Guittard, A. Tomas, J. Flahaut // J. Solid State Chem. – 1980. – Vol. 34. – P. 353–359.
18. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases / ed. by P. Villars – ASM International. Materials Park. OH 44073. – 1997. – Vol. 1–2.
19. Range K.-J. High pressure transformation of ternary chalcogenides with chalcopyrite structure / K.-J. Range, G. Engert, A. Weiss // Solid State Commun. – 1969. – Vol. 7. – P. 1749–1752.
20. Schleid Th. A- $\text{Pr}_2\text{S}_3$ , D- $\text{Ho}_2\text{S}_3$  and E- $\text{Yb}_2\text{S}_3$ : Synthese und Einkristalluntersuchungen / Th. Schleid, F. Lissner // Z. Naturforsch. Anorg. Allg. Chem. – 1996. – Vol. 51. – P. 733–738.
21. Schleid Th. Einkristalle von A- $\text{Nd}_2\text{S}_3$ , U- $\text{Ho}_2\text{S}_3$ , D- $\text{Er}_2\text{S}_3$  und E- $\text{Lu}_2\text{S}_3$  durch Oxidation reduzierter Chloride der Lanthanide mit Schwefel / Th. Schleid, F. Lissner // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1992. – Vol. 615. – P. 19–26.
22. 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. – B19. – P. 967–971.
23. Strobel S. Münzmetall-Lanthanid-Chalkogenide: II. Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide der Zusammensetzung  $\text{CuMS}_2$  (M = Dy–Lu) im orthorhombischen B-Typ / S. Strobel, Th. Schleid // Z. Naturforsch. – 2007. – B 62. – P. 15–22.
24. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur / H. Hahn, G. Frank, W. Klingler and col. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1953. – Bd. 271. – P. 153–170.

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 системы  $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$  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 потрійної взаємної системи  $\text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow \text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2$  зі значною розчинністю на основі  $\text{AgGaS}_2$ . 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 потрійної 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 потрійній 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  $\text{AgGaS}_2$  від виду катіонів  $\text{D}^{\text{IV}}$  та аніонів халькогену є актуальним. За даними [1; 4]  $\text{AgGaS}_2$  та  $\text{GeSe}_2$  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  $\text{AgGaS}_2$  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 мікроструктурний 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