

УДК 544.236.2

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

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$,
 $\text{Y}(\text{Ho}, \text{Pr})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 -$
 $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ ПРИ 770 К ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
МОНОКРИСТАЛІВ $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$**

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

Науково-технічний прогрес вимагає постійного пошуку нових матеріалів, що відповідають вимогам сучасної техніки. Отримання сполук шляхом збільшення кількості компонентів, які входять до їхнього складу, таких як тернарні, тетрарні, стало одним із основних напрямків такого пошуку. Дослідження багатокомпонентних систем є важливим етапом у формуванні банку нових матеріалів. Системи $\text{La}(\text{Pr}, \text{Y}, \text{Ho})_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ цікаві для дослідження, так як їх компонентами є бінарні халькогеніди, які широко використовуються в різних галузях сучасної напівпровідникової техніки (оптоелектроніки, нелінійної оптики та ін.) [1]. В них можливе утворення великих областей твердих розчинів, що дозволить отримувати склади з наперед заданими властивостями.

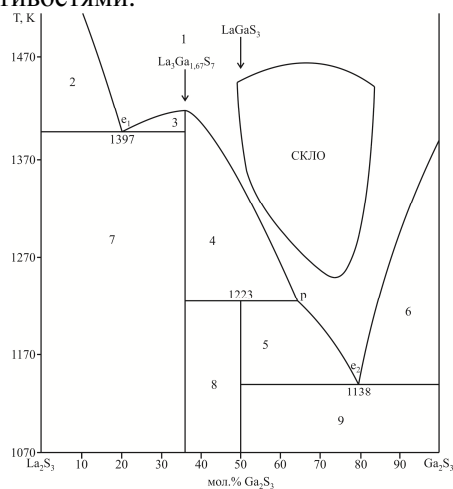


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ [2]:
1 – L, 2 – L+ La_2S_3 , 3, 4 – L+ $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, 5 –
L+ LaGaS_3 , 6 – L+ Ga_2S_3 , 7 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, 8 –
 $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{LaGaS}_3$,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

Відповідно до літературних даних [2], в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ (рис. 1) утворюються дві сполуки: $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, яка плавиться конгруентно при 1423 К, кристалізується в гексагональній сингонії, пр. гр. $P6_3$, $a=1,015$ нм, $c=0,608$ нм [7], LaGaS_3 плавиться інконгруентно, кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. $P2_1/c$, $a=1,517(8)$ нм, $b=1,056(4)$ нм, $c=1,282(6)$ нм, $\beta=137,70^\circ$ [3] або, за іншими даними, орторомбичній сингонії пр. гр. $Pna2_1$, $a=1,0405(1)$ нм, $b=2,1984(2)$ нм, $c=0,60565(5)$ нм [4]. В межах 50-85 мол.% Ga_2S_3 знаходиться область склування в цій системі. Вирощування монокристалів LaGaS_3 можливе розчин-розплавним методом зі складів 66-70 мол.% Ga_2S_3 . Легування монокристалів Ербієм надасть їм фотолумінесцентних властивостей.

В системі $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ утворюються дві сполуки $\text{Y}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ та Y_3GaS_6 . Сполука $\text{Y}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ кристалізується в гексагональній сингонії, пр. гр. $P6_3$, $a=0,962$ нм, $c=0,604$ нм. Сполука Y_3GaS_6 кристалізується в моноклінній сингонії, пр. гр. $Cmc2_1$, $a=1,045$ нм, $b=1,322$ нм, $c=0,645$ нм [2].

Методами ДТА, РФА, МСА, вимірюванням мікротвердості та густини, досліджена система $\text{Ho}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$ та побудована її діаграма стану [5] (рис. 2). Сполука $\text{Ho}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ плавиться конгруентно при 1435 К, сполуки Ho_3GaS_6 та HoGaS_3 утворюються за перитектичними реакціями $\text{Lr}_1 + \alpha - \text{Ho}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \text{Ho}_3\text{GaS}_6$ та $\text{Lr}_2 + \text{Ho}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 \leftrightarrow \text{HoGaS}_3$, координати перитектичних точок 26 мол.% Ga_2S_3 і 1370 К, 67 мол.% Ga_2S_3 , 1250 К. На основі поліморфних модифікацій вихідних сполук

утворюються незначні області твердих розчинів.

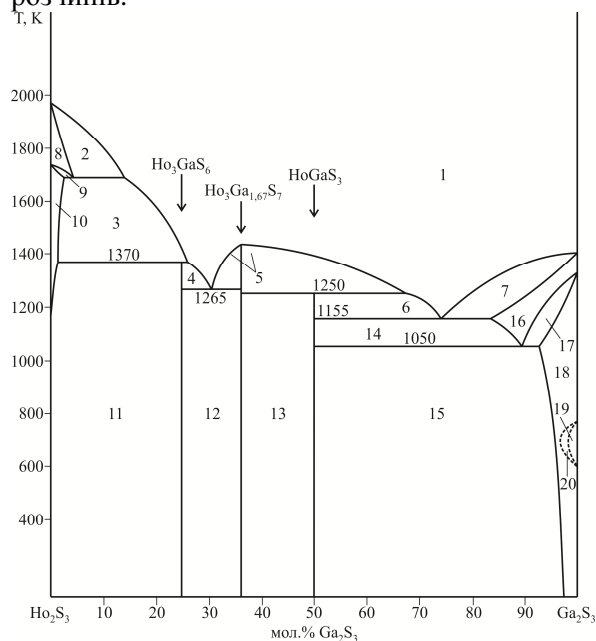


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$ [5]:

1 – L, 2 – L+ $\beta\text{-Ho}_2\text{S}_3$, 3 – L+ $\alpha\text{-Ho}_2\text{S}_3$, 4 – L+ Ho_3GaS_6 , 5 – L+ $\text{Ho}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, 6 – L+ HoGaS_3 , 7 – L+ $\sigma\text{-Ga}_2\text{S}_3$, 8 – $\beta\text{-Ho}_2\text{S}_3$, 9 – $\alpha\text{-Ho}_2\text{S}_3$ + $\beta\text{-Ho}_2\text{S}_3$, 10 – $\alpha\text{-Ho}_2\text{S}_3$, 11 – $\alpha\text{-Ho}_2\text{S}_3$ + Ho_3GaS_6 , 12 – Ho_3GaS_6 + $\text{Ho}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, 13 – $\text{Ho}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ + HoGaS_3 , 14 – $\sigma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ + HoGaS_3 , 15 – HoGaS_3 + $\delta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, 16 – $\sigma\text{-Ga}_2\text{S}_3$, 17 – $\sigma\text{-Ga}_2\text{S}_3$ + $\delta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, 18 – $\delta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, 19 – $\tau\text{-Ga}_2\text{S}_3$, 20 – $\tau\text{-Ga}_2\text{S}_3$ + $\delta\text{-Ga}_2\text{S}_3$.

Експериментальна частина

Зразки для дослідження синтезували з простих речовин La, Y, Ho, Pr, Ga, In, S високого ступеня чистоти, прямим високотемпературним методом синтезу. Сірку додатково очищували багаторазовою вакуумною перегонкою. Синтез здійснювався наступним чином: нагрів шихти до 400 K зі швидкістю 10 K/год, витримка 48 годин; нагрів до температури 720 K зі швидкістю 10 K/год, витримка 48 годин; нагрів до максимальної температури 1420 K, витримка 2 години; охолодження до 770 K зі швидкістю 20 K/год, відпал зразків (при 770 K) протягом 300 годин.

РФА для зразків усіх досліджуваних систем проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-13 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання), крок сканування – $0,05^\circ$, час експозиції – 2 сек. Періоди елементарної комірки визначали за допомогою пакетів програм PDWin 2.0 та POWDER CELL 2.4.

Монокристали $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ вирощували розчин-розплавним методом з області первинної кристалізації LaGaS_3 . Методика та умови отримання монокристалів підібрані виходячи з діаграми стану систем $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ [2] та термограм охолодження зразків, по яких визначали температури переохолодження. Переохолодження розчину-розплаву становило 70 K. Синтез вихідних зразків $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ проводили при максимальній температурі 1200 K. Ріст кристалів проводили у тому ж контейнері, що і синтез. Контейнери виготовляли з кварцового скла з дном у вигляді конуса, який вакуумували до тиску 1×10^{-3} мм.рт.ст. Процес росту проходив у вертикальній двозонній печі. Максимальна температура становила 1200 K, градієнт температури на фронті кристалізації складав 20 K/см. Після розплавлення шихти, ампулу опускали з максимальною швидкістю до досягнення її дном температури переохолодження. Після кристалізації 10 мм розплаву по довжині ампули, ріст зупиняли, і проводили розплавлення в зворотному напрямі 6,0-8,0 мм закритого розплаву. Далі здійснювали відпал протягом 100 годин і проводили вирощування монокристалу при швидкості опускання 5 мм/добу. Після завершення процесу обидві печі охолоджували до 820 K зі швидкістю 50-70 K/добу і відпалювали отриманий монокристал протягом 100 годин. Після чого охолоджували установку в режимі виключеної печі. Отримані монокристали сірого кольору, діаметром 15 мм і довжиною 24 мм. Отримані зразки з середньої частини монокристалів, після розтирання до порошкоподібного стану, були проіндексовані у пр. гр. $Pna2_1$, з періодами $a=1,0412(2)$ нм, $b=2,1966(4)$ нм, $c=0,6052(3)$ нм для $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, що добре узгоджується з [4] та періодами $a=1,0419(1)$ нм, $b=2,1975(2)$ нм, $c=0,6057(3)$ нм для $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ (рис. 3). Також середня частина монокристалів була обрана для дослідження фізичних властивостей. З приготовлених шліфів були зняті дифрактограми, які показали наявність рефлексів лише від окремих кристалографічних площин (рис. 3), що підтвердило монокристалність отриманих зразків.

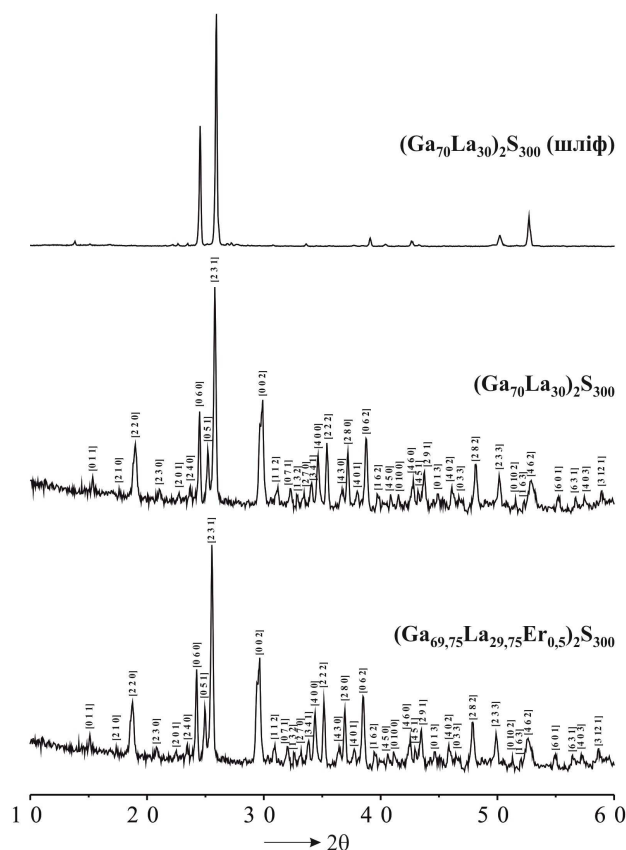


Рис. 3. Дифрактограми монокристалів $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69.75}\text{La}_{29.75}\text{Er}_{0.5})_2\text{S}_{300}$.

Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ при 770 К

При температурі 770 К в системі (рис. 4) зафіксоване утворення моноклінної модифікації сполуки Ga_2S_3 (пр.гр. Cc) $a=1,1136(2)$ нм, $b=0,6407(2)$ нм, $c=0,7038(3)$ нм, $\beta=121,2^\circ$, La_2S_3 (пр.гр. $Pnma$) $a=0,769$ нм, $b=0,420$ нм, $c=1,599$ нм, In_2S_3 (пр.гр. $I4_1/amd$) $a=0,7618$ нм, $c=3,238$ нм. В потрійній системі встановлено існування наступних потрійних сполук: LaGaS_3 ($Pna2_1$) $a=1,0312(1)$ нм, $b=2,1856(2)$ нм, $c=0,6048(1)$ нм, $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ ($P6_3$) $a=0,9935(1)$ нм, $c=0,6013(4)$ нм, $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$ ($Cmc2_1$) $a=0,381(1)$ нм, $b=1,904(1)$ нм, $c=0,619(1)$ нм, GaInS_3 ($P6_1$) $a=0,665(1)$ нм, $c=1,791(1)$ нм, що узгоджується з [6], La_3InS_6 ($P2_12_12$) $a=1,691(7)$ нм, $b=1,394(1)$ нм, $c=0,408(4)$ нм, $\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13,5}$ ($Pbam$) $a=2,139(7)$ нм, $b=1,183(9)$ нм, $c=0,406(6)$ нм, що узгоджується з [7]. В досліджуваній системі існує область гомогенності на основі GaInS_3 , яка простягається від 42 до 52 мол.% Ga_2S_3 на бічній стороні і до 6 мол.% La_2S_3 у квазіпотрійну систему. Також зафіксоване утворення неперервних рядів твердих

розчинів між $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ та $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$. Всі зразки проіндексовані в гексагональній сингонії, пр.гр. $P6_3$, параметри комірки змінюються від $a=1,0199$ нм, $c=0,6282$ нм для $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ до $a=1,0180$ нм, $c=0,6067$ нм для $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, що узгоджується з [7]. Інші бінарні і тернарні сполуки утворюють незначні області гомогенності. Між однофазними областями існують такі двофазні області: $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{La}_3\text{InS}_6$, $\text{La}_3\text{InS}_6 - \text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13,5}$, $\text{La}_4\text{In}_5\text{S}_{13,5} - \text{In}_2\text{S}_3$, $\text{In}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3$, $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3 - \text{La}_3\text{In}_x\text{Ga}_{1,67-x}\text{S}_7$, $\text{Ga}_{0,7}\text{In}_{1,3}\text{S}_3 - \text{GaInS}_3$, $\text{GaInS}_3 - \text{La}_3\text{In}_x\text{Ga}_{1,67-x}\text{S}_7$, $\text{GaInS}_3 - \text{LaGaS}_3$, $\text{GaInS}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{LaGaS}_3$, $\text{LaGaS}_3 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ і $\text{La}_3\text{In}_x\text{Ga}_{1,67-x}\text{S}_7 - \text{La}_2\text{S}_3$, $\text{La}_3\text{In}_x\text{Ga}_{1,67-x}\text{S}_7 - \text{In}_2\text{S}_3$ які обмежують трифазні області.

Система $\text{Y}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$

В системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Всі зразки проіндексовані в гексагональній сингонії, пр.гр. $P6_3$, параметри комірки змінюються від $a=1,0156$ нм, $c=0,5827$ нм для $\text{Y}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ до $a=1,0175$ нм, $c=0,6063$ нм для $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$.

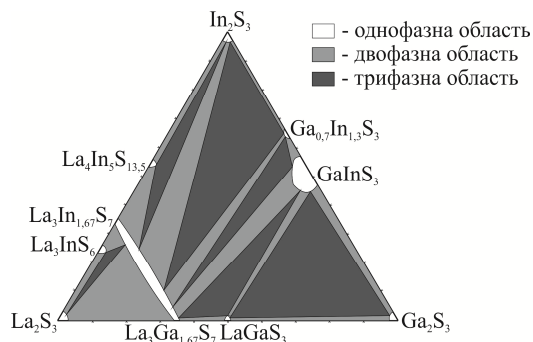


Рис. 4. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ при 770 К.

Система $\text{Ho}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$

В системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Всі зразки проіндексовані в гексагональній сингонії, пр.гр. $P6_3$, параметри комірки змінюються від $a=1,0188$ нм, $c=0,6189$ нм для $\text{Ho}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, що узгоджується з [5] до $a=1,0174$ нм, $c=0,6045$ нм для $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$.

Система $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$

В системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Всі зразки проіндексовані в гексагональній сингонії, пр.гр. $P6_3$, параметри комірки змінюються від $a=1,0178$ нм, $c=0,6074$ нм для $\text{Pr}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, що узгоджується з [8] до $a=1,0173$ нм, $c=0,6044$ нм для $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$.

Система $\text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$

В системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів. Всі зразки проіндексовані в гексагональній сингонії, пр.гр. $P6_3$, параметри комірки змінюються від $a=1,0197$ нм, $c=0,6288$ нм для $\text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$, що узгоджується з [7] до $a=1,0191$ нм, $c=0,6274$ нм для $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$.

Досліджено фотолюмінесцентні властивості монокристалу $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ при кімнатній температурі. Під дією збудження лазером потужністю 400 мВт, довжиною хвилі 810 нм зафіксовано антистоксівську фотолюмінесценцію в спектральному діапазоні 510-560 нм (рис. 5). Спектр випромінювання складається з двох піків – 525; 545 нм, відношення їх інтенсивностей в максимумах становить $I_{545}/I_{525}=4,2$. Характерні вузькі максимуми і відсутність фотолюмінесценції в кристалі $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ означає, що випромінювання в монокристалі $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ обумовлено внутрішніми переходами в іонах Er^{3+} , а саме:

${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ для 525 і 545 нм, відповідно.

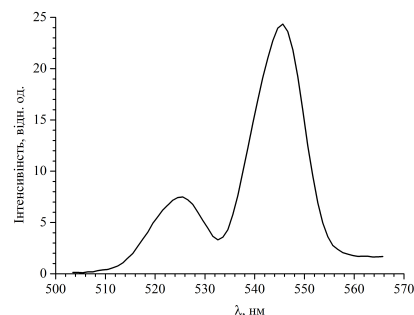
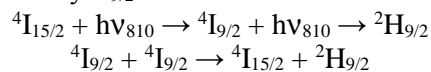


Рис. 5. Спектр фотолюмінесценції монокристалу $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$.

Як бачимо, при поглинанні квантів (810 нм) із меншою енергією одержуємо люмінесценцію зеленого кольору, кванти світла якого мають вищу енергію. Таке явище особливо поширене в халькогенідних стеклах легуваних ербієм [9, 10]. При цьому може відбуватись послідовне поглинання двох фотонів із довжиною хвилі 810 нм або коли один іон ербію знаходиться в збудженому стані ${}^4\text{I}_{9/2}$, завдяки енергетичному трансферу енергія передається до близькорозташованого іона, що теж знаходиться в збудженому ${}^4\text{I}_{9/2}$ стані:



Наступним етапом є безвипромінювальна релаксація іонів ербію в нижчі енергетичні стани або кросрелаксація з участю станів ${}^2\text{H}_{11/2}$ та ${}^4\text{S}_{3/2}$. Таким чином, одержимо високу концентрацію іонів ербію в стані ${}^2\text{H}_{11/2}$ та ${}^4\text{S}_{3/2}$, через які відбувається ФЛ випромінювання. Такий вид випромінювання є особливо перспективний для виготовлення апконверторів – перетворювачів світла з інфрачервоного діапазону у видимий.

Висновки

В системі $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3$ при 770 К зафіксоване існування неперервного ряду твердих розчинів (НРТР) $\text{La}_3\text{In}_x\text{Ga}_{1,67-x}\text{S}_7$ з гексагональною структурою, пр.гр. $P6_3$. НРТР зафіксовані, також, в системах $\text{Y}_{3-x}\text{La}_x\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{Ho}_{3-x}\text{La}_x\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{Pr}_{3-x}\text{La}_x\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{Pr}_{3-x}\text{La}_x\text{In}_{1,67}\text{S}_7$. Усі вони кристалізуються в гексагональній сингонії, пр.гр. $P6_3$, що пояснюється приналежністю обмежувачих сполук до одного структурного типу $\text{Ce}_3\text{Al}_{1,67}\text{S}_7$. Розчин-розплавним методом

вирощені монокристали $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ з області первинної кристалізації сполуки LaGaS_3 . Монокристалічність була підтверджена РСА, обидва кристали проіндексовані в орторомбічній сингонії (пр. гр. $Pna2_1$).

В спектральному діапазоні 510-560 нм зафіксовано інтенсивну антистоксівську фотолюмінесценцію, яка збуджувалась лазером із довжиною хвилі 810 нм. Максимуми люмінесцентного випромінювання (525; 545 нм) відповідають внутрішньоцентровим переходам $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в іонах Ербію, відповідно.

Список використаних джерел

1. Frumar M., Frumarova B., Wagner T., Suján G.K. Amorphous and Glassy Semiconducting Chalcogenides. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2011, 4, 206.
2. 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.
3. Julien-Pouzol M., Jaulmes S., Dagron C., Julien-Pouzol M. Structure du trisulfure de lanthane et de gallium. *Acta Crystallogr. B*. 1982, 38, 1566–1568.
4. 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.

5. Велиев Дж.А. Фазовая диаграмма системы $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$. *Неорган. материалы*. 2010, 46(5), 520–523.

6. Ivashchenko I.A., Danyliuk I.V., Gulay L.D., Halyan V.V., Olekseyuk I.D. Isothermal sections of the quasi-ternary systems $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})\text{-Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{-In}_2\text{S}(\text{Se})_3$ at 820K and the physical properties of the ternary phases $\text{Ga}_{5,5}\text{In}_{4,5}\text{S}_{15}$, $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}$ and $\text{Ga}_{5,5}\text{In}_{4,5}\text{S}_{15}\cdot\text{Er}^{3+}$, $\text{Ga}_6\text{In}_4\text{Se}_{15}\cdot\text{Er}^{3+}$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016, 237, 113–120.

7. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Huch M.R. 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), $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$, Gd_3InS_6 and $\text{La}_4\text{Ag}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$ compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 2008, 181(10), 2626–2632.

8. Patrie M., Guittard M. $\text{R}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$ (R=La to Ho and Y), $\text{R}_6\text{Al}_{10/3}\text{Se}_{14}$ (R=La to Ho); $\text{R}_6\text{Ga}_{10/3}\text{S}_{14}$ (R=La to Tb), $\text{R}_6\text{Ga}_{10/3}\text{Se}_{14}$ (R=La to Gd) and the single indium derivative $\text{La}_6\text{In}_{10/3}\text{Se}_{14}$. *C.R. Acad. Sci. Paris*. 1969, C(2611), 1136.

9. Halyan V.V., Strelchuk V.V., Yukhymchuk V.O., Kevshyn A.H., Davydyuk G.Ye., Shevchuk M.V., Voronyuk S.V. Role of structural ordering on optical properties of the glasses $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$. *Physica B*. 2013, 411, 35–39.

10. Halyan V.V., Kityk I.V., Kevshyn A.H., Ivashchenko I.A., Lakshminarayana G., Shevchuk M.V., Fedorchuk A., Piasecki M. Effect of temperature on the structure and luminescence properties of $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ glasses. *Journal of Luminescence*. 2017, 181, 315–320.

Стаття надійшла до редакції: 03.10.2017.

PHASE EQUILIBRIUM IN $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$, $\text{Y}(\text{Ho},\text{Pr})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7\text{-La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7\text{-La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{Pr}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7\text{-La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ SYSTEMS AT 770K AND PHYSICAL PROPERTIES OF THE $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ SINGLE CRYSTALS

Ivashchenko I.A., Halyan V.V., Kevshyn A.H., Tishchenko P.V., Olekseyuk I.D.

In $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$ system at 770 K the continuous range of solid solutions $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67-x}\text{In}_x\text{S}_7$ was fixed with hexagonal structure, S.G. $P6_3$. Continuous range of solid solutions were found, also, in $\text{Y}_{3-x}\text{La}_x\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{Ho}_{3-x}\text{La}_x\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{Pr}_{3-x}\text{La}_x\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$, $\text{Pr}_{3-x}\text{La}_x\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ systems. All of them crystallize in S.G. $P6_3$, what could be explained by belonging the bounding compounds to the one structural type, $\text{Ce}_3\text{Al}_{1,67}\text{S}_7$. The single crystals of the $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ compositions were grown by solution-melt method from the primary crystallization range of the GaLaS_3 . Both samples were indexed in the orthorhombic structure, S.G. $Pna2_1$, $a=1.0412(2)$ nm, $b=2.1966(4)$ nm, $c=0.6052(3)$ nm for $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ and $a=1.0419(1)$ nm, $b=2.1975(2)$ nm, $c=0.6057(3)$ nm for $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$. In the spectral range 510-560 nm the luminescence excitation was performed by a 400 mW laser at 810 nm wavelength led to anti-Stokes luminescence in the $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ single crystal. The maxima of the luminescent radiation (525; 545 nm) correspond to the intracentric transitions $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ in the erbium ions, respectively.