

УДК 546:548.3:546.22.23:548.73 (549.281+546.656) **О. С. Личманюк** – аспірант хімічного факультету Волинського державного університету імені Лесі Українки;
Л. Д. Гулай – кандидат хімічних наук, доцент кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського державного університету імені Лесі Українки;
І. Д. Олексеюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського державного університету імені Лесі Українки

Дослідження систем $\text{Pr}_2\text{X}_3\text{--Cu}_2\text{X--ZX}_2$ (Z=Si, Ge; X=S, Se) при 870 К

Роботу виконано у ВДУ ім. Лесі Українки

Ізотермічні перетини систем $\text{Pr}_2\text{X}_3\text{--Cu}_2\text{X--ZX}_2$ (Z=Si, Ge; X=S, Se) при 870 К побудовано за результатами рентгенофазового аналізу. Підтверджено існування тернарних сполук на обмежувачих сторонах та тетрарних сполук R_3CuZX_7 .

Ключові слова: халькогеніди, сполуки РЗМ, сполуки Cu, сполуки Si, сполуки Ge, сполуки S, сполуки Se, ізотермічний перетин, рентгенівський метод порошку.

Lychmanjuk O. S., Gulav L. D., Oleksevuk I. D. Investigation of the $\text{Pr}_2\text{X}_3\text{--Cu}_2\text{X--ZX}_2$ (Z=Si, Ge; X=S, Se) Systems at 870 K. The isothermal sections of the $\text{Pr}_2\text{X}_3\text{--Cu}_2\text{X--ZX}_2$ (Z=Si, Ge; X=S, Se) systems at 870 K were investigated using X-ray powder diffraction. The existence of ternary compounds on the bound sides was confirmed. The existence of quaternary R_3CuZX_7 compounds was confirmed in the investigated systems.

Key words: chalcogenides, rare earth compounds, Cu compounds, Si compounds, Ge compounds, S compounds, Se compounds, isothermal section, X-ray powder diffraction.

Халькогеніди РЗМ є перспективними матеріалами для інфрачервоної, нелінійної оптики та напівпровідникової техніки. Вивчення характеру взаємодії компонентів, дослідження кристалічних структур і властивостей нових сполук веде до пошуку матеріалів із якісно новими характеристиками.

Кристалічні структури сполук PrCuS_2 та PrCuSe_2 (структурний тип LaCuS_2 , просторова група $P2_1/c$) систем $\text{Pr}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S}$ та $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se}$ вивчені в роботі [1].

У системі $\text{Pr}_2\text{S}_3\text{--SiS}_2$ існують сполуки $\text{Pr}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ (структурний тип $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, просторова група $R3c$) [2], Pr_2SiS_5 (структурний тип La_2GeS_5 , просторова група $P2_1/c$) [2] та $\text{Pr}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$ (структурний тип $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{S}_{17}$, просторова група $P\bar{3}$) [3]. Утворення сполуки $\text{Pr}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$ (структурний тип $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, просторова група $P6_3$) в системі $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{--SiSe}_2$ встановлено в роботі [4]. В системі $\text{Pr}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ існують сполуки $\text{Pr}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (структурний тип $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, просторова група $P6_3$) [2] та $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (структурний тип $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, просторова група $R3c$) [2]. В системі $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$ утворюються сполуки $\text{Pr}_2\text{Ge}_3\text{Se}_9$, Pr_2GeSe_5 та $\text{Pr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_7$, кристалічні структури яких не визначені [2].

У системах $\text{Cu}_2\text{X--SiX}_2$ (X=S, Se) існують сполуки Cu_8SiX_6 (структурний тип $b\bar{c}\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$, просторова група $Pmn2_1$) [5; 6] та Cu_2SiX_3 (структурний тип Cu_2SnS_3 , просторова група Cc) [7]. В системі $\text{Cu}_2\text{S--GeS}_2$ утворюються сполуки Cu_8GeS_6 (структурний тип $b\bar{c}\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$, просторова група $Pmn2_1$) [6], Cu_2GeS_3 (структурний тип Cu_2SnS_3 , просторова група Cc) [8] та Cu_4GeS_4 (структурний тип Cu_4GeS_4 , просторова група $Pnma$) [9]. В системі $\text{Cu}_2\text{Se--GeSe}_2$ існують сполуки Cu_8GeSe_6 (структурний тип Cu_8GeSe_6 , просторова група $P6_3mc$ або $P6_3cm$) [10], Cu_2GeSe_3 у вигляді двох модифікацій: структурний тип Cu_2GeSe_3 , просторова група $Imm2$ [11] та структурний тип Cu_2GeSe_3 , просторова група Cm [12]. Для окремих сполук цих систем існують високотемпературні модифікації із невизначеною структурою.

Кристалічні структури тетрарних сполук Pr_3CuZX_7 (Z=Si, Ge; X=S, Se) (структурний тип $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$, просторова група $P6_3$) досліджені в роботах [13–15].

Ізотермічні перетини діаграм стану систем $\text{Pr}_2\text{X}_3\text{-Cu}_2\text{X-ZX}_2$ (Z=Si, Ge; X=S, Se) при 870 К подані в нашій роботі.

Експериментальна частина

Для дослідження систем $\text{Pr}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-SiSe}_2$, $\text{Pr}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-GeSe}_2$ було синтезовано 43, 39, 46 та 29 зразків відповідно. Для синтезу використовували прості речовини, чистота яких є кращою, ніж 99,9 вагових % основної речовини. Зразки одержували одотемпературним методом сплавляння шихти у вакуумованих кварцових ампулах. Синтез проходив у печі шахтного типу при швидкості нагрівання 30 К/год. Максимальна температура синтезу становила 1420 К (час витримки – 3 год). Охолодження зразків проводилося зі швидкістю 10 К/год до температури 870 К. Гомогенізуючий відпал тривав 240 год. Після відпалу ампули зі зразками загартували на повітрі.

Дослідження систем проводилося рентгенівським методом порошку з використанням дифрактометра ДРОН-4-13 (CuK_α -випромінювання). Дифрактограми зразків отримані в інтервалі $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$ з кроком сканування $0,05^\circ$, час експозиції в точці становив 1с.

Результати дослідження та їх обговорення

У системах $\text{Pr}_2\text{X}_3\text{-Cu}_2\text{X-ZX}_2$ (Z=Si, Ge; X=S, Se) підтверджено існування тернарних сполук на обмежуючих сторонах та тетрарних сполук R_3CuZX_7 при 870 К. Інших тетрарних сполук у процесі дослідження не виявлено. За результатами фазового аналізу побудовано ізотермічні перетини систем при 870 К (рис. 1–4).

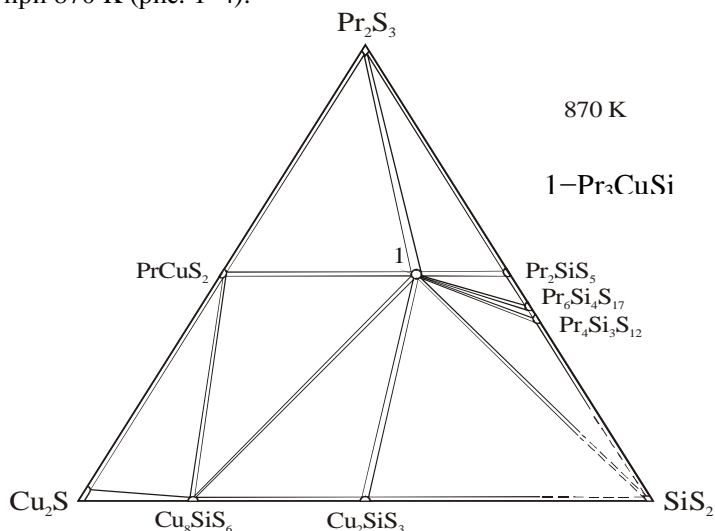


Рис. 1. Ізотермічний перетин діаграми стану системи $\text{Pr}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-SiS}_2$ при 870 К

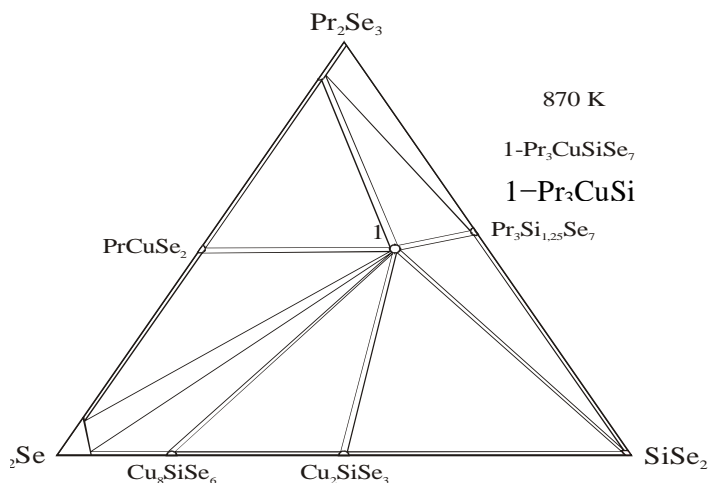


Рис. 2. Ізотермічний перетин діаграми стану системи $\text{Pr}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-SiSe}_2$ при 870 К

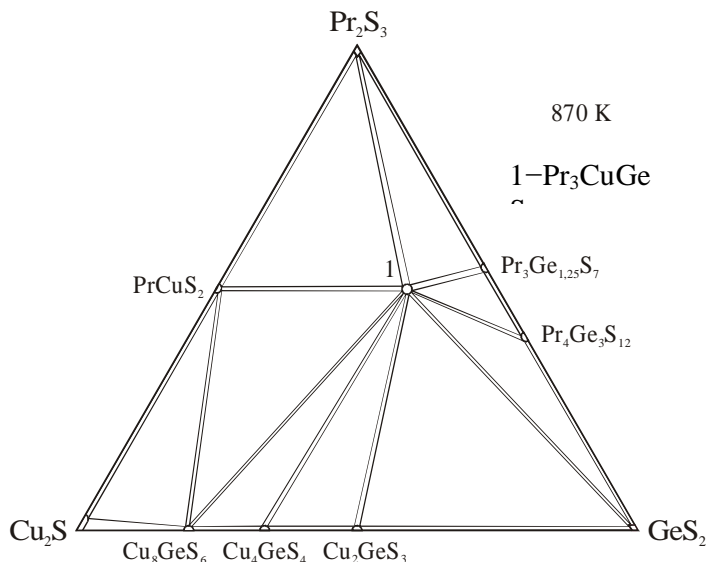


Рис. 3. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Pr_2S_3 –

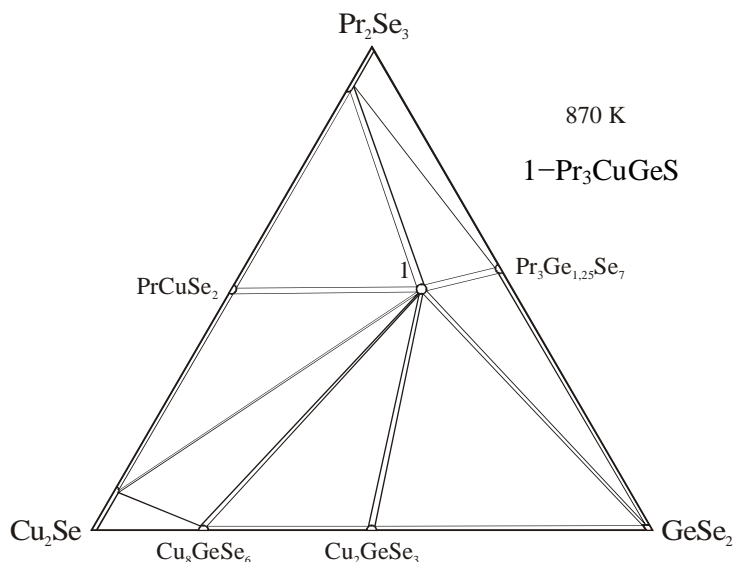


Рис. 4. Ізотермічний перетин діаграми стану системи Pr_2Se_3 –
 Cu_2Se – $GeSe_2$

Як видно з рисунків, у кожній системі R_2X_3 – Cu_2X – ZX_2 утворюється одна тетрарна сполука складу R_3CuZX_7 . Усі сполуки є ізоструктурними між собою (структурний тип La_3CuSiS_7 , просторова група $P6_3$).

Серед досліджених у нашій роботі систем у сульфідних системах перехід $Si \leftrightarrow Ge$ спричинює появу рівноваг Pr_3CuGeS_7 – Cu_4GeS_4 і Pr_3CuSiS_7 – $Pr_6Si_4S_{17}$. На розміщення рівноваг впливає утворення сполук Pr_2SiS_5 і $Pr_3Ge_{1.25}S_7$ в обмежуючих системах R_2S_3 – ZS_2 . Селенідні системи за характером взаємодії та утворенням тернарних і тетрарних сполук дуже подібні між собою.

Висновки

Побудовано ізотермічні перетини систем Pr_2X_3 – Cu_2X – ZX_2 ($Z=Si, Ge; X=S, Se$) при 870 К. У досліджених системах підтверджено існування тернарних сполук на обмежуючих сторонах та тетрарних сполук R_3CuZX_7 .

Література

1. Julien-Pouzol M., Guittard M. Étude cristallographique des combinaisons ternaires cuivre-terre rare soufre ou Sélénium, situées le long des binaires Cu_2X – L_2X_3 // Ann. Chim. – 1972. – Vol. 7. – P. 253–262.

2. Eliseev A. A., Kuzmichyeva G. M. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Phase equilibrium and crystal chemistry in rare earth ternary systems with chalcogenide elements.– Elsevier Science Publishers B. V.– 1990.– Vol. 13.– Ch. 89.– P. 191–281.
3. Gulay L. D., Daszkiewicz M., Lychmanyuk O. S., Pietraszko A. The crystal structure of the $R_6Si_4S_{17}$ (R=Pr, Nd and Sm) compounds // J. Alloys Comp.– У друці.
4. Gulay L. D., Lychmanyuk O. S. Crystal structure of the $R_3Si_{1,25}Se_7$ (R=Pr, Nd and Sm) compounds // J. Alloys Comp.– У друці.
5. Levalois M., Allais G. Structure du Sulfure de Cuivre et de Silicium Cu_8SiS_6 // Acta Cryst.– 1981.– Vol. B37.– P. 1816–1819.
6. Ishii M., Onoda M., Shibata K. Structure and vibrational spectra of argyrodite family compounds Cu_8SiX_6 (X=S, Se) and Cu_8GeS_6 // Solid State Ionics.– 1999.– Vol. 121.– P. 11–18.
7. Chen X.-A., Wada H., Sato A., Nozaki H. Synthesis, structure, and electronic properties of Cu_2SiQ_3 (Q=S, Se) // J. Alloys Compd.– 1999.– Vol. 290.– P. 91–96.
8. De Chalbaud L. M., Diaz de Delgado G., Delgado J. M., Mora A. E., Sagredo V. Synthesis and single-crystal structural study of Cu_2GeS_3 // Mater. Res. Bull.– 1997.– Vol. 32(10).– P. 1371–1376.
9. Chen X.-A., Onoda M., Wada H., Sato A., Nozaki H., Herbst-Irmer R. Preparation, electrical properties, crystal structure, and electronic structure of Cu_4GeS_4 // J. Solid State Chem.– 1999.– Vol. 145.– P. 204.
10. Jaulmes S., Julien-Pouzol M., Laruelle P., Rivet J. Varieties de haute et basse temperature du seleniure double de cuivre et de germanium // Acta Cryst.– 1991.– Vol. C47.– P. 1799.
11. Parthé E., Garin J. Zinkblende- und Wurtzitueberstrukturen bei ternaeren Chalkogeniden der Zusammensetzung $1(2)46(3)$ // Monatsh. Chem.– 1971.– Vol. 102.– P. 1197–1208.
12. Lychmanyuk O. S., Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Stępień-Damm J., Daszkiewicz M., Pietraszko A. Investigation of the $Ho_2X_3-Cu_2X-ZX_2$ (X=S, Se; Z=Si, Ge) systems // Polish J. Chem.– 2007.– Vol. 81.– P. 353–367.
13. Gulay L. D., Lychmanyuk O. S., Olekseyuk I. D., Daszkiewicz M., Stępień-Damm J., Pietraszko A. Crystal structures of the compounds R_3CuSiS_7 (R=Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy and Er) and $R_3CuSiSe_7$ (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Dy) // J. Alloys Comp.– 2007.– Vol. 431.– P. 185–190.
14. Gulay L. D., Lychmanyuk O. S., Wołczyr M., Pietraszko A., Olekseyuk I. D. The Crystal Structures of R_3CuGeS_7 (R=Ce–Nd, Sm, Gd–Dy and Er) // J Alloys Comp.– 2007.– Vol. 425.– P. 159–163.
15. Gulay L. D., Lychmanyuk O. S., Olekseyuk I. D., Pietraszko A. Crystal structures of the $R_3CuGeSe_7$ (R=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Ho) compounds // J. Alloys Comp.– 2006.– Vol. 422.– P. 203–207.

Статтю подано до редколегії
18.10.2007 р.