

УДК 544.344:548.3:546.659:546.666:546.81:546.289:546.23

І. Д. Алексеюк – доктор хімічних наук, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Л. Д. Гулай – доктор хімічних наук, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки;
О. В. Марчук – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Системи $\text{Sm}(\text{Er})_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ при температурі 770 К та структура сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

За допомогою рентгенофазового аналізу досліджено взаємодію компонентів у квазіпотрійних системах $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ і $\text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ при температурі 770 К. Встановлено існування та вивчено методом порошку кристалічну структуру тетрарної сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (пр. гр. $P6_3$, $a = 1,04569(4)$ нм, $c = 0,66222(5)$ нм).

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, ізотермічний переріз, кристалічна структура, метод порошку.

Олексеюк І. Д., Гулай Л. Д., Марчук О. В. Системы $\text{Sm}(\text{Er})_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ при температуре 770 К и структура соединения $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$. С помощью рентгенофазового анализа исследовано взаимодействие компонентов в квазитройных системах $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ и $\text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ при температуре 770 К. Установлено существование и изучена методом порошка кристаллическая структура соединения $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (пр. гр. $P6_3$, $a = 1,04569(4)$ нм, $c = 0,66222(5)$ нм).

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, изотермическое сечение, кристаллическая структура, метод порошка.

Olekseyuk I. D., Gulay L. D., Marchuk O. V. Isothermal Sections of the $\text{Sm}(\text{Er})_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ Systems at 770 K and Crystal Structure of $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ Compound. The interaction has been studied between the components in quasiternary systems $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ and $\text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ at 770 K using X-ray phase methods. Existence has been found and the crystal structure of $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ compound has been examined by means of powder diffraction method (space group $P6_3$, $a = 1,04569(4)$ nm, $c = 0,66222(5)$ nm).

Key words: X-ray phase analysis, isothermal section, crystal structure, powder diffraction.

Постановка наукової проблеми та її значення. Дослідження діаграм фазових рівноваг багатокомпонентних систем, які відображають фізико-хімічну взаємодію компонентів, характер утворення проміжних сполук та меж існування твердих розчинів на їх основі, сприяє створенню перспективних у практичному використанні матеріалів з передбачуваними характеристиками. Наша робота є одним із етапів систематичного вивчення взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах $\text{Ln}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{Ln} - \text{PЗМ}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se}$) [1–4] й ін.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Відомості про діаграми фазових рівноваг у РЗМ-вмісних квазіпотрійних системах та кристалічну структуру складних халькогенідних сполук, що в них утворюються, використовуються як довідковий матеріал у галузі напівпровідникового матеріалознавства та для розширення баз кристалографічних даних і пошуку нових матеріалів. Саме цьому аспекту досліджень присвячено ряд робіт [5–7] і ін.

Формулювання мети та завдань статті. Метою нашої роботи є встановлення фазових рівноваг у квазіпотрійних системах $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ і $\text{Er}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ при температурі 770 К для пошуку нових тетрарних халькогенідних матеріалів і дослідження їх кристалічної структури.

Матеріали і методи. Синтез сплавів квазіпотрійних систем $\text{Sm}(\text{Er})_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. % в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МПІ-30. Максимальна температура синтезу становила 1370 К. Гомогенізуючий відпал при температурі 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 – 1 с). Обробку даних та визначення кристалічної структури здійснювали за допомогою пакету програм CSD [8].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. В обмежувачих системах нами підтверджено існування трьох потрійних сполук Er_2PbSe_4 (пр. гр. $Pnma$), Pb_2GeSe_4 (пр. гр. $I\bar{4}3d$) і $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ (пр. гр. $P6_3$). Комплекс проведених досліджень дав змогу побудувати ізотермічні перерізи досліджуваних квазіпотрійних систем при температурі 770 К.

Система $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$. У самарійвмісній системі при температурі відпалу сплавів встановлено існування шести однофазних, десяти двофазних та п'яти трифазних полів (табл. 1).

Таблиця 1

Фазові поля в системі $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ при 770 К

Поле	Фази
1	Sm_2Se_3
2	$\text{Sm}_2\text{Se}_3 + \text{PbSe}$
3	$\text{PbSe} + \text{Pb}_2\text{GeSe}_4$
4	$\text{GeSe}_2 + \text{Pb}_2\text{GeSe}_4$
5	$\text{GeSe}_2 + \text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
6	$\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7 + \text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$
7	$\text{PbSe} + \text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$
8	$\text{Pb}_2\text{GeSe}_4 + \text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$
9	$\text{GeSe}_2 + \text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$
10	$\text{Sm}_2\text{Se}_3 + \text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
11	$\text{Sm}_2\text{Se}_3 + \text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7 + \text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$
12	$\text{Sm}_2\text{Se}_3 + \text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$
13	$\text{PbSe} + \text{Sm}_2\text{Se}_3 + \text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$
14	$\text{PbSe} + \text{Pb}_2\text{GeSe}_4 + \text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$
15	$\text{GeSe}_2 + \text{Pb}_2\text{GeSe}_4 + \text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$
16	$\text{GeSe}_2 + \text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7 + \text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$

Розчинність на основі вихідних компонентів квазіпотрійної системи (рис. 1) є незначною ($\approx 1-2$ мол. % відповідного компонента). Найбільша розчинність спостерігається на основі бінарної сполуки Sm_2Se_3 . Твердий розчин локалізований уздовж квазібінарної системи $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$ і сягає складу 50 мол. % PbSe (рис. 2).

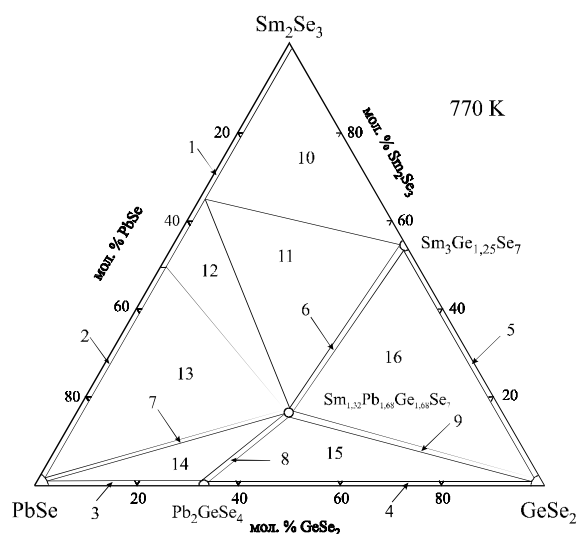


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ при температурі 770 К

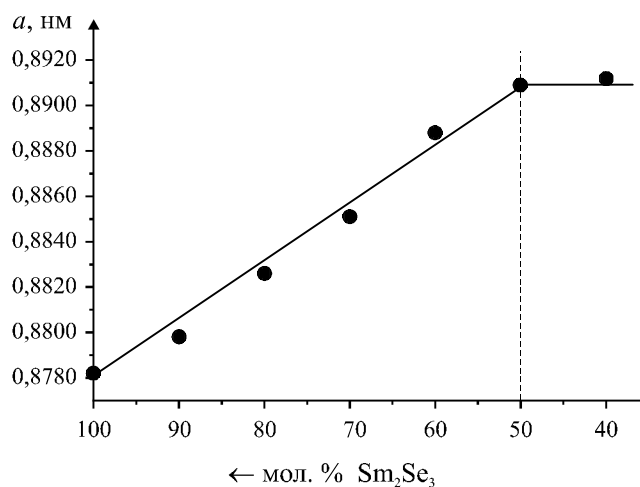


Рис. 2. Зміна параметра кубічної ґратки a в межах твердого розчину на основі Sm_2Se_3

Система $Er_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$. В ербийвмісній системі при температурі відпалу сплавів існує п'ять однофазних, сім двофазних та три трифазних поля (табл. 2).

Таблиця 2

Фазові поля в системі $Er_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ при 770 К

Поле	Фази
1	$Er_2Se_3 + Er_2PbSe_4$
2	$Er_2PbSe_4 + PbSe$
3	$PbSe + Pb_2GeSe_4$
4	$Pb_2GeSe_4 + GeSe_2$
5	$Er_2Se_3 + GeSe_2$
6	$Er_2Se_3 + Pb_2GeSe_4$
7	$Pb_2GeSe_4 + Er_2PbSe_4$
8	$PbSe + Er_2PbSe_4 + Pb_2GeSe_4$
9	$Er_2Se_3 + Er_2PbSe_4 + Pb_2GeSe_4$
10	$Er_2Se_3 + Pb_2GeSe_4 + GeSe_2$

Розчинність на основі вихідних компонентів квазіпотрійної системи є також незначною ($\approx 1-2$ мол. % відповідного компонента) (рис. 3).

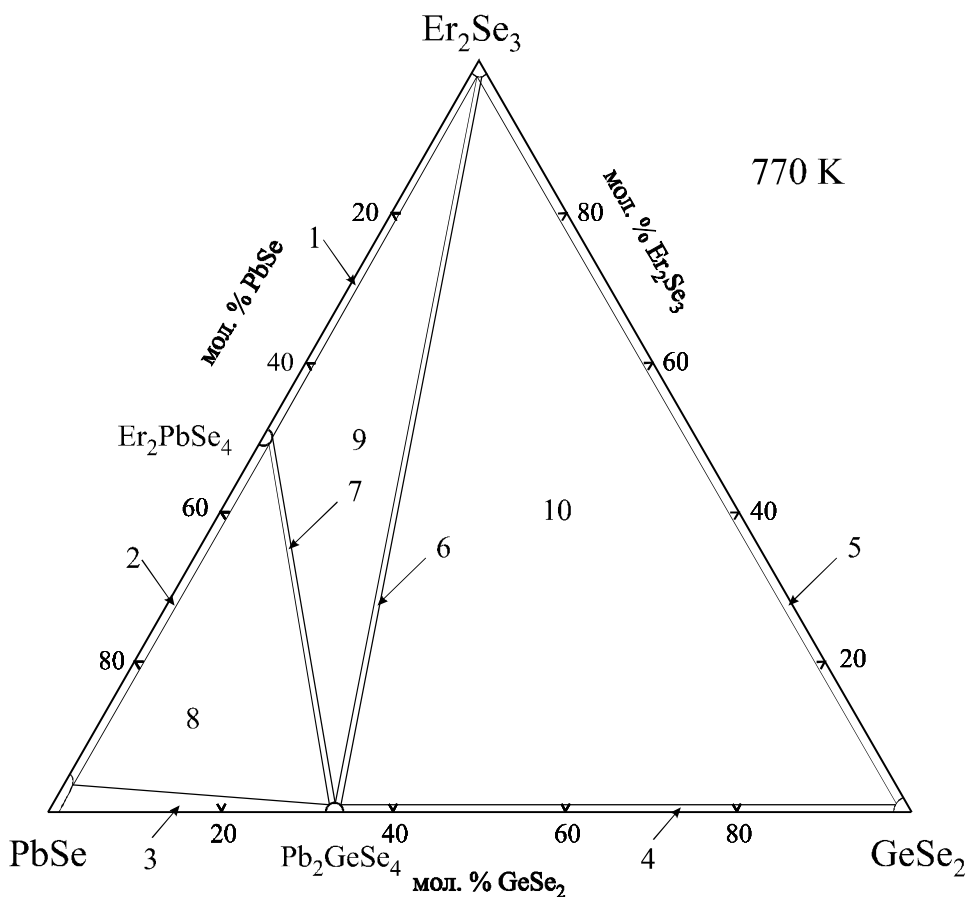


Рис. 3. Ізотермічний переріз системи $Er_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ при температурі 770 К

Кристалічна структура сполуки $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$. Згідно з літературними даними [9], у системі $Y_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ утворюється тетрарна сполука $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (власний структурний тип, пр. гр. $P6_3$, $a = 1,0394(1)$ нм, $c = 0,66361(5)$ нм). Нами синтезовано сплав, компонентний вміст якого відповідав складу $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ та вивчено його кристалічну структуру методом порошк. Вивчення кристалічної структури отриманого сплаву проводилося з використанням програми CSD [8]. У табл. 3 наведено умови рентгеновського експерименту та кристалографічні параметри сполуки $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$.

Таблиця 3

Результати дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$

Просторова група	$P6_3$
Параметри комірки	$a = 1,04569(4)$ нм
	$c = 0,66222(5)$ нм
Об'єм комірки	$0,6271(1)$ нм ³
Обрахована густина	$6,462(1)$ г/см ³
Випромінювання і довжина хвилі	Cu $0,154178$ нм
Дифрактометр	ДРОН-4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Число формульних одиниць	2
Програма для обрахунку	CSD
R_i, R_p	0,0964; 0,2044
Вісь текстури і параметр	[1 1 0] 0,53(3)

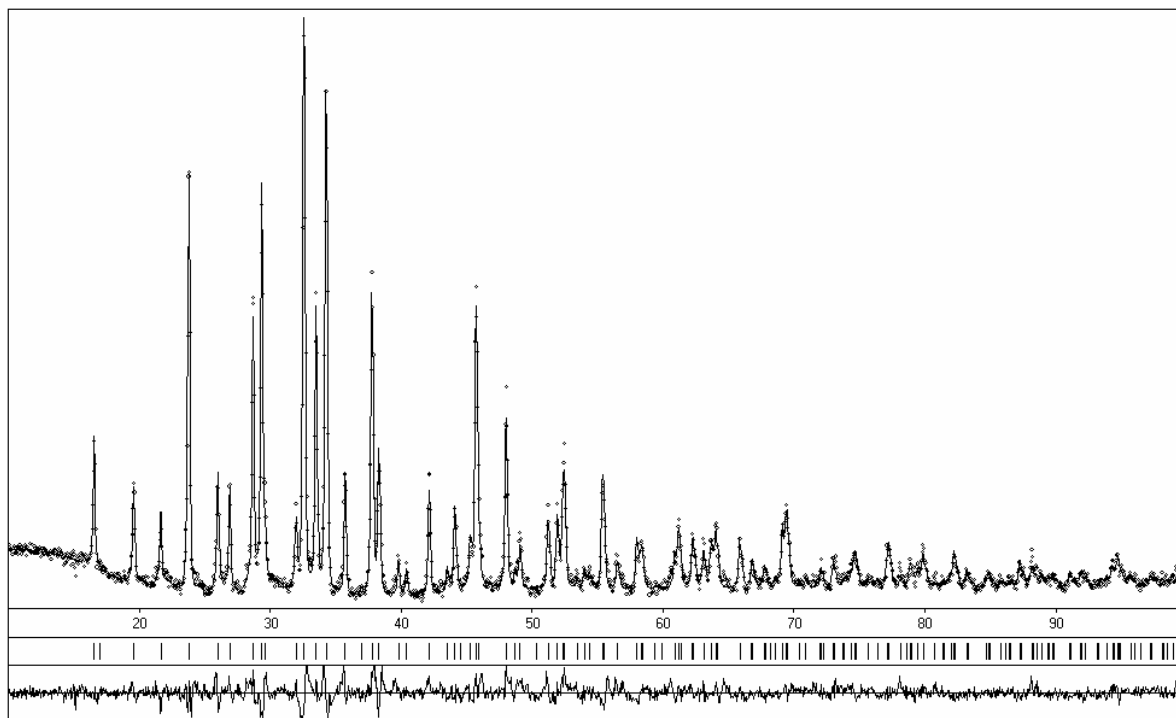
Аналіз індексів hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказав на можливу приналежність структури сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ до структурного типу $\text{Y}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$. Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 4) у цій моделі привело до задовільних значень фактору розбіжності. Експериментальна, розрахована та різницева між ними дифрактограми сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ при цих параметрах атомів наведена на рис. 4.

Таблиця 4

Ізотропні теплові параметри атомів сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \times 10^2$ нм ²
M*	0,3806(3)	0,11574(2)	0,452(6)	1,09(6)
Ge1	1/3	2/3	0,0365(4)	0,4(4)
Ge2**	0	0	0	0,9(5)
Se1	0,8930(6)	0,1446(6)	0,021(4)	0,4(2)
Se2	0,5271(7)	0,4399(6)	0,734(4)	5,2(6)
Se3	1/3	2/3	0,730(4)	1,6(3)

* – 0,44 Sm + 0,56 Pb; ** – 0,67 Ge2.

Рис. 4. Експериментальна і розрахована дифрактограми сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ та різницева між ними

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів M(Sm + Pb), Ge1 та Ge2 в структурі сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ наведено в табл. 5. Міжатомні відстані добре узгоджуються із сумами відповідних іонних радіусів [10].

Таблиця 5

Міжатомні відстані d (нм) і координаційні числа (к. ч.) атомів M та Ge у структурі сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$

	Атоми	d , нм	К. ч.
M	– 1Se3	0,300(2)	7
	– 1Se2	0,299(2)	
	– 1Se1	0,3055(8)	
	– 1Se1	0,309(3)	
	– 1Se1	0,3115(9)	
	– 1Se2	0,317(2)	
	– 1Se2	0,325(2)	
Ge1	– 1Se3	0,241(4)	4
	– 3Se2	0,2398(1)	
Ge2	– 3Se1	0,2291	3

Елементарну комірку сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ і координаційні многогранники атомів у структурі цієї сполуки показано на рис. 5.

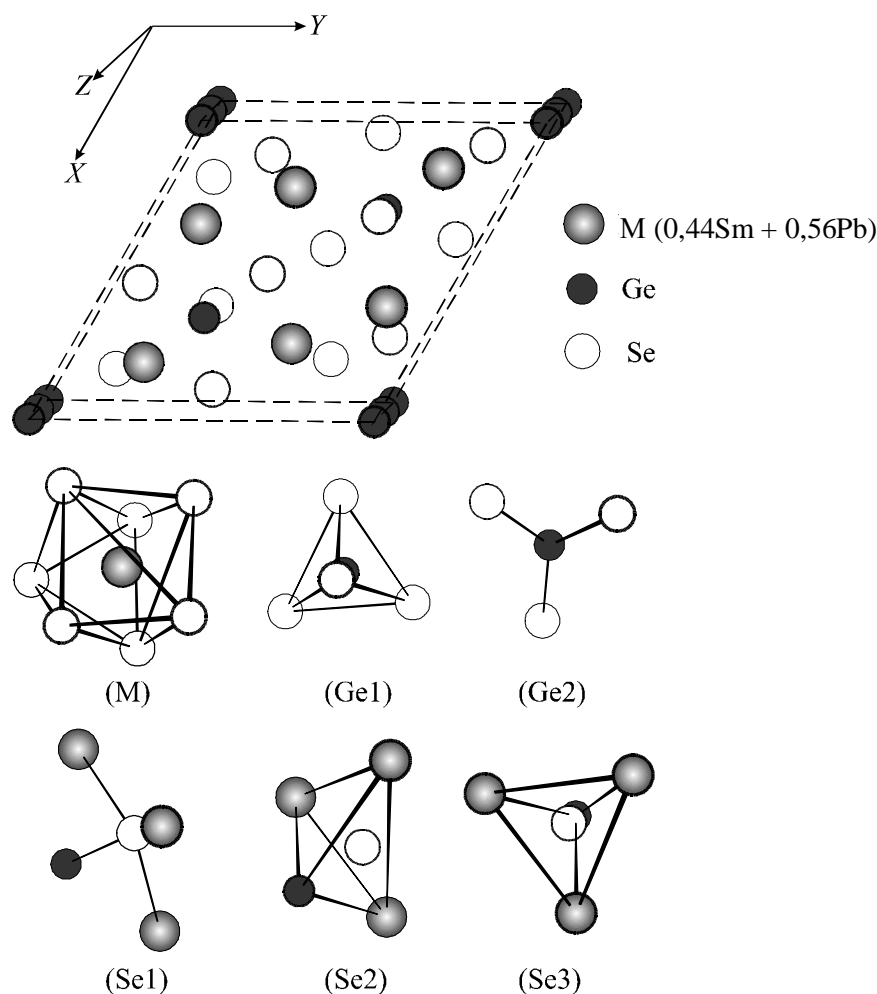


Рис. 5. Елементарна комірка тетравної сполуки $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ та координаційні многогранники атомів

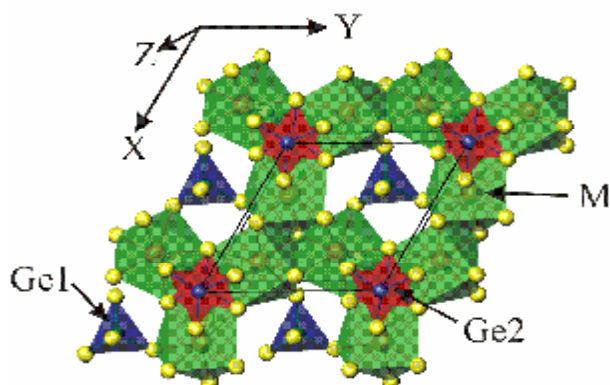


Рис. 6. Укладка центрованих атомами M ($Sm + Pb$), $Ge1$ та $Ge2$ многогранників у структурі сполуки $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$

у квазіпотрійних системах $Sm_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ та $Er_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ при температурі 770 К. В ербійвмісній системі встановлено існування та вивчено методом порошку кристалічну структуру тетрарної сполуки $Sm_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (пр. гр. $P6_3$, $a = 1,04569(4)$ нм, $c = 0,66222(5)$ нм).

Подальші дослідження стосуватимуться аналізу взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах $Ln_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$ ($Ln - PЗМ$; $D^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X - S, Se$) і встановлення закономірностей у характері утворення тетрарних сполук.

Література

1. Investigation of the $Y_2S_3 - PbS - SnS_2$ system at 770 K / [O. V. Marchuk, I. P. Ruda, L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk] // Polish J. Chem. – 2007. – Vol. 81. – P. 425–432.
2. Crystal structures of the $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ ($R - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er$ and Tm) compounds / [L. D. Gulay, I. P. Ruda, O. V. Marchuk, I. D. Olekseyuk] // J. Alloys and compounds. – 2008. – Vol. 457. – P. 204–208.
3. Фазові рівноваги в системах $Y_2S(Se)_3 - PbS(Se) - SiS(Se)_2$ при 770 К / [О. В. Марчук, І. П. Руда, Л. Д. Гулай, І. Д. Олексеюк] // Наук. вісн. ВНУ ім. Лесі Українки. – 2008. – № 13. – С. 24–27.
4. Gulay L. D. Crystal structures of the R_3CuSnS_7 ($R - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$ and Dy) compounds / L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk // J. Alloys Comp. – 2005. – Vol. 388. – P. 274–278.
5. Crystal structures of the Y_3CuSiS_7 and $Y_3CuSiSe_7$ compounds / [L. D. Gulay, O. S. Lychmanyuk, J. Stepień-Damm and others] // J. Alloys Comp. – 2005. – Vol. 402. – P. 201–203.
6. The crystal structures of R_3CuSnS_7 ($R = La - Nd, Sm, Gd - Ho$) / [L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk, M. Wołczyr, J. Stepień-Damm] // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2005. – Vol. 631. – P. 1919–1923.
7. 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) / [L. D. Gulay, O. S. Lychmanyuk, I. D. Olekseyuk and others] // J. Alloys Comp. – 2007. – Vol. 431. – P. 185–190.
8. 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.
9. Кристалічна структура сполуки $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$: матеріали I Міжнар. наук.-практ. конф. [“Європейська наука XXI століття : стратегія і перспективи розвитку – 2006”], Дніпропетровськ, 22–31 трав. 2006 р., т. 15. – Д. : Наука і освіта, 2006. – 50 с.
10. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / Shannon R. D. // Acta Cryst. – 1976. – Vol. 39. – P. 751–767.

Адреса для листування:

43001, Луцьк, вул. Кравчука, 704/36.

Тел. 4-84-27.

Статтю подано до редколегії

10.12.2009 р.