

УДК 54-161.6(546.571+546.13+546.15+546.681+546.654+546.22)

Тищенко П.В., асп.; Козак В.С., асп.; Олексеюк І.Д., д.х.н., проф.;
Іващенко І.А., к.х.н., доц.; Галян В.В., к.фіз.-мат.н., доц.

ІЗОТЕРМІЧНІ ПЕРЕРІЗИ ПРИ 770 К ТА СКЛОУТВОРЕННЯ У СИСТЕМАХ $\text{AgCl(I)} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки,
43025 м. Луцьк, просп. Воли, 13;
e-mail: inna.ivashchenko05@gmail.com

Дослідження систем $\text{AgCl(I)} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ є цікавим, оскільки бінарні компоненти, з яких вони складаються знаходять застосування у напівпровідниковій техніці. Крім того, вони перспективні з точки зору отримання склоподібних матеріалів. Склоподібні напівпровідники знаходять практичне застосування, оскільки, з огляду на простішу технологію отримання, складають конкуренцію монокристалічним. Відповідно до літературних даних [1], в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ утворюються дві сполуки: $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ плавиться конгруентно при 1423 К та кристалізується в гексагональній сингонії, пр. гр. $P6_3$, $a=1,015$ нм, $c=0,608$ нм; LaGaS_3 плавиться інконгруентно (рис. 1) при 1223 К та кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. $P2_1/c$, $a=1,517(8)$ нм, $b=1,056(4)$ нм, $c=1,282(6)$ нм, $\beta=137,70^\circ$ [2] або орторомбічній сингонії пр. гр. $Pna2_1$, $a=1,0405(1)$ нм, $b=2,1984(2)$ нм, $c=0,60565(5)$ нм [3].

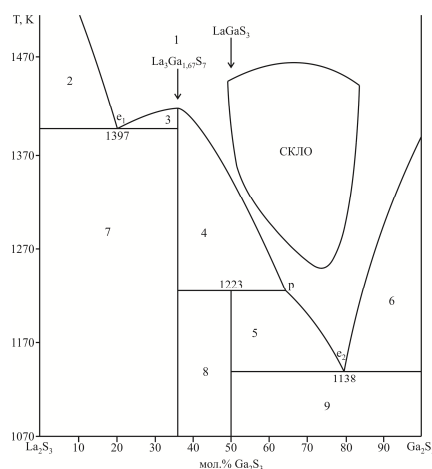


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ [1]: 1 – L, 2 – L+ La_2S_3 , 3,4 – L+ $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, 5 – L+ LaGaS_3 , 6 – L+ Ga_2S_3 , 7 – La_2S_3 + $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, 8 – LaGaS_3 + $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, 9 – Ga_2S_3 + LaGaS_3 .

Явище склоутворення на основі халькогенідів рідкоземельних елементів вперше було зафіксоване в роботах [4-6]. Сульфідні РЗМ не є склоутворювачами, проте вони здатні утворювати стекла із такими халькогенідами, як Al_2S_3 , Ga_2S_3 , GeS_2 , As_2S_3 . В системах $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ утворюються стекла, де Ln – РЗМ від La до Er та Y [6]. Область склоутворення в системі $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ знаходиться в інтервалі 50-85 мол.% Ga_2S_3 . Її розміри залежать від температури загартування (рис. 1). Склоутворенню в системі $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ сприяє наявність евтектик поблизу складу 80 мол.% Ga_2S_3 . Халькогенідні стекла використовують як матеріали для перемикачів та карт пам'яті в комп'ютерній техніці, в акустооптичних приладах, в електрофотографії, телевізійній апаратурі, мікроелектроніці, як фото-, електро- та ренгенорезистори [7, 8]. Введення галогенідів аргентуму дозволить змінювати фізичні властивості стекел системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$. Оскільки системи $\text{AgCl(I)} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ раніше не досліджувались, ми вирішили дослідити в них протяжність областей склування вглиб систем від сторони $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$.

В роботі [9] описано дослідження стекел $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}$. Встановлена відносно велика склоутворююча область, яка розташована поблизу GeS_2 . Ці стекла мають мікротвердість більше $200 \text{ кГ} \cdot \text{мм}^{-2}$. Виходячи з високої термостійкості, відносно широких областей прозорості, високого показника заломлення та мікротвердості цих нових стекел $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}$, можна зробити висновок, що вони знайдуть застосування в напівпровідниковій техніці.

Стекла $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-AgI-La}_2\text{S}_3$ досліджені в роботі [10]. Додавання La_2S_3 в стекла збільшує щільність, твердість і показник заломлення у всіх зразках. Стекла продемонстрували високу прозорість у діапазоні 2,47-11,5 мкм і мають температуру склопереходу 650 К. Таким чином, дані стекла також є перспективними матеріалами для отримання ПЧ-підсилювачів або лазерних пристроїв.

Експериментальна частина

Для дослідження фазових рівноваг у системах $\text{AgCl(I) - La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ синтезовано по 30 зразків для кожної з систем. Зразки виготовлялися сплавленням розрахованих і зважених елементів, чистотою 99,99 вагових % у вакуумованих кварцових ампулах. Синтез проводився в печі шахтного типу згідно встановленого режиму: нагрівання до 673 К із швидкістю 10 К/год, витримка 48 годин; нагрівання до 873 К із швидкістю 10 К/год, витримка 48 год; нагрівання до 1273 К, швидкість 10 К/год, витримка 2 години. Охолодження зі швидкістю 20 К/год до 770 К. Відпал протягом 336 год, після чого зразки гартували у 20%-ний водний розчин NaCl . Для отримання стекел систем $\text{AgCl(I) - Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ попередньо отримані зразки перетирали в агатовій ступці, завантажували у кварцові контейнери з дном у вигляді сфери діаметром 10 мм. Проводили нагрів у печі зі швидкістю 40 К/год до температури 1370 К. При максимальній температурі витримували зразки 3 години, після чого їх гартували у 20 %-ний водний розчин NaCl з подрібненим льодом.

Дифрактограми зразків для проведення рентгенофазового аналізу, а також для встановлення області склоутворення, отримані з допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-4-13 (CuK_α -випромінювання, крок зйомки $0,05^\circ$, час експозиції в точці – 4 с). Рентгенофазовий аналіз проводився з використанням програм PDWin 2.0 і POWDER CELL 2.4.

Результати дослідження та їх обговорення

Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{AgCl(I) - Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ при 770 К

За результатами рентгенофазового

аналізу побудовано ізотермічні перерізи систем $\text{AgCl(I) - Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ при 770 К (рис. 2). В квазіпотрійних системах утворюються незначні однофазні області у вигляді твердих розчинів на основі Ga_2S_3 , який індексується у моноклінній сингонії, пр.гр. Cc , $a=1,1136(2)$, $b=0,6407(2)$, $c=0,7038(3)$ нм, $\beta=121,22^\circ$, La_2S_3 , пр.гр. $Pnma$, $a=0,7560(3)$, $b=0,4231(1)$, $c=1,5850(2)$ нм, AgCl , пр.гр. $F-43m$, $a=0,5617(5)$ нм, AgI , пр.гр. $F-43m$, $a=0,6485(5)$ нм. Підтверджено існування потрійних сполук LaGaS_3 , пр.гр. $Pna2_1$, $a=1,0465(1)$ нм, $b=2,2004(2)$ нм, $c=0,60575(5)$ нм, $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, пр.гр. $P6_3$, $a=0,9935(3)$, $c=0,6013(6)$ нм, на основі яких існують дуже малі однофазні області. Крім того, у квазіпотрійних системах виявлено існування двох двофазних рівноваг AgCl(I) - LaGaS_3 і $\text{AgCl(I) - La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, які триангулюють квазіпотрійні системи на три підсистеми $\text{AgCl(I) - Ga}_2\text{S}_3 - \text{LaGaS}_3$, $\text{AgCl(I) - LaGaS}_3 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{AgCl(I) - La}_2\text{S}_3 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$. Сім двофазних полів: $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(I)}$, AgCl(I) - LaGaS_3 , $\text{AgCl(I) - La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{AgCl(I) - Ga}_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{LaGaS}_3$, $\text{LaGaS}_3 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_2\text{S}_3$ обмежують три трифазні поля: $\text{AgCl(I) - Ga}_2\text{S}_3 - \text{LaGaS}_3$, $\text{AgCl(I) - LaGaS}_3 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{AgCl(I) - La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_2\text{S}_3$.

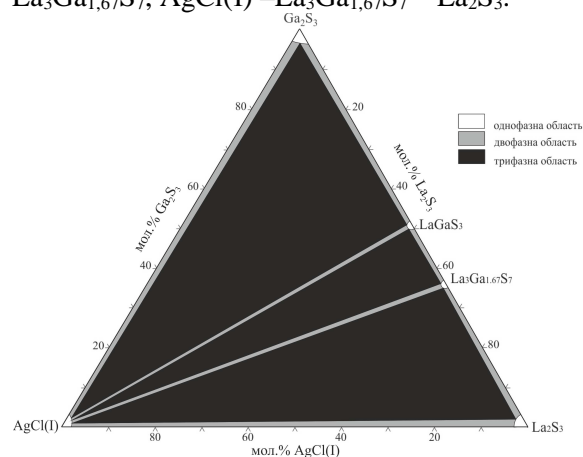


Рис. 2. Ізотермічні перерізи систем $\text{AgCl(I) - Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ при 770 К

Склоутворення в системах $\text{AgCl(I) - Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$

Стекла систем $\text{AgCl(I) - Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ мають оранжево-червоний колір, прозорі (рис. 3, 4). Зразки стекел були досліджені методом РФА. Дифрактограми стекел представлені на рис. 5, 6. За цими результатами встановлені області склоутворення в

системах $\text{AgCl(I)} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ (рис. 7, 8), які знаходяться в межах 50-75 мол.% Ga_2S_3 системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ та простягаються всередину концентраційного трикутника до 5 мол.% AgCl(I) .

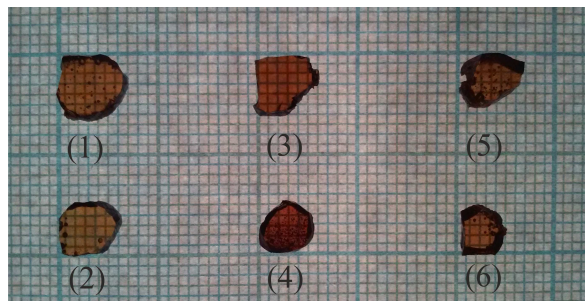


Рис. 3. Стекла системи $\text{AgCl} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$: (1) – 1 мол.% AgCl – 74 мол.% Ga_2S_3 – 25 мол.% La_2S_3 ; (2) – 1 мол.% AgCl – 69 мол.% Ga_2S_3 – 30 мол.% La_2S_3 ; (3) – 3 мол.% AgCl – 67 мол.% Ga_2S_3 – 30 мол.% La_2S_3 ; (4) – 1 мол.% AgCl – 64 мол.% Ga_2S_3 – 35 мол.% La_2S_3 ; (5) – 3 мол.% AgCl – 62 мол.% Ga_2S_3 – 35 мол.% La_2S_3 ; (6) – 5 мол.% AgCl – 60 мол.% Ga_2S_3 – 35 мол.% La_2S_3 .

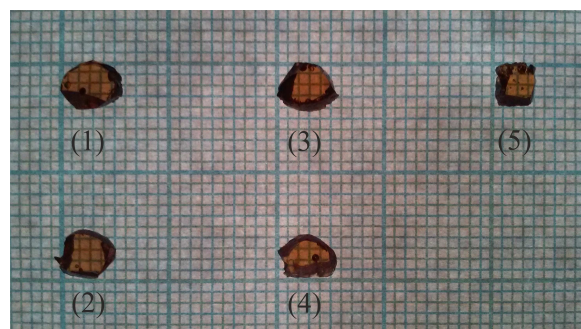


Рис. 4. Стекла системи $\text{AgI} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$: (1) – 3 мол.% AgI – 67 мол.% Ga_2S_3 – 30 мол.% La_2S_3 ; (2) – 1 мол.% AgI – 64 мол.% Ga_2S_3 – 35 мол.% La_2S_3 ; (3) – 3 мол.% AgI – 62 мол.% Ga_2S_3 – 35 мол.% La_2S_3 ; (4) – 5 мол.% AgI – 60 мол.% Ga_2S_3 – 35 мол.% La_2S_3 ; (5) – 3 мол.% AgI – 57 мол.% Ga_2S_3 – 40 мол.% La_2S_3 .

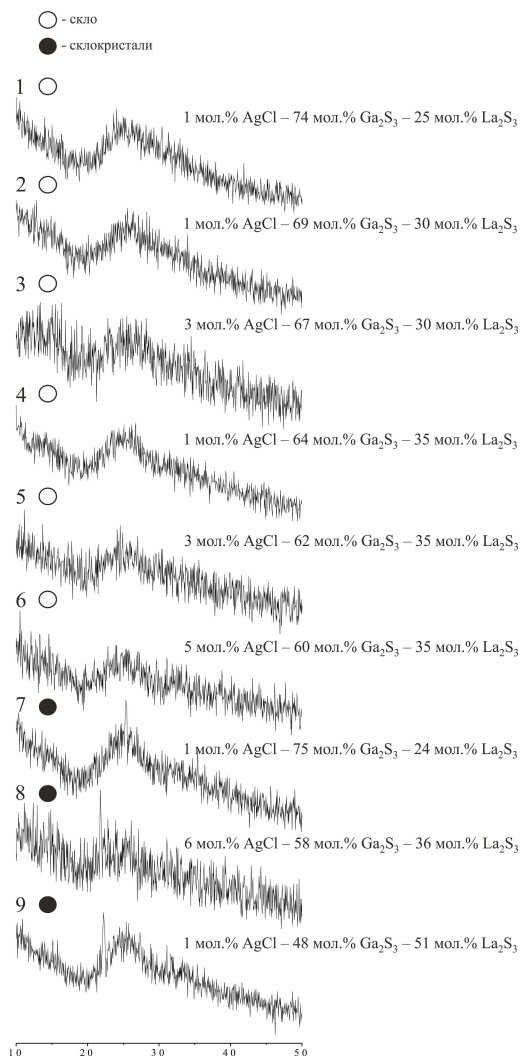


Рис. 5. Дифрактограми стекол системи $\text{AgCl} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$.

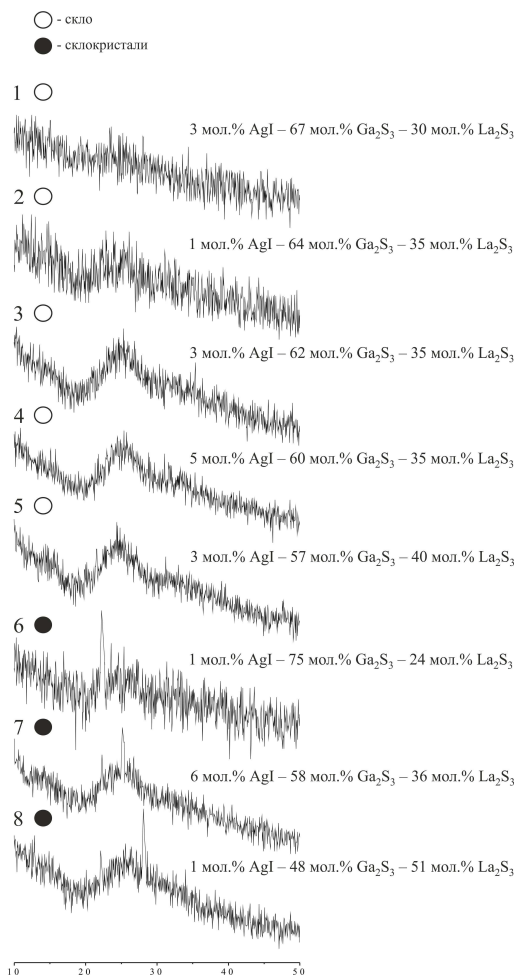


Рис. 6. Дифрактограми стекел системи AgI – Ga₂S₃ – La₂S₃.

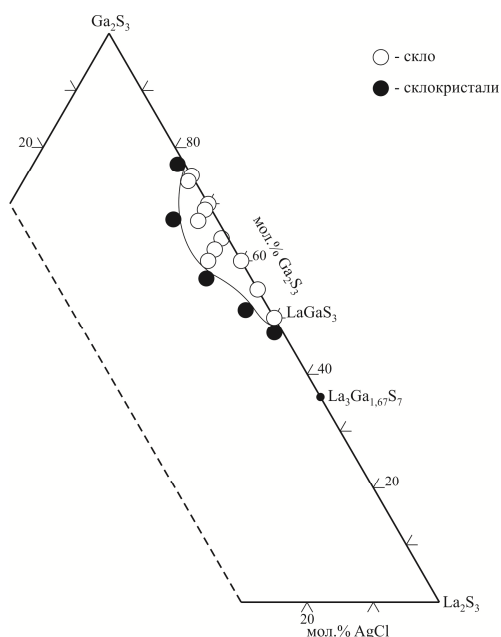


Рис. 7. Область склоутворення в системі AgCl–Ga₂S₃–La₂S₃.

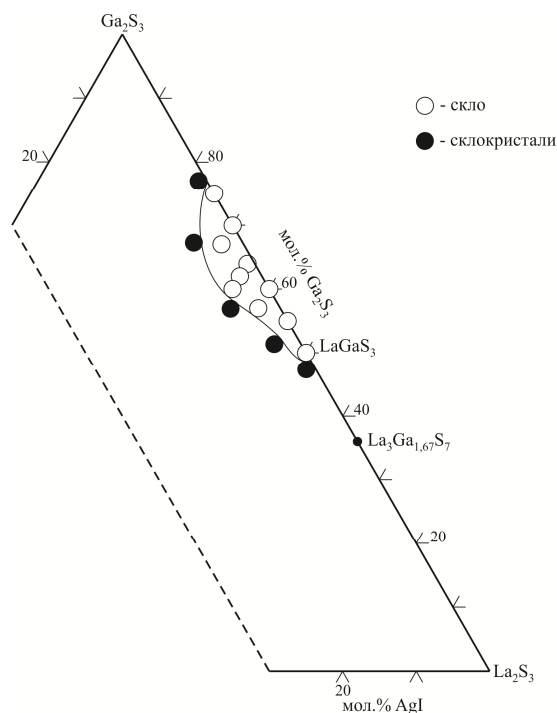


Рис. 8. Область склоутворення в системі AgI – Ga₂S₃ – La₂S₃.

Для склоподібних зразків, які знаходяться в межах 50-75 мол.% Ga₂S₃ системи La₂S₃ – Ga₂S₃ був проведений диференційно-термічний аналіз, типова термограма склоподібного зразка подана на рис. 9. Обраховані характеристичні температури (T_g – температура склування, T_c – температура кристалізації, T_m – температура плавлення, T_{gr} – відношення T_g до T_m) та константа Грубі K_G = (T_c – T_g)/(T_m – T_c), які подані в табл. 1.

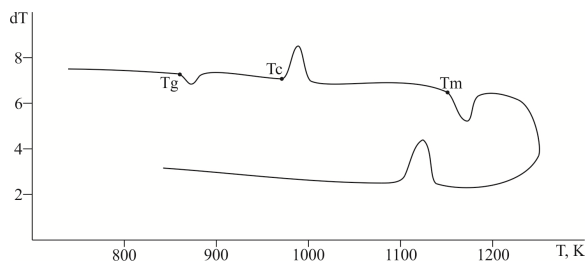


Рис. 9. Типова термограма склоподібного зразка 25 мол.% La₂S₃ – 75 мол.% Ga₂S₃.

Таблиця 1. Характеристичні температури склоподібних зразків системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$

№ сплаву		1	2	3	4
Склад сплаву, мол. %	La_2S_3	25	30	45	50
	Ga_2S_3	75	70	55	50
T_g , К		858	823	830	838
T_c , К		971	907	937	933
T_m , К		1151	1167	1165	1163
T_{gr} , К		0,745	0,705	0,712	0,721
$T_m - T_c$, К		180	260	238	230
K_G		0,628	0,323	0,408	0,413

Як бачимо, константа K_G не є великою, порівняно із іншими склоутворювачами. Це свідчить, що дані зразки не володіють високою здатністю до склоутворення. Стекла мають малу різницю між T_c і T_g , що звужує можливості змін технологічних характеристик. Однак, отримані нові матеріали, які мають напівпровідникові властивості і в подальшому знайдуть своє застосування.

Висновки

Побудовані ізотермічні перерізи систем $\text{AgCl(I)} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ при 770 К. В системі $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ підтверджено існування тернарних сполук LaGaS_3 пр.гр. $Pna2_1$, $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ (структурний тип $\text{Ce}_3\text{Al}_{1,67}\text{S}_7$, просторова група $R\bar{6}_3$). Тетрарних сполук не виявлено. Встановлені області склоутворення в системах $\text{AgCl(I)} - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$, які знаходяться в межах 50-75 мол.% Ga_2S_3 системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ та простягаються всередину концентраційного трикутника на 5 мол.% AgCl(I) . Для склоподібних зразків, які знаходяться в межах 50-75 мол.% Ga_2S_3 по

перерізу $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ встановлено, що константа Грубі не є великою і дані зразки не володіють високою здатністю до склоутворення. Але отримані зразки протягом трьох років зберігають свій склоподібний стан і можуть застосовуватись в напівпровідниковій техніці.

Список використаних джерел

- Loireau-Lozac'h A.M., Guittard M., Flahaut J. Systèmes $\text{L}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ (L = La, Ce, Dy, Er et Y). Diagrammes de phases. *Mater. Res. Bull.* 1977, 12, 881–886.
- Julien-Pouzol M., Jaulmes S., Dagron C. Structure du trisulfure de lanthane et de gallium. *Acta Crystallogr. B.* 1982, 38, 1566–1568.
- Peng L., Longhua L., Ling Ch., Liming W. Synthesis, structure and theoretical studies of a new ternary non-centrosymmetric beta- LaGaS_3 . *Journal of Solid State Chemistry.* 2010, 183, 444.
- Lozac'h A.M., Barnier S., Guittard M. Proprietes optiques de verres de chalcogeniures des elements des terres rares. *In.: Infrarouge chim. solids.* 1974, 3, 132.
- Barnier S., Guittard M. Systeme $\text{EuS} - \text{Ga}_2\text{S}_3$. Compose EuGa_2S_4 et produits vitreux. *C. R. Acad. sci. C.* 1976, 282(10), 461–463.
- Cervelle B.D., Jaulmes S., Laruelle P., Loireau-Lozac'h A.M. Variation avec la composition des indices de refraction des verres de sulfures de lantana et de gallium et indices de quelques verres apparentes. *Mat. Res. Bull.* 1980, 15(2), 159–164.
- Fairman R., Ushkov B. Semiconducting chalcogenide glasses: applications of chalcogenide glasses. *San Diego: Elsevier Academic,* 2004, 11, 298.
- Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. *М.: Наука,* 1984, 5, 172.
- Guoping Dong, Haizheng Tao, Xiudi Xiao, Changgui Lin, Xiujian Zhao. Glass formation in the system $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}$. *J. Mater. Sci.* 2007, 42, 9632–9637.
- Lini Li, Ge Li, Tengyu Zhang, Changgui Lin, Guoxiang Wanga, Shixun Dai, Qiuhua Nie, Qing Jiao. Preparation and properties of Ge-Ga-La-S-AgI chalcogenide glass. *Ceramics International.* 2016, 2, 1–5.

Стаття надійшла до редакції: 16.05.2018.

THE ISOTHERMAL SECTION AT 770 K AND GLASS FORMATION IN AgCl(I) – La₂S₃ – Ga₂S₃ SYSTEMS

Tishchenko P.V., Kozak V.S., Olekseyuk I.D., Ivashchenko I.A., Halyan V.V.

For the investigation of the phase equilibria in the systems AgCl(I) – La₂S₃ – Ga₂S₃ 30 samples were synthesized for each of system. The samples were studied by X-ray diffraction (XRD) and differential thermal analyses (DTA). Diffraction patterns were recorded on DRON 4-13 diffractometer, CuK_α radiation, step scan 0.05°, exposure time 2 s. The analysis of the diffraction patterns was performed using PowderCell-2 software package. The DTA curves were recorded using Pt/Pt-Rh thermocouples at a combination of a Thermodent regulated heating furnace and a H307-1 XY recorder set. Phase equilibria in AgCl(I) – La₂S₃ – Ga₂S₃ system at 770 K were built from the X-ray analysis results. In the quasiternary systems, small one-phase regions are formed based on Ga₂S₃, S.G. *Cc*, *a* = 1.1136 (2), *b* = 0.6407 (2), *c* = 0.7038 (3) nm, β = 121.22°, La₂S₃, S.G. *Pnma*, *a* = 0.7560 (3), *b* = 0.4291 (1), *c* = 1.5850 (2) nm, AgCl, S.G. *F-43m*, *a* = 0.5617 (5) nm, AgI, S.G. *F-43m*, *a* = 0.6485 (5) nm. In addition in the quasiternary systems the existence of two quasibinary systems AgCl(I) – LaGaS₃ and AgCl(I) – La₃Ga_{1,67}S₇ was found. They triangulate quasiternary systems on three subsystems AgCl(I) – La₂S₃ – LaGaS₃, AgCl(I) – LaGaS₃ – La₃Ga_{1,67}S₇, AgCl(I) – La₂S₃ – La₃Ga_{1,67}S₇. In the La₂S₃ – Ga₂S₃ system, the existence of ternary compounds LaGaS₃, orthorhombic system, S.G. *Pna2₁*, *a* = 1,5175(3), *b* = 1,0568(6), *c* = 1,2829(7) nm, β = 137,56°, La₃Ga_{1,67}S₇, structural type Ce₃Al_{1,67}S₇, S.G. *P6₃*, *a* = 0,9935(3), *c* = 0,6013(6) nm was confirmed. There are very small one-phase regions based on them. The quaternary compounds were not found. The glasses in the AgCl(I) – Ga₂S₃ – La₂S₃ systems have orange-red color, transparent. The glass-forming regions in the AgCl(I) - Ga₂S₃ - La₂S₃ systems locate within the 50-75 mol.% Ga₂S₃ in the system La₂S₃ – Ga₂S₃ and extend into the concentration triangle till 5 mol.% AgCl(I). The values of the Hruby factor for the glassy specimens located within the range of 50-75 mol% Ga₂S₃ in the La₂S₃ – Ga₂S₃ system were found and found out that they are not significant and these samples do not have high glass-forming ability. But the samples obtained three years ago retain their glassy conditions and can be used in semiconductor technology.

Keywords: AgCl(I) - La₂S₃ - Ga₂S₃; phase equilibrium; glass formation; isothermal sections; chalcogenides.