

УДК 544.34:542.22

**О.В. Марчук, В.Я. Шемет, О.В. Смітюх, Л.Д. Гулай**  
**СИСТЕМА CoS – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К**

*Методами порошкової дифрактометрії вивчено взаємодію компонентів у системі CoS – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> за температури 770 К та встановлено існування тетравної сполуки складу Er<sub>3</sub>Co<sub>0,5</sub>GeS<sub>7</sub>.*

*Ключові слова:* ізотермічний переріз, порошкова дифрактометрія, кристалічна ґратка.  
*Рис. 1. Табл. 2. Літ. 16.*

**О.В. Марчук, В.Я. Шемет, А.В. Смітюх, Л.Д. Гулай**  
**СИСТЕМА CoS – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> ЗА ТЕМПЕРАТУРЫ 770 К**

*Методами порошковой дифрактометрии изучено взаимодействие компонентов в системе CoS – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> за температуры 770 К. Установлено существование тетравного соединения состава Er<sub>3</sub>Co<sub>0,5</sub>GeS<sub>7</sub>.*

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

**O.V. Marchuk, V.Ya. Shemet, A.V. Smityuh, L.D. Gulay**  
**THE CoS – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> SYSTEM AT TEMPERATURE 770 K**

*The interaction of components in the CoS – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> system at 770 K has been determined using X-Ray powder diffraction. The existence of quaternary compound Er<sub>3</sub>Co<sub>0,5</sub>GeS<sub>7</sub> has been established.*

*Keywords:* isothermal section, powder diffraction, crystal lattice.

**Постановка проблеми.** Одним із головних завдань напівпровідникового матеріалознавства є пошук нових речовин з наперед заданими властивостями. Розвиток науки і техніки досяг тієї межі, коли класичні напівпровідникові матеріали не задовільняють їх потреб. Тому закономірно виникає проблема пошуку матеріалів з якісно новими властивостями.

У наш час кількість напівпровідникових матеріалів, що застосовуються, значно розширена. Синтезовано ряд речовин, які мають важливе практичне значення.

Важливим напрямком сучасного напівпровідникового матеріалознавства є ускладнення досліджуваних систем і, відповідно, речовин, які в них утворюються. Серед складних напівпровідникових систем важливе місце займають квазіпотрійні та тернарні халькогенідні системи, утворені бінарними напівпровідниковими сполуками, компонентами яких виступають рідкісноземельні метали, р- та d- елементи I, II груп, р- елементи III, IV груп Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва та халькогени (р- елементи VI групи). Встановлення характеру взаємодії компонентів у складних РЗМ-вмісних сульфідних системах шляхом побудови ізотермічних перерізів, є однією із передумов для створення нових матеріалів з якісно новими прогнозованими характеристиками.

Рідкісноземельні метали (РЗМ), їх сполуки та сплави за останні роки завоювали велике визнання в науці і техніці. Завдяки своїм унікальним властивостям, зокрема магнітним характеристикам, халькогенідні сполуки застосовують у електроніці, радіо- та електротехніці. Нові халькогенідні матеріали використовують для одержання плівок та композитів, вирощування монокристалів, виготовлення елементів напівпровідникових приладів. Вони є цінними легуючими добавками до металів та сплавів, сприяють покращенню мікроструктури і властивостей, підвищують жаростійкість та міцність сплавів, їх антикорозійні властивості.

Дослідження системи CoS – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> є одним із етапів систематичного дослідження квазіпотрійних систем DS – R<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – C<sup>IV</sup>S<sub>2</sub> (D – d-елемент, R – РЗМ, C<sup>IV</sup> – Si, Ge, Sn) [1], [2], [3] і ін. Компонентами досліджуваної системи є квазібінарні напівпровідникові сполуки, кристалічна структура яких детально вивчена та описаною у літературі (табл. 1).

**Метою даного дослідження** є встановлення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі CoS – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> за температури 770 К, побудова ізотермічного перерізу досліджуваної системи та встановлення меж твердих розчинів.

**Матеріали і методи дослідження.** Зразки для дослідження фазових рівноваг в системі CoS – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> виготовлялись сплавлянням високо чистих елементів із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. % у вакуумованих кварцевих ампулах. Синтез проводився в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Ампули нагрівали до максимальної температури 1370 К з швидкістю 30 К/год. За максимальної

температури зразки витримували 4 години. Гомогенізаційний відпал проводився за температури 770 К протягом 500 годин. Після відпалу ампули зі зразками загартовувались у холодній воді.

Таблиця 1. Кристалграфічні характеристики бінарних сполук CoS, Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та GeS<sub>2</sub>

Сполука	Просторова група	Параметри комірки, нм			Література
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
CoS	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	0,337	–	0,516	[4]
	– // –	0,3384	–	0,5196	[5]
	– // –	0,344	–	0,579	[6]
Er <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	<i>Pnma</i>	1,0526(5)	0,3824(3)	1,0374(5)	[7]
	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	1,740	0,398	1,009	[8]
		$\beta = 98,67$			
	– // –	1,744179(90)	0,39822(3)	1,01013(6)	[9]
		$\beta = 98,688(4)$			
	– // –	1,0901(1)	0,3896(1)	1,1167(1)	[10]
		$\beta = 108,804(5)$			
– // –	1,0901(1)	0,3896(1)	1,1167(1)	[11]	
	$\beta = 98,66(1)$				
GeS <sub>2</sub>	<i>I4<sub>2</sub>d</i>	0,5480	–	0,9143	[12]
	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	0,6720(3)	1,6101(3) $\beta = 90,88^\circ$	1,1436(3)	[13]
	<i>Pc</i>	0,6875(5)	2,255(1) $\beta = 120,45^\circ$	0,6809(5)	[14]
	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>	1,10650(1)	–	1,871779(20)	[15]

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

Обробку даних здійснювали за допомогою пакету програм CSD [16].

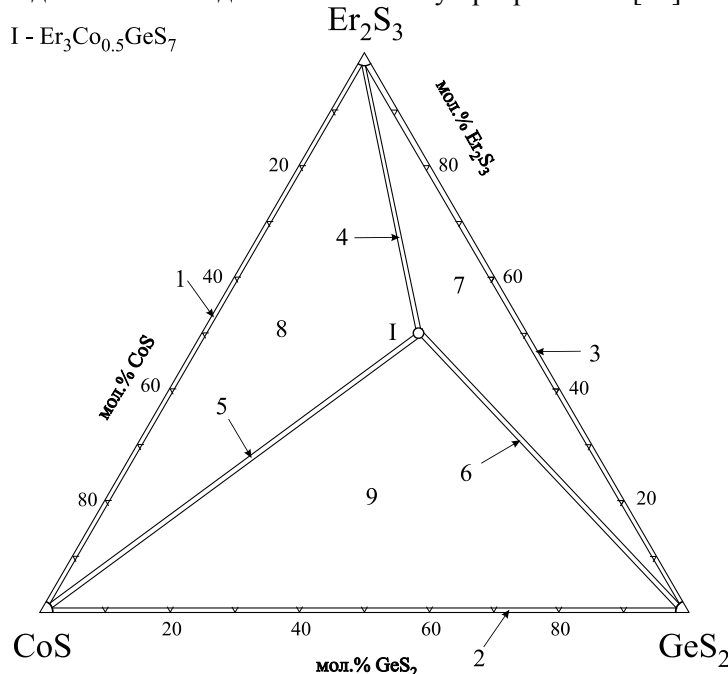


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи CoS – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> за температури 770 К

**Основні результати дослідження.** Взаємодія компонентів у системі CoS – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – GeS<sub>2</sub> за температури 770 К досліджувалась методами рентгенівської порошкової дифрактометрії. Комплекс проведених досліджень дав змогу побудувати ізотермічний переріз досліджуваної квазіпотрійної системи (рис. 1). За температури відпалу сплавів (770 К), при співвідношенні

вихідних компонентів 1 : 3 : 2, нами встановлено існування нової тетравної сполуки складу  $\text{Er}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$ , яка кристалізується в гексагональній сингонії (ПГ  $P6_3$ ) та перебуває в стані термодинамічної рівноваги із бінарними сполуками  $\text{CoS}$ ,  $\text{Er}_2\text{S}_3$  та  $\text{GeS}_2$ .

Ізотермічний переріз складається із чотирьох однофазних, шести двофазних та трьох трифазних полів. Результати фазового аналізу наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Фазові поля у системі  $\text{CoS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$  за температури 770 К

№ поля	Фази
1.	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{CoS}$
2.	$\text{CoS} + \text{GeS}_2$
3.	$\text{GeS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3$
4.	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Er}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$
5.	$\text{CoS} + \text{Er}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$
6.	$\text{GeS}_2 + \text{Er}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$
7.	$\text{GeS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Er}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$
8.	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{CoS} + \text{Er}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$
9.	$\text{CoS} + \text{GeS}_2 + \text{Er}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$

Розчинність на основі вихідних компонентів та тетравної сполуки є незначною та не перевищує 1 – 2 мол. % за температури відпалу сплавів (770 К).

**Висновки.** Досліджено взаємодію між компонентами квазіпотрійної системи  $\text{CoS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ . За результатами досліджень ідентифіковано фазові рівноваги у цій системі за температури 770 К та встановлено існування нової тетравної сполуки  $\text{Er}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$  (ПГ  $P6_3$ ). Розчинність на основі вихідних компонентів та тетравної сполуки  $\text{Er}_3\text{Co}_{0.5}\text{GeS}_7$  не перевищує 1 – 2 мол. % за температури відпалу сплавів (770 К).

- Смітюх О.В. Взаємодія компонентів у системі  $\text{CoS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$  / О.В. Смітюх, О.В. Марчук, Л.Д. Гулай // Сборник научных трудов SWorld. Материалы международной научно-практической конференции “Современные направления теоретических и прикладных исследований '2013””. – Выпуск 1. Том 42. – Одесса: Куприенко, 2013. – С.59-61.
- Блашко Н.М. Система  $\text{CoS} - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$  за температури 770 К / Н.М. Блашко, О.В. Марчук, Л.Д. Гулай // Сборник научных трудов SWorld. Материалы международной научно-практической конференции “Современные направления теоретических и прикладных исследований '2013””. – Выпуск 1. Том 42. – Одесса: Куприенко, 2013. – С.55-57.
- 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 // Collected Abstracts of the XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, 22-26 September 2013, Ivan Franko National University of Lviv, 2013, 205 p.
- Schoenberg N. The tungsten carbide and nickel arsenide structures // Acta Metallurgica – 1954. – V.2. – P. 427-432.
- Kuznetsov V.G., Sokolova M.A., Palkina K.K., Popova Z.V. The cobalt-sulfur system // Inorganic Materials – 1965. – V.1., №5 – P. 617-632.
- Barthelemy E., Carcaly C. Phase relations and ageing effects in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$  system // Journal of Solid State Chemistry – 1987. – V.66. – P. 191-203.
- Range K.J., Leeb R. Hochdruckmodifikationen der Lanthaniden(III) sulfide  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Ln = Lu – Ho, Y) mit  $\text{U}_2\text{S}_3$  - Struktur // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie. – 1975. – V.30. – P.889-895.
- Grizik A.A., Eliseev A.A., Borodulenko G.P., Kuz'micheva G.M., Tolstova V.A. Lanthanone sesquisulfides ( $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ) related to delta holmium sulfide // Zhurnal Neorganicheskoi Khimii. – 1976. – V.21. – P.3208-3211.
- Schleid T., Lissner F. 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 // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1992. – V.615. – P.19-26.
- Fang C.M., Meetsma A., Wiegers G.A., Boom G. Synthesis and crystal structure of F-type erbium sesquisulfide, F- $\text{Er}_2\text{S}_3$  // Journal of Alloys Compd. – 1993. – V.201. – P.255-259.
- <sup>1</sup>L. Landa-Canovas A.R., Amador U., Otero-Diaz L.C. Crystal structure and microstructure of delta-( $\text{Er}_2\text{S}_3$ ) // Journal of Alloys Compd. – 2001. – V.323. – P.91-96.
- Prewitt C.T., Young H.S. Germanium and silicon disulfides: Structure and synthesis // Science – 1965. – V.149. – P.535-537.
- Dittmar G., Schaefer H. Die Kristallstruktur von H.T.- $\text{GeS}_2$  // Acta Crystallographica B – 1975. – V.31. – P.2060-2064.
- Dittmar G., Schaefer H. Die Kristallstruktur von L.T.- $\text{GeS}_2$  // Acta Crystallographica B – 1976. – V.32. – P.1188-1192.
- MacLachlan M.J., Petrov S., Bedard R.L., Manners I., Ozin G.A. Synthesis and crystal structure of delta-( $\text{GeS}_2$ ), the first germanium sulfide with an expanded framework structure // Angew. Chem. Int. ed. – 1998. – V.37(15). – P.2076-2079.
- Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalij P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamensky V.S. CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Collected Abstracts 12<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting, Moscow, 20-29 August, 1989. – M.: Nauka, 1989. – V.3. – P.155.

Стаття надійшла до редакції 26.09.2013.