

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.

**Формування 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  $2\Theta = 10-80^\circ$  ( $\text{CuK}_\alpha$ -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 обмежених системах нами підтверджено існування трьох потрійних сполук  $\text{Er}_2\text{PbSe}_4$  (пр. гр.  $Pnma$ ),  $\text{Pb}_2\text{GeSe}_4$  (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    | $\text{Sm}_2\text{Se}_3$  |
| 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  $\text{Sm}_2\text{Se}_3$ . Твердий розчин локалізований уздовж квазібінарної системи  $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe}$  і сягає складу 50 мол. %  $\text{PbSe}$  (рис. 2).

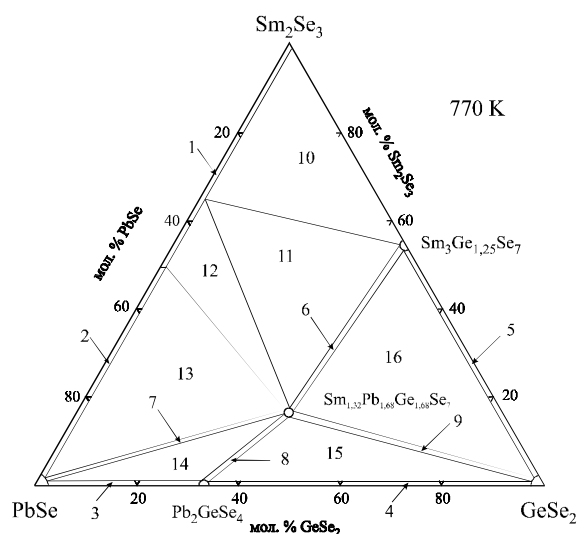


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи  $\text{Sm}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$  при температурі 770 К

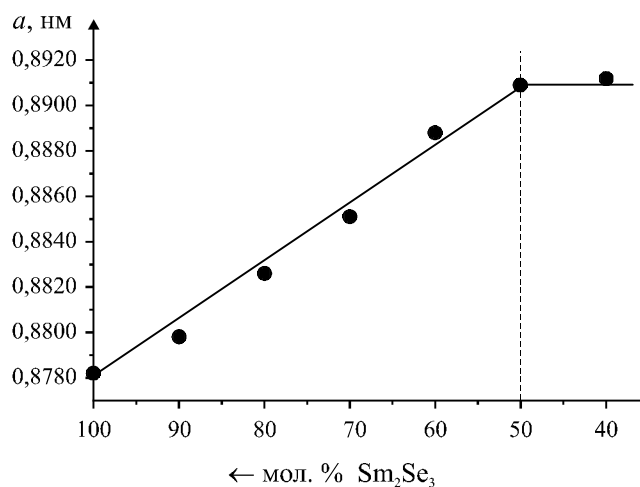


Рис. 2. Зміна параметра кубічної ґратки  $a$  в межах твердого розчину на основі  $\text{Sm}_2\text{Se}_3$

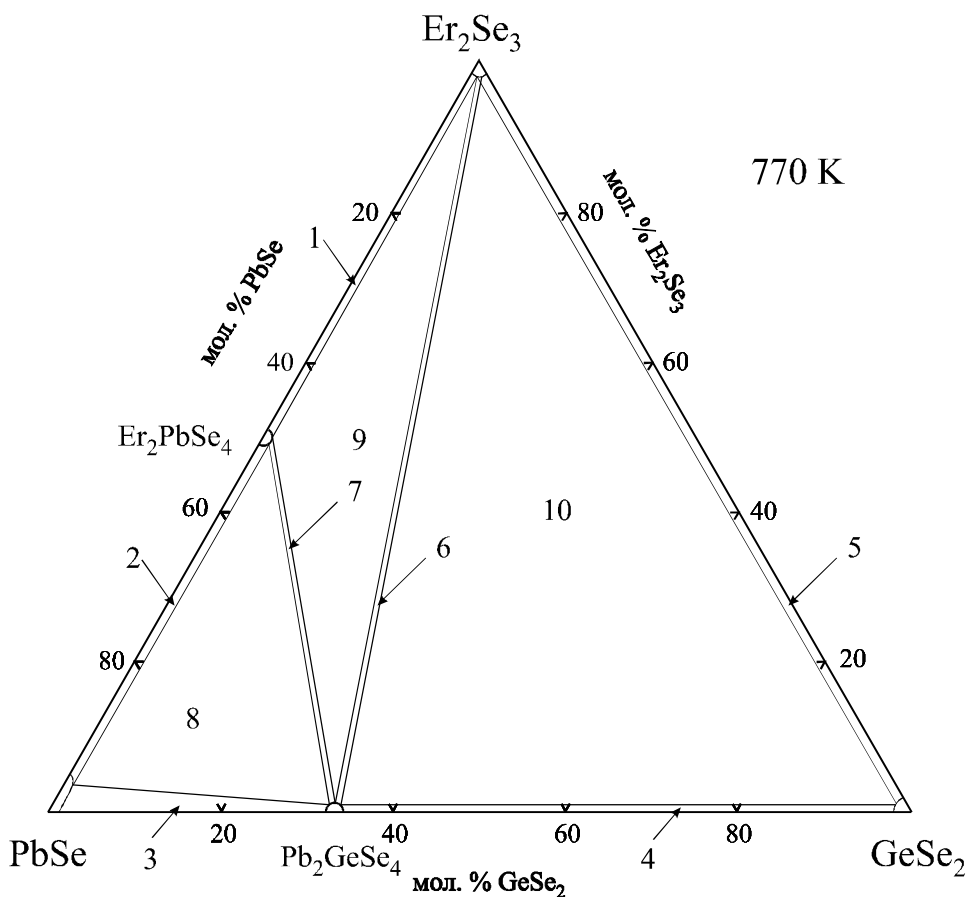
Система  $Er_2Se_3 - PbSe - GeSe_2$ . В ербийвмісній системі при температурі відпалу сплавів існує п'ять однофазних, сім двофазних та три трифазних поля (табл. 2).

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 рентгенівського 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<br>$c = 0,66222(5)$ нм |
| Об'єм комірки                  | $0,6271(1)$ нм <sup>3</sup>                |
| Обрахована густина             | $6,462(1)$ г/см <sup>3</sup>               |
| 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)                            |

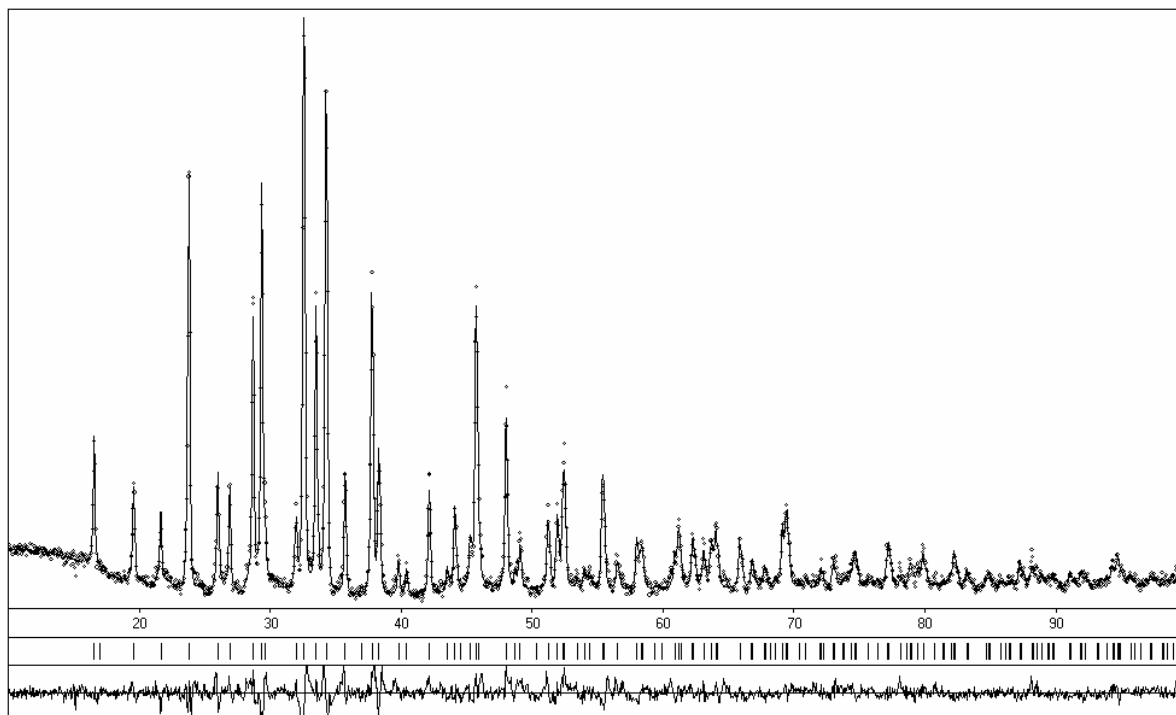
Аналіз індексів hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказав на можливу приналежність структури сполуки  $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$  до структурного типу  $\text{Y}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ . Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів 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 <sup>2</sup> |
|-------|-----------|------------|-----------|---------------------------------------|
| 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.

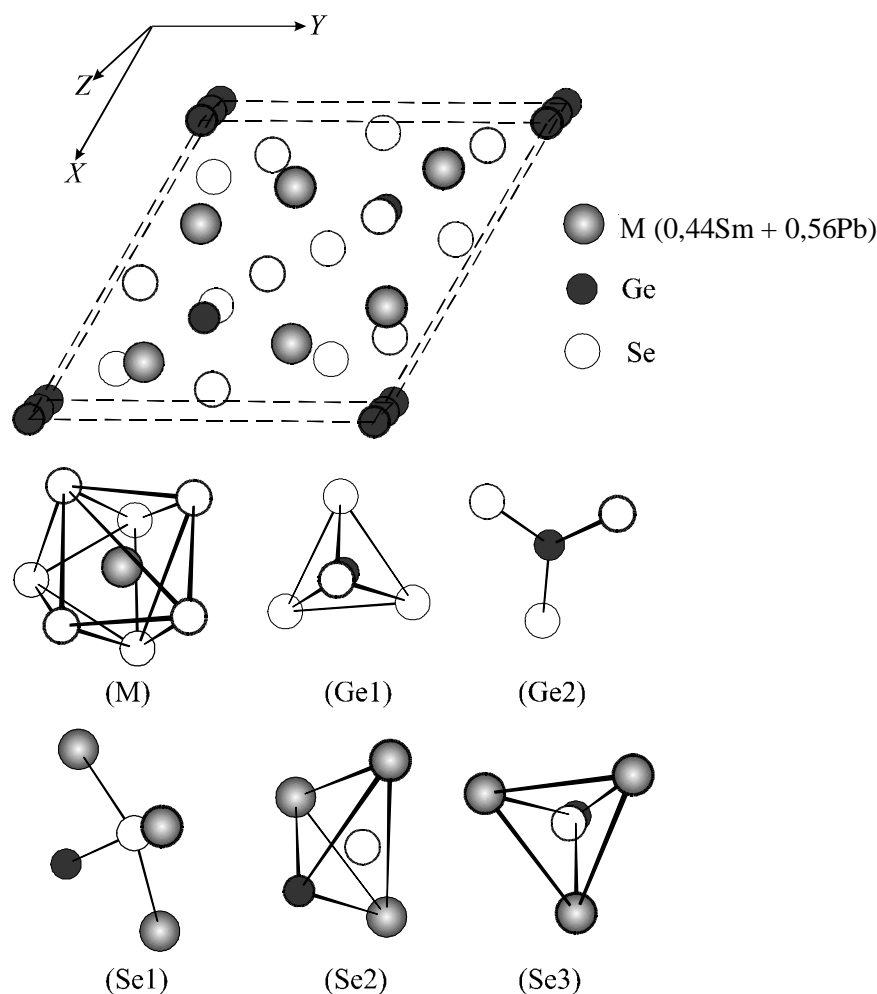
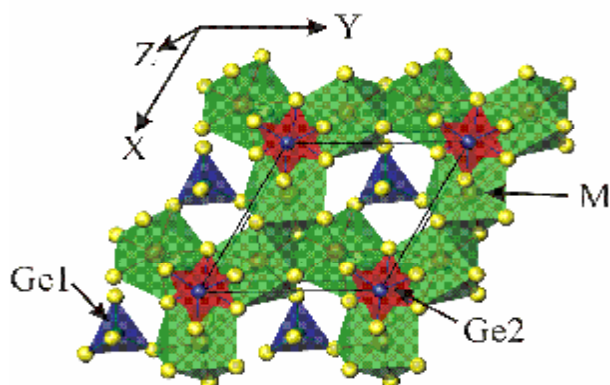


Рис. 5. Елементарна комірка тетравної сполуки  $\text{Sm}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$  та координаційні многогранники атомів



**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 12<sup>th</sup> 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.