

О. В. Марчук¹, Х.О. Мельничук¹, Л. Д. Гулай¹, В. Я. Шемет²
¹Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки
²Луцький національний технічний університет
ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ NiS – La₂S₃ – GeS₂
ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К

Методами порошкової дифрактометрії вивчено взаємодію компонентів у системі NiS – La₂S₃ – GeS₂ за температури 770 К.

Ключові слова: ізотермічний переріз, порошкова дифрактометрія, кристалічна ґратка.

О. В. Марчук¹, К. О. Мельничук¹, Л. Д. Гулай¹, В. Я. Шемет²
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ NiS – La₂S₃ – GeS₂
ЗА ТЕМПЕРАТУРЫ 770 К

Методами порошкової дифрактометрії вивчено взаємодію компонентів у системі NiS – La₂S₃ – GeS₂ за температури 770 К.

Ключевые слова: изотермическое сечение, порошковая дифрактометрия, кристаллическая решетка.

O. V. Marchuk¹, Kh. O. Melnychuk¹, L. D. Gulay¹, V. Ya. Shemet²
PHASE EQUILIBRIA IN THE NiS – La₂S₃ – GeS₂ SYSTEMS
AT TEMPERATURES 770 K

The interaction of components in the NiS – La₂S₃ – GeS₂ system at 770 K has been determined using X-Ray powder diffraction.

Keywords: isothermal section, powder diffraction, crystal lattice.

Постановка проблеми. Сучасне матеріалознавство вимагає від науковців створення нових матеріалів, на основі яких можна було б виготовляти прилади, що по своїх характеристиках мають значні переваги над вже існуючими. Одним з методів розв'язання вказаної проблеми є вивчення багатокомпонентних халькогенідних систем, у яких утворюються тетрарні сполуки, до складу яких входять РЗМ та які можна ціленаправлено змінювати за рахунок заміни компонентів та співвідношення між ними.

Вивчення взаємодії компонентів у системі NiS – La₂S₃ – GeS₂ є одним із етапів систематичного дослідження взаємодії халькогенідів рідкісноземельних металів, Ніколу та елементів IV А групи Періодичної системи, а також кристалічної структури і магнітних властивостей тетрарних сполук, що в них утворюються [1], [2], [3], [4], [5], [6] та ін.

Компонентами досліджуваної системи є квазібінарні сполуки, кристалічна структура яких є детально вивченою та описаною у літературі (таблиця 1).

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики бінарних сполук NiS, La₂S₃ та GeS₂

Сполука	Просторова група	Періоди ґратки, нм			Література
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
α-NiS	<i>P6₃ / mmc</i>	0,34361	–	0,5290	[7]
β-NiS	<i>R3m</i>	0,9097	–	0,29934	[8]
La ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	0,766	0,422	1,595	[9]
	<i>Pnma</i>	0,766	0,422	1,588	[10]
	<i>Pnma</i>	0,7660	0,422	1,595	[11]
GeS ₂	<i>I42d</i>	0,5480	–	0,9143	[12]
GeS ₂	<i>P2₁ / c</i>	0,6720	1,6101; β = 90,88	1,1436	[13]
GeS ₂	<i>Pc</i>	0,6875	2,255; β = 120,45	0,6809	[14]

Згідно з літературними джерелами (таблиця 2) в обмежуючих системах NiS – La₂S₃ і La₂S₃ – GeS₂ утворюються тернарні сполуки La₄NiS₇, La₃Ge_{1,25}S₇, La₂GeS₅ і La₄Ge₃S₁₂ відповідно.

Таблиця 2. Кристалографічні характеристики потрійних сполук

Сполука	Просторова група	Періоди ґратки, нм			Література
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
La ₄ NiS ₇	<i>I4/mmm</i>	0,40801	–	1,6334	[15]
	<i>P6₃</i>	1,0264	–	0,5744	[16]
La ₃ Ge _{1.25} S ₇	<i>P6₃</i>	1,02970	–	0,58120	[17]
La ₂ GeS ₅	<i>P2₁/c</i>	0,7887	0,7675; $\beta = 101,40$	1,2720(8)	[18]
La ₄ Ge ₃ S ₁₂	<i>R3c</i>	1,940	–	0,810	[19]

Метою даного дослідження є встановлення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі NiS – La₂S₃ – GeS₂ за температури 770 К.

Матеріали і методи дослідження. Синтез сплавів досліджуваної системи проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. % в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1370 К. Гомогенізуючий відпал за температури 770 К проводили протягом 500 годин.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за дифрактограмами, які були зняті на дифрактометрі ДРОН 4-13 у межах $2\Theta = 10 - 80^\circ$ (CuK α -випромінювання, крок сканування – $0,05^\circ$, експозиція у кожній точці – 5 с).

Обробку масиву даних здійснювали за допомогою пакету програм CSD [20].

Основні результати дослідження. В обмежуваних бінарних системах дослідженої квазіпотрійної системи нами підтверджено існування чотирьох тернарних сполук: La₄NiS₇ (тетрагональна сингонія, власний структурний тип), La₃Ge_{1.25}S₇ (гексагональна сингонія, структурний тип La₃CuSiS₇ [21]), La₂GeS₅ (моноклінна сингонія, власний структурний тип) і La₄Ge₃S₁₂ (тригональна сингонія, власний структурний тип).

Комплекс проведених нами досліджень дав змогу побудувати ізотермічний переріз квазіпотрійної системи NiS – La₂S₃ – SnS₂ за температури 770 К (рис. 1). У цій системі за температури відпалу сплавів (770 К) нами встановлено існування нової тетрарної сполуки La₃Ni_{0.5}GeS₇ (ПГ *P6₃*, $a = 1,0308(3)$ нм, $c = 0,5814(2)$). Ця сполука кристалізується в гексагональній сингонії, структурний тип La₃Mn_{0.5}SiS₇ [22].

Розчинність на основі вихідних компонентів квазіпотрійної системи NiS – La₂S₃ – GeS₂, тернарних та тетрарної сполук є незначною ($\approx 2 - 3$ мол. %). За температури відпалу сплавів у дослідженій системі співіснує вісім однофазних полів, що відповідають трьом бінарним, чотирьом тернарним та одній тетрарній сполукам, дванадцять двофазних та шість трифазних полів (таблиця 3).

Таблиця 3. Фазовий склад дво- та трифазних полів на ізотермічному перерізі квазіпотрійної системи NiS – La₂S₃ – GeS₂ за температури 770 К

Номер поля	Кількість фаз	Фази
1.	дві фази	La ₂ S ₃ + La ₄ NiS ₇
2.	– // –	NiS + La ₄ NiS ₇
3.	– // –	NiS + GeS ₂
4.	– // –	GeS ₂ + La ₄ Ge ₃ S ₁₂
5.	– // –	La ₄ Ge ₃ S ₁₂ + La ₂ GeS ₅
6.	– // –	La ₂ GeS ₅ + La ₃ Ge _{1.25} S ₇
7.	– // –	La ₂ S ₃ + La ₃ Ge _{1.25} S ₇
8.	– // –	La ₂ S ₃ + La ₃ Ni _{0.5} GeS ₇
9.	– // –	La ₄ NiS ₇ + La ₃ Ni _{0.5} GeS ₇
10.	– // –	La ₃ Ge _{1.25} S ₇ + La ₃ Ni _{0.5} GeS ₇
11.	– // –	La ₂ GeS ₅ + La ₃ Ni _{0.5} GeS ₇
12.	– // –	La ₄ Ge ₃ S ₁₂ + La ₃ Ni _{0.5} GeS ₇
13.	– // –	NiS + La ₃ Ni _{0.5} GeS ₇

Номер поля	Кількість фаз	Фази
14.	-//-	$\text{GeS}_2 + \text{La}_3\text{Ni}_{0.5}\text{GeS}_7$
15.	три фази	$\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_4\text{NiS}_7 + \text{La}_3\text{Ni}_{0.5}\text{GeS}_7$
16.	-//-	$\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_3\text{Ge}_{1.25}\text{S}_7 + \text{La}_3\text{Ni}_{0.5}\text{GeS}_7$
17.	-//-	$\text{NiS} + \text{La}_4\text{NiS}_7 + \text{La}_3\text{Ni}_{0.5}\text{GeS}_7$
18.	-//-	$\text{La}_2\text{GeS}_5 + \text{La}_3\text{Ge}_{1.25}\text{S}_7 + \text{La}_3\text{Ni}_{0.5}\text{GeS}_7$
19.	-//-	$\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12} + \text{La}_2\text{GeS}_5 + \text{La}_3\text{Ni}_{0.5}\text{GeS}_7$
20.	-//-	$\text{GeS}_2 + \text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12} + \text{La}_3\text{Ni}_{0.5}\text{GeS}_7$
21.	-//-	$\text{NiS} + \text{GeS}_2 + \text{La}_3\text{Ni}_{0.5}\text{GeS}_7$

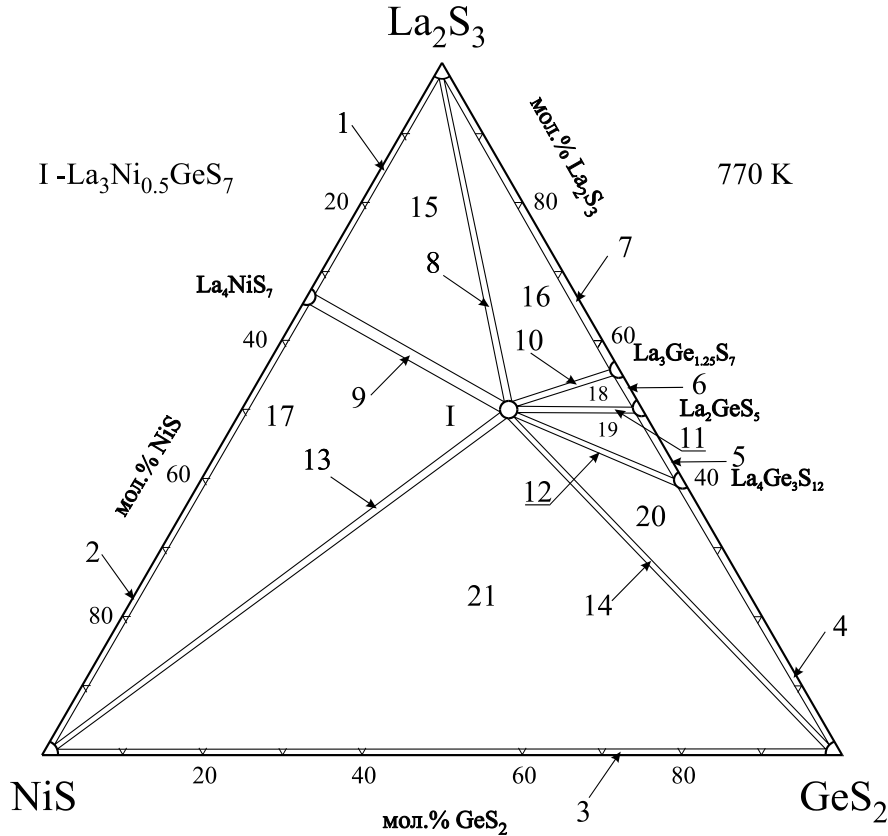


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{NiS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К

Висновки. У роботі досліджено взаємодію між компонентами квазіпотрійної системи $\text{NiS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$. Шляхом побудови ізотермічного перерізу встановлено фазові рівноваги у цій системі за температури 770 К. У дослідженій системі за температури відпалу сплавів утворюється нова тетрарна сполука $\text{La}_3\text{Ni}_{0.5}\text{GeS}_7$ (просторова група $P6_3$).

1. Марчук О. В. Система $\text{NiS} - \text{GeS}_2 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ за температури 770 К / О. В. Марчук, Л. Д. Гулай, І. І. Мороз // Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи / Матеріали II всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів, 19-20 жовтня 2012 року. – Луцьк: РВВ ЛНТУ, 2012. – С. 113-116.
2. Pashynska Y. Crystal structure of the $\text{R}_3\text{Ni}_{0.5}\text{GeS}_7$ (R = rare earth element) compounds / Y. Pashynska, M. Daszkiewicz, O. Marchuk and L. Gulay // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, 22-26 September, 2013. – P. 53.
3. Мельничук Х. О., Марчук О. В., Олексюк І. Д., Гулай Л. Д. Система $\text{NiS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$ за температури 770 К // Сборник научных трудов SWorld. – Выпуск 2. Том 33. – Иваново: Маркова А. Д., 2014. – С.14-16.
4. Марчук О. В. Система $\text{NiS} - \text{Y}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К / О. В. Марчук, В. Я. Шемет, Л. Д. Гулай // Актуальні задачі сучасних технологій. Збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції молодих учених та студентів. – Тернопіль, 11-12 грудня 2013 р.– С.44-45.
5. Марчук О. В. Система $\text{NiS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К / О. В. Марчук, Л. Д. Гулай, Х. О. Мельничук / Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи / Матеріали III всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів, 24-25 жовтня 2014 року. – Луцьк: РВВ ЛНТУ, 2014. – С. 72-74.

6. Марчук О. В. Дослідження сполук $R_3D_{0,5}GeS_7$ (R – РЗМ, D – Mn, Fe, Co та Ni) / О. В. Марчук, Ю. О. Пашинська, Л. Д. Гулай, М. Дашкевич, Д. Качоровський / Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи / Матеріали III всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів, 24-25 жовтня 2014 року. – Луцьк: РВВ ЛНТУ, 2014. – С. 6-8.
7. Campbell A. J., Heinz D. L. Equation of state and high pressure phase transition of NiS in the NiAs structure // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 1993. – V.54(1). – P.5-7.
8. Sowa H., Ahsbahs H. Schmitz W. X-ray diffraction studies of millerite NiS under non-ambient conditions // Physics and Chemistry of Minerals (Germany) – 2004. – V.31. – P.321-327.
9. Sur les varietes alpha et beta des sulfures L_2S_3 des terres rares / [Basancon P., Adolphe C., Flahaut J., Laruelle P.] // Materials Research Bulletin – 1969. – V.4. – P.227-238.
10. Besancon P. Sur la variete alpha des sulfures de terres rares / P. Besancon, P. Laruelle // Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques – 1969. – V.48. – P.48-53.
11. Eliseev A. A. Interconnection between the geometry and the structure of substance elementary cells in inorganic chemistry / A. A. Eliseev, G. M. Kuz'micheva // Doklady Akademii Nauk SSSR – 1979. – V.246. – P.1162-1165.
12. Prewitt C. T. Germanium and silicon disulfides: Structure and synthesis / C. T. Prewitt, H. S. Young // Science – 1965. – V.149. – P.535-537.
13. Dittmar G. Die Kristallstruktur von H.T.- GeS_2 / G. Dittmar, H. Schaefer // Acta Crystallographica B – 1975. – V.31. – P.2060-2064.
14. Dittmar G. Die Kristallstruktur von L.T.- GeS_2 / G. Dittmar, H. Schaefer // Acta Crystallographica B – 1976. – V.32. – P.1188-1192.
15. Collin G. Structure des composes L_4MS_7 (L = La, Ce, Pr, Nd; M = Co, Ni) type La_4NiS_7 deforme / G. Collin, J. Flahaut // Journal of Solid State Chemistry. – 1974. – V.9. – P.352-357.
16. Aliev O. M. Synthesis and physico-chemical study of the $Me^{2+}Ln_4S_7(Se_7)$ type compounds / O. M. Aliev, G. G. Khasaev, T. Kh. Kurbanov // Bulletin de la Societe Chimique de France. – 1986. – V.1. – P.26-28.
17. Syntheses and single-crystal structures of La_3AgSnS_7 , $Ln_3M_xMS_7$ (Ln = La, Ho, Er; M = Ge, Sn; $0,25 \leq x \leq 0,5$) / [Huiyi Zeng, Fakun Zheng, Cong Guo Guo, Jinshun Huang] // Journal of Alloys Compd. – 2008. – V.458. – P.123-129.
18. Etude structurale des systemes $Ln_2S_3 - GeS_2$ / A. Michelet, A. Mazurier, G. Collin at al. // Journal of Solid State Chemistry. – 1975. – V.13. – P.65-76.
19. Mazurier A. Structure cristalline de La_4GeS_{12} / A. Mazurier, J. Etienne // Acta Crystallographica B. – 1974. – V.30. – P.759-762.
20. CSD-Universal program package for single crystal and powder structure data treatment / [L.G. Aksel'rud, Yu.N. Grin', P.Yu. Zavalii and others] // Collected Abstracts 12th European Crystallogr. Meet., Moscow, USSR, 20–28 August, – 1989. – Vol. 3. – P.155.
21. Collin G. Structure de $La_6Cu_2Si_2S_{14}$ / G. Collin, P. Laruelle // Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie. – 1971. – V.94. – P.175-176.
22. Collin G. Structure cristalline de $La_6MnSi_2S_{14}$ / G. Collin, P. Laruelle // Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques. – 1970. – V.270. – P.410-412.

Стаття надійшла до редакції: 22.05.2015.