

СИСТЕМИ $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{R}'_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К

Марчук Олег, Смітюх Олександр

Кафедра неорганічної та фізичної хімії, ВНУ імені Лесі Українки

Marchuk.Oleg@vnu.edu.ua

Системи $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{R}'_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ($\text{R}' - \text{Tb, Dy, Y, Ho, Er}$) представляють собою один із можливих перерізів концентраційного тетраедра $\text{La} - \text{R}' - \text{Ge} - \text{S}$ (рисунок 1). При дослідженні фазових рівноваг у системі $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К встановлено існування твердого розчину $\text{La}_{4-4x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,72$) на основі тернарної сполуки $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ [1].

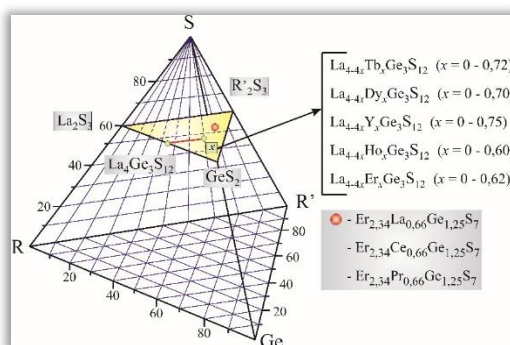


Рис. 1. Концентраційний тетраедр сульфідної системи $\text{La} - \text{R}' - \text{Ge} - \text{S}$ ($\text{R}' - \text{Tb, Dy, Y, Ho, Er}$)

Твердий розчин $\text{La}_{4-4x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,62$) утворюється шляхом заміщення атомів лантану атомами ербію з меншим радіусом ($r_{\text{La}^{+3}}/r_{\text{Er}^{+3}} = 1,14$ (для КЧ = 8); $r_{\text{La}^{+3}}/r_{\text{Er}^{+3}} = 1,13$ (для КЧ = 9)). Шляхом ізоморфного заміщення атомів лантану на атоми з меншим радіусом тербію, диспрозію, ітрію та гольмію нами також встановлено існування твердих розчинів: $\text{La}_{4-4x}\text{Tb}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,72$; $r_{\text{La}^{+3}}/r_{\text{Tb}^{+3}} = 1,11$ (для КЧ = 8); $r_{\text{La}^{+3}}/r_{\text{Tb}^{+3}} = 1,10$ (для КЧ = 9)), $\text{La}_{4-4x}\text{Dy}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,70$; $r_{\text{La}^{+3}}/r_{\text{Dy}^{+3}} = 1,11$ (для КЧ = 8), $r_{\text{La}^{+3}}/r_{\text{Dy}^{+3}} = 1,11$ (для КЧ = 9)), $\text{La}_{4-4x}\text{Y}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,75$; $r_{\text{La}^{+3}}/r_{\text{Y}^{+3}} = 1,12$ (для КЧ = 8), $r_{\text{La}^{+3}}/r_{\text{Y}^{+3}} = 1,11$ (для КЧ = 9)) та $\text{La}_{4-4x}\text{Ho}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,60$ $r_{\text{La}^{+3}}/r_{\text{Ho}^{+3}} = 1,13$ (для КЧ = 8), $r_{\text{La}^{+3}}/r_{\text{Ho}^{+3}} = 1,12$ (для КЧ = 9)), [2].

Структура твердих розчинів $\text{La}_{4-4x}\text{Tb}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,72$), $\text{La}_{4-4x}\text{Dy}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,70$), $\text{La}_{4-4x}\text{Y}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,75$), $\text{La}_{4-4x}\text{Ho}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,60$) і $\text{La}_{4-4x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0 - 0,62$) є похідною від структури сполуки $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (СТ $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$; СП $hR38$; ПГ $R3c$). У їх структурі (рисунок 2) ПСТ $6a$ і одна із ПСТ $18b$ заповнені атомами статистичних сумішей M1 ($\text{La} + \text{R}$) і M2 ($\text{R} + \text{La}$), відповідно.

Статистичні суміші M1 (ПСТ $6a$) вирізняються більшим вмістом атомів R ($\text{R} - \text{Tb, Dy, Y, Ho}$ або Er), а статистичні суміші M2 (ПСТ $18b$) – більшим вмістом атомів La . Атоми цих сумішей з атомами сульфуру формують два види поліедрів: тригональні призми [$\text{M1 } 9\text{S}$] з трьома додатковими атомами і тригональні призми [$\text{M2 } 8\text{S}$] з двома додатковими атомами. Для атомів Ge характерним є тетраедричне оточення – [$\text{Ge } 4\text{S}$].

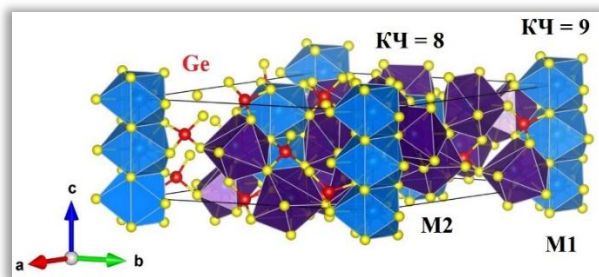


Рис. 2. Координаційні поліедри у структурі тетравної фази $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$
 (M1 : 0,80 Er + 0,20 La)
 (M2 : 0,65 La + 0,35 Er)

У випадку статистичних сумішей M1 (La + R) з переважаючим вмістом атомів Tb, Dy, Ho або Er спостерігається значне зменшення об'ємів тригональних призм [M1 9S], (рисунок 3) у порівнянні із об'ємом тригональної призми [La 9S] у структурі $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$. Заміщення атомів лантану у тригональних призмах [La 9S] атомами Tb, Dy, Ho або Er спричинює зростання *індексу спотворення* (IC), а отже тригональні призми [M1 9S] є менш симетричними в порівнянні із тригональною призмою [La 9S] у структурі $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$.

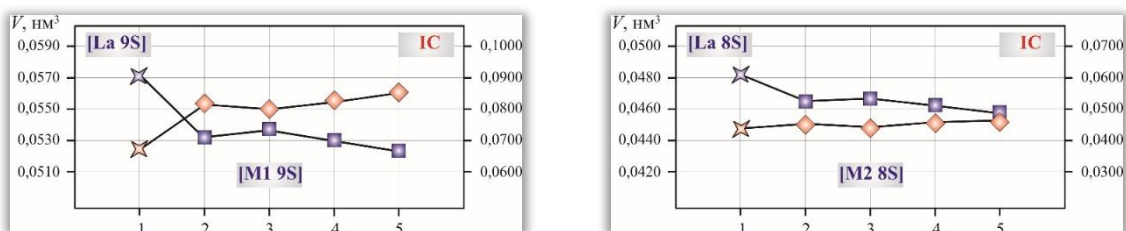


Рис. 3. Параметри поліедрів [M1 9S] і [M2 8S] (об'єм та індекс спотворення) у структурі сульфідів: 1 – $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, 2 – $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, 3 – $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, 4 – $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, 5 – $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$.

У тригональних призмах M2 (La + R) з переважаючим вмістом атомів La зменшення об'ємів тригональних призм [M2 8S], у порівнянні із об'ємом тригональної призми [La 8S], у структурі $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ є незначним.

Зменшення об'ємів тригональних призм [M1 9S] і [M2 8S] добре корелює із зміною параметрів елементарних комірок у структурі сульфідів $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ і $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ (рисунок 4).

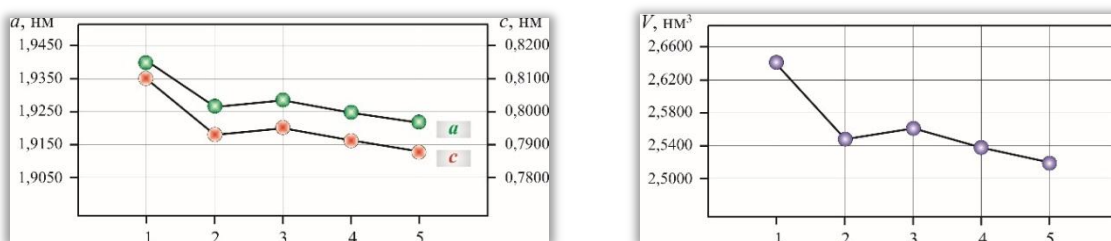


Рис. 4. Зміна параметрів елементарної комірки у структурі сульфідів: 1 – $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, 2 – $\text{La}_{2,02}\text{Tb}_{1,98}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, 3 – $\text{La}_{2,64}\text{Dy}_{1,36}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, 4 – $\text{La}_{2,25}\text{Ho}_{1,75}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$, 5 – $\text{La}_{2,16}\text{Er}_{1,84}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$.

Існування сульфідної фази $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ вперше встановлено при дослідженні фазових рівноваг у системі $\text{Er}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К. Кристалічна структура нової фази вивчена рентгенівським методом монокристалу. Сульфідні фази $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ та $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ синтезовані шляхом ізоморфного заміщення атомів лантану на атоми церію і празеодиму, відповідно. Їх кристалічна структура вивчена рентгенівським методом порошку. Синтезовані

тетрарні фази $\text{Er}_{2,34}\text{La}(\text{Ce},\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (рисунок 5) кристалізуються в гексагональній сингонії (СТ $\text{Dy}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$; СП $hP23$; ПГ $P6_3$).

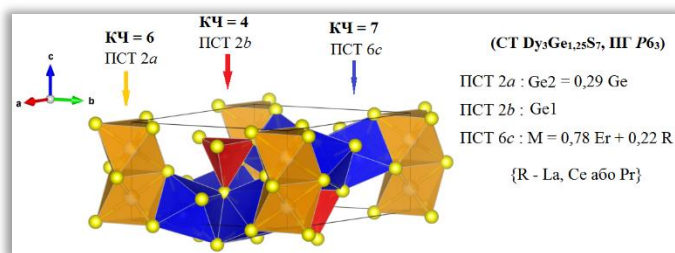


Рис. 5. Елементарна комірка та укладка поліедрів

у структурах $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ і $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$.

У структурах тетрарних сульфідів $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ і $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ [3] положення ПСТ $6c$ заповнені атомами статистичних сумішей $\text{Er} + \text{La}$, $\text{Er} + \text{Ce}$ та $\text{Er} + \text{Pr}$, відповідно. Атоми германію заповнюють позиції ПСТ $2a$ ($\text{KЗП} = 0,29$) і $2b$.

Атоми статистичної суміші з атомами сульфуру формують тригональні призми $[\text{M} 7\text{S}]$ з одним додатковим атомом. Ці призми формують “блоки” (по три призми в кожному), в яких призми сполучаються між собою спільними ребрами (рисунок 6). Для атомів Ge характерним є утворення двох видів поліедрів: тетраедрів і октаедрів.

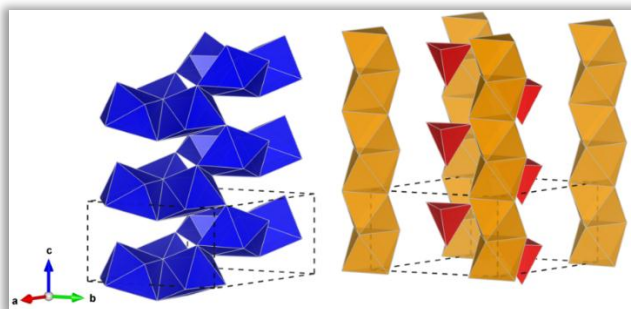


Рис. 6. “Блоки” та “колони” у структурах

$\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ і $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$.

Октаедри $[\text{Ge} 6\text{S}]$ в напрямку осі c формують “колони” зі спільними гранями. Тетраедри $[\text{Ge} 4\text{S}]$ розташовані ізольовано один від одного, і з “блоками” із призм сполучаються однією вершиною або трьома ребрами.

Здійснений аналіз тетрарних халькогенідів систем $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{R}'_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ ($\text{R}' - \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$) дає підстави зробити висновок, що всі вони мають нецентросиметричну кристалічну структуру, а отже є перспективними об’єктами для нелінійно-оптичних досліджень.

1. Daszkiewicz M., Smitiukh O.V., Marchuk O.V., Gulay L.D. (2018). The crystal structure of $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ and the $\text{La}_x\text{R}_y\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ phases ($\text{R} - \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ and Er). *J. Alloys compd.* 738, 263-269.
2. Emsley J. *The Elements*. Oxford University Press; 2nd edition (October 10, 1991). 264 p.
3. Смітюх О.В., Гулай Л.Д., Марчук О.В. (2018). Кристалічна структура сполук $\text{Er}_{2,34}\text{Ce}(\text{Pr})_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$. *Вісник Одеського національного університету. Хімія.* 23, 2(66), 86-94.