

УДК 546:548.3:539.26: 546.22.23.  
(546.65+546.682)

**М. Р. Гуч** – аспірант кафедри загальної та неорганічної хімії 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

## Ізотермічні перерізи систем $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$ ( $R=La, Pr, Y, Er$ ) при 870 К

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

Взаємодія між компонентами в системах  $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  ( $R=La, Pr, Y, Er$ ) при 870 К досліджена методами рентгенівської порошкової дифрактометрії. В системі  $La_2S_3-In_2S_3$  встановлена кристалічна структура нової тернарної сполуки  $La_3In_{1,67}S_7$  (структурний тип  $Ce_3Al_{1,67}S_7$ , просторова група  $P6_3$ ). У системах  $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  ( $R=La$  і  $Pr$ ) підтверджено існування тетрарних сполук  $R_2CuInS_5$  (структурний тип  $La_2CuInS_5$ , просторова група  $Pnma$ ). У системах  $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  ( $R=Y, Er$ ) виявлено існування тетрарних сполук  $Y_4Cu_2In_4S_{13}$  (структура невідома).

**Ключові слова:** халькогеніди, сполуки РЗМ, сполуки Cu, сполуки In, сполуки S, ізотермічний перетин, кристалічна структура.

**Huch M. R., Gulay L. D., Olekseyuk I. D. Isothermal Sections of the  $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  ( $R=La, Pr, Y, Er$ ) Systems at 870 K.** Interactions of the components in the  $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  ( $R=La, Pr, Y, Er$ ) systems at 870 K were investigated using X-ray powder diffraction. The crystal structure of new ternary  $La_3In_{1,67}S_7$  compound ( $Ce_3Al_{1,67}S_7$  structure type, space group  $P6_3$ ) in the  $La_2S_3-In_2S_3$  system was investigated. The formation of the  $R_2CuInS_5$  ( $La_2CuInS_5$  structure type, space group  $Pnma$ ) in the  $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  ( $R=La$  and  $Pr$ ) was confirmed. The formation of new quaternary  $\sim Y_4Cu_2In_4S_{13}$  (unknown structure) compounds in the  $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  ( $R=Y$  and  $Er$ ) was established.

**Key words:** chalcogenides; rare earth compounds, Cu compounds, In compounds, S compounds, isothermal section, crystal structure.

Халькогенідні системи інтенсивно вивчаються в останні роки з метою пошуку нових матеріалів для інфрачервоної та нелінійної оптики. Вивчення фазових рівноваг у складних системах та дослідження кристалічних структур халькогенідів є важливим кроком у пошуку нових матеріалів.

Кристалічна структура сполук  $RCuS_2$  (структурний тип  $LaCuS_2$ , просторова група  $P2_1/c$ ) систем  $R_2S_3-Cu_2S$  ( $R=La$  і  $Pr$ ) вивчена в роботі [1]. Кристалічна структура сполук  $RCuS_2$  ( $R=Y, Er$ ) систем  $R_2S_3-Cu_2S$  ( $R=Y, Er$ ) (структурний тип  $YCuS_2$ , просторова група  $P2_12_12_1$ ) встановлена в роботах [2; 3]. У роботі [3] також досліджено тверді розчини  $Y_{(2+x)/3}Cu_{2-x}S_2$  ( $0 \leq x \leq 0,52$ ),  $Er_{(2+x)/3}Cu_{2-x}S_2$  ( $0 \leq x \leq 0,58$ ) із структурою  $Er_{2/3}Cu_2S_2$  (просторова група  $P\bar{3}$ ) при температурі 870 К. Існування сполуки  $ErCu_5S_4$  (гексагональна сингонія) встановлено в роботі [4].

Утворення сполук  $R_3InS_6$  (структурний тип  $La_3InS_6$ , просторова група  $P2_12_12$ ),  $RInS_3$  (ромбічна сингонія) і  $RIn_3S_6$  (ромбічна сингонія) в системах  $R_2S_3-In_2S_3$  ( $R=La, Pr, Y$  і  $Er$ ) встановлено в роботах [5; 6].

Сполуки  $CuInS_2$  (структурний тип  $FeCuS_2$ , просторова група  $I\bar{4}2d$ ) [7] і  $CuIn_5S_8$  (структурний тип  $MgAl_2O_4$ , просторова група  $Fd\bar{3}m$ ) [8] існують у системі  $Cu_2S-In_2S_3$ .

Кристалічна структура сполук  $R_2CuInS_5$  ( $R=La$  і  $Pr$ ) (структурний тип  $La_2CuInS_5$ , просторова група  $Pnma$ ) систем  $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  ( $R=La, Pr$ ) вивчена в роботі [9].

Наша робота є частиною систематичного дослідження халькогенідів РЗМ. У ній подані ізотермічні перерізи систем  $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  ( $R=La, Pr, Y, Er$ ) при 870 К і кристалічна структура нової тернарної сполуки  $La_3In_{1,67}S_7$ .

### Експериментальна частина

Для дослідження фазових рівноваг у системах  $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  ( $R=La, Pr, Y, Er$ ) синтезовано 77, 64, 77 та 64 зразків відповідно. Зразки виготовлялися сплавленням розрахованих і зважених елемен-

тів (чистотою більше ніж 99,9 вагових %) у вакуумованих кварцових ампулах. Синтез проводився в печі шахтного типу. Ампули нагрівали до максимальної температури 1420 К зі швидкістю 30 К/год. При максимальній температурі зразки витримувалися 4 год. Гомогенізаційний відпал проводився при температурі 870 К протягом 240 год. Після відпалу ампули зі зразками загартовувались у холодній воді.

Дифрактограми зразків для проведення фазового аналізу отримані з допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-4-13 (CuK $\alpha$ -випромінювання, 10°≤2θ≤80°, крок зйомки 0,05°, час відліку в точці – 1 с). Дифрактограму зразка La<sub>3</sub>In<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub> для обрахунку кристалічної структури сполуки отримано з допомогою порошкового дифрактометра ДРОН-4-13 (CuK $\alpha$ -випромінювання, 10°≤2θ≤100°, крок зйомки 0,05°, час відліку в точці – 20 с). Визначення кристалічних структур сполук проводилося з використанням програми DBWS-9411 [10].

**Результати дослідження та їх обговорення**  
**Квазіподвійні системи**

У системі R<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Cu<sub>2</sub>S (R=La, Pr) підтверджено існування сполук RCuS<sub>2</sub>. Система Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Cu<sub>2</sub>S має сполуку YCuS<sub>2</sub> та твердий розчин Y<sub>0,84</sub>Cu<sub>1,48</sub>S<sub>2</sub>–Y<sub>2/3</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, а в системі Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Cu<sub>2</sub>S існують сполуки ErCuS<sub>2</sub>, ErCu<sub>5</sub>S<sub>4</sub> та твердий розчин Er<sub>0,86</sub>Cu<sub>1,42</sub>S<sub>2</sub>–Er<sub>2/3</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

У системі La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> виявлено утворення сполук La<sub>3</sub>In<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub>, La<sub>4</sub>In<sub>4,67</sub>S<sub>13</sub> та підтверджено існування сполуки La<sub>3</sub>InS<sub>6</sub>. Відповідно до результатів фазового аналізу, зразок із La<sub>3</sub>In<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub> додатково містив на дифрактограмі піки, що відповідають сполуці La<sub>4</sub>In<sub>4,67</sub>S<sub>13</sub>. Дифрактограма сполуки La<sub>3</sub>In<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub> проіндексована в гексагональній сингонії з параметрами комірки, які подані в табл. 1.

Таблиця 1

**Кристалографічні характеристики та деталі структурних досліджень сполуки La<sub>3</sub>In<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub>**

Сполука	La <sub>3</sub> In <sub>1,67</sub> S <sub>7</sub>
Формульна маса	832,94
Просторова група	P63 (№ 173)
a (нм)	1,02142(4)
c (нм)	<sup>0</sup> ,62761(2)
Об'єм (нм <sup>3</sup> )	<sup>0</sup> ,56706(6)
Число формульних одиниць	2
Число атомів у комірці	23,33
Розрахована густина (г/см <sup>3</sup> )	48742
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Число атомних положень	6
Визначення та уточнення структури	DBWS-9411
R <sub>I</sub>	<sup>0,0</sup> 703
R <sub>P</sub>	<sup>0</sup> 0490*
Вісь та параметри текстури	[0 0 1] 0,13(1)

\* Присутність La<sub>4</sub>In<sub>4,67</sub>S<sub>13</sub> враховувалася при обрахунку.

Склад зразка, інтенсивність рефлексів і розраховані параметри комірки вказують на те, що дана сполука кристалізується в структурному типі Ce<sub>3</sub>Al<sub>1,67</sub>S<sub>7</sub> (просторова група P6<sub>3</sub>) [11]. Координати атомів та температурні фактори подано в табл. 2. Одна позиція для атомів In (In1) зайнята частково. Значення фактору заповнення для дефектної позиції атомів (In1) було зафіксовано при обрахунку з метою збереження електронейтральності формули.

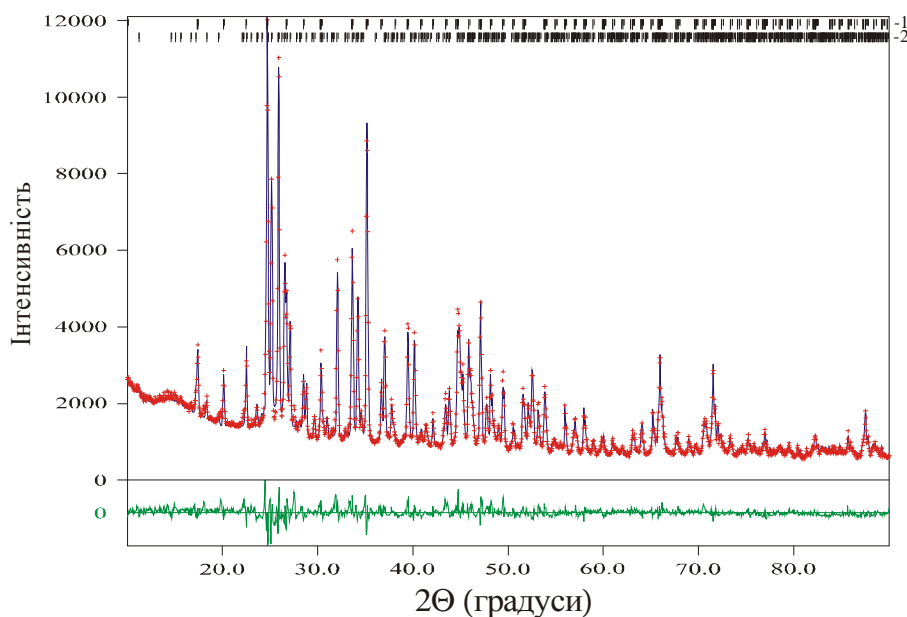
Таблиця 2

Координати атомів та температурні фактори сполуки  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ 

Атом	ПСТ	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Зайнятість	$B_{\text{iso}} \cdot 10^2$ (нм <sup>2</sup> )
La	6c	0,2289(5)	0,3767(6)	0,758(2)	1	0,62(9)
In1	2a	0	0	0,951(4)	0,67	0,62(9)
In2	2b	1/3	2/3	0,333*	1	0,62(9)
S1	2b	1/3	2/3	0,967(7)	1	0,62(9)
S2	6c	0,420(3)	0,907(2)	0,494(4)	1	0,62(9)
S3	6c	0,911(2)	0,155(2)	0,704(4)	1	0,62(9)

\* Зафіксовано.

Експериментальна і обрахована дифрактограми та різниця між ними для сполуки  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  (1 –  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ , 2 –  $\text{La}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$ ; масове співвідношення  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ :  $\text{La}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$  дорівнює 71:29) подані на рис. 1.



**Рис. 1.** Експериментальна, обрахована та різниця дифрактограми для сполуки  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  (1 –  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ , 2 –  $\text{La}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$ ; масове співвідношення  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ :  $\text{La}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$  дорівнює 71:29)

Міжатомні відстані ( $d$ , нм) і координаційні числа (к. ч.) для атомів у структурі сполуки  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  подані в табл. 3. Усі міжатомні відстані добре узгоджуються з сумою радіусів відповідних іонів [12].

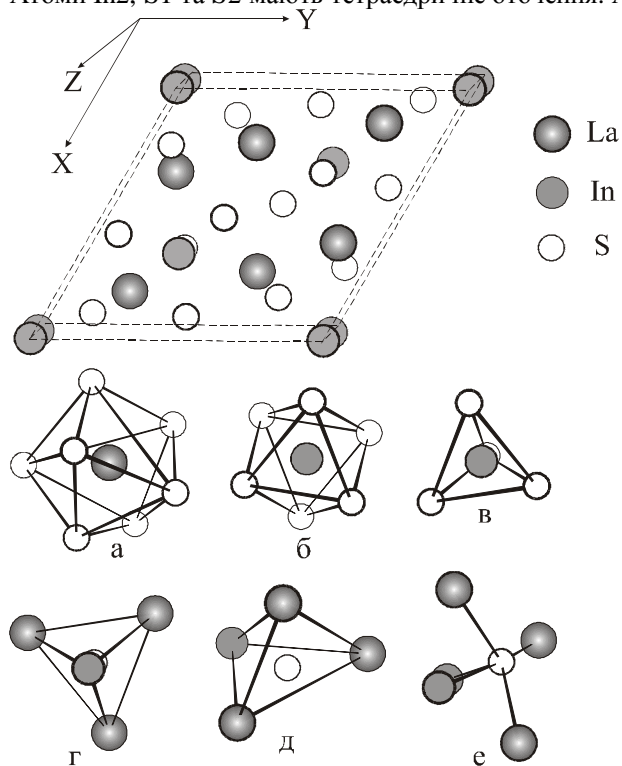
Таблиця 3

Міжатомні відстані та координаційні числа для атомів у структурі сполуки  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$ 

Атоми		$d$ , нм	к. ч.
1	2	3	4
La	-1S3	0,290(2)	7
	-1S <sub>1</sub>	0,291(2)	
	-1S <sub>2</sub>	0,292(3)	
	-1S2	0,292(3)	
	-1S3	0,304(3)	
	-1S <sub>3</sub>	0,304(2)	

	-1S2	0,309(3)	
<i>Закінчення таблиці 3</i>			
1	2	3	4
In1	-3S3	0,268(3)	6
	-3S3	0,270(3)	
In2	-1S1	0,229	4
	-3S <sub>2</sub>	0,237	
S1	-1In2	0,229	4
	-3La	0,291(2)	
S2	-1In2	0,237	4
	-1La	0,292(3)	
	-1La	0,309(3)	
S3	-1In1	0,268(3)	5
	-1In1	0,270(3)	
	-1La	0,290(2)	
	-1La	0,304(3)	
	-1La	0,304(2)	

Елементарна комірка і координаційні многогранники для атомів La (а), In1 (б), In2 (в), S1 (г), S2 (д), S3 (е) у структурі сполуки  $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$  зображені на рис. 2. Атоми La розміщені в деформованій тригональній призмі з одним додатковим атомом. Октаедричне оточення характерне для атомів In1. Атоми In2, S1 та S2 мають тетраедричне оточення. Атом S3 перебуває в оточенні п'яти сусідів.



**Рис. 2.** Елементарна комірка і координаційні поліедри для атомів La (а), In1 (б), In2 (в), S1 (г), S2 (д), S3 (е) у структурі

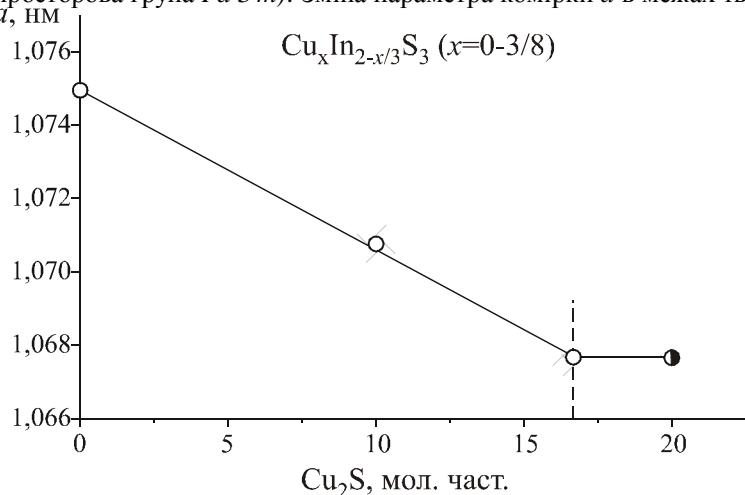
Кристалічна структура сполуки  $\text{La}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$  буде предметом окремої публікації.

У системі  $\text{Pr}_2\text{S}_3\text{-In}_2\text{S}_3$  виявлено утворення сполуки  $\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$ . та підтверджено існування сполуки  $\text{Pr}_3\text{InS}_6$ . Кристалічна структура сполуки  $\text{Pr}_4\text{In}_{4,67}\text{S}_{13}$  буде предметом окремої публікації.

У системі  $Y_2S_3$ – $In_2S_3$  встановлено існування сполуки  $Y_3In_5S_{12}$ . Її кристалічна структура буде предметом подальших досліджень.

У системі  $Er_2S_3$ – $In_2S_3$  тернарних сполук не виявлено.

У системі підтверджено існування сполуки  $CuInS_2$ . Встановлено утворення твердого розчину на основі  $b$ - $In_2S_3$ , склад якого відповідає формулі  $Cu_xIn_{2-x/3}S_3$  ( $x=0-3/8$ ) (структурний тип  $MgAl_2O_4$ , просторова група  $Fd\bar{3}m$ ). Зміна параметра комірки  $a$  в межах твердого розчину показана на рис. 3.

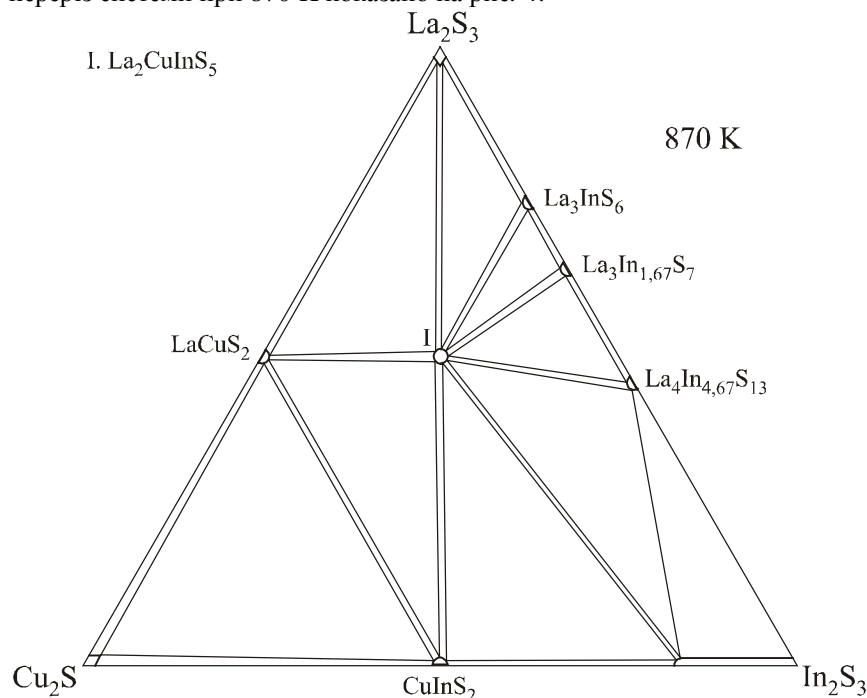


**Рис. 3.** Зміна параметра комірки  $a$  в твердому розчині  $Cu_xIn_{2-x/3}S_3$  ( $x=0-3/8$ )

Зменшення параметра комірки  $a$  зі збільшенням вмісту  $Cu$  в твердому розчині добре узгоджується з іонними радіусами  $Cu$  та  $In$  [12]. Відома з літератури сполука  $CuIn_5S_8$ , яка кристалізується в структурному типі  $MgAl_2O_4$  (просторова група  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 1,0688$  нм) [8], відповідає кінцевому складу ( $x = 3/8$ ) дослідженого в цій роботі твердого розчину  $Cu_xIn_{2-x/3}S_3$  ( $x = 0-3/8$ ).

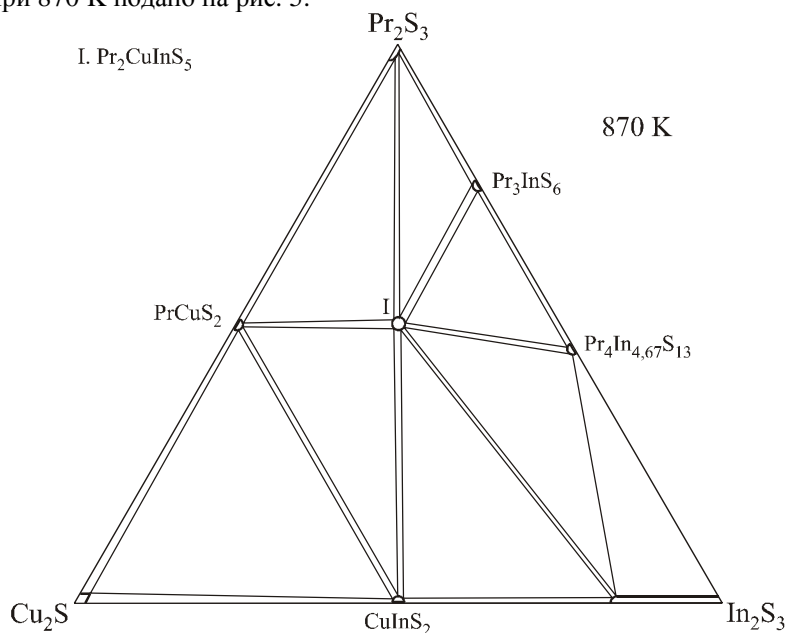
#### Квазіпотрійні системи

У системі  $La_2S_3$ – $Cu_2S$ – $In_2S_3$  підтверджено існування тетрарної сполуки  $La_2CuInS_5$ . Ізотермічний переріз системи при 870 К показано на рис. 4.



**Рис. 4.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $La_2S_3$ – $Cu_2S$ – $In_2S_3$  при 870 К

У системі  $\text{Pr}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$  виявлено існування тетравної сполуки  $\text{Pr}_2\text{CuInS}_5$ . Ізотермічний переріз системи при 870 К подано на рис. 5.

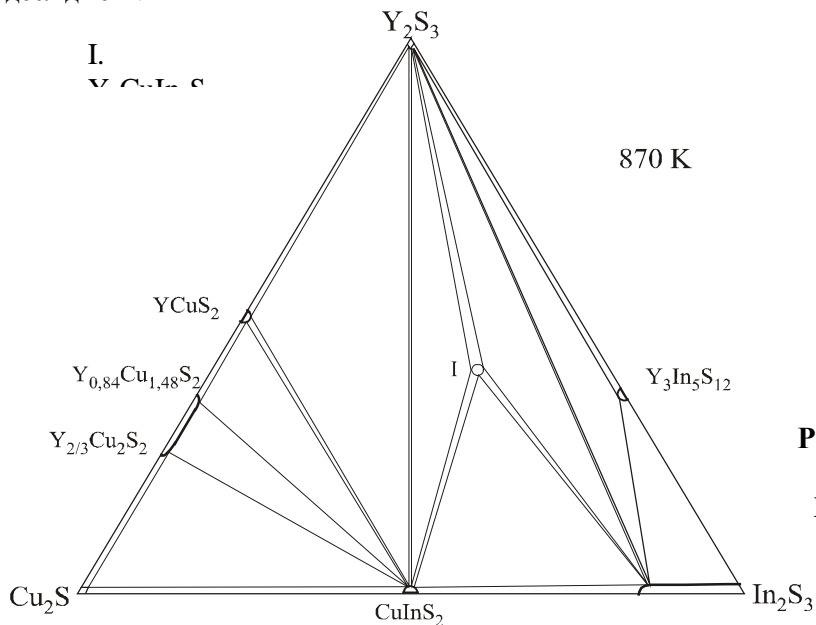


**Рис. 5.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{Pr}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$  при 870 К

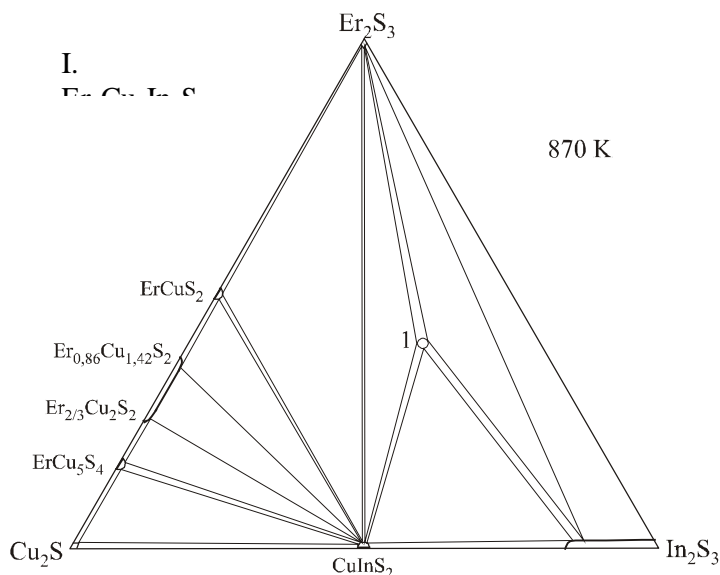
У системі  $\text{Y}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$  виявлено існування тетравної сполуки складу  $\text{Y}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$ , кристалічну структуру якої встановити не вдалося. Ізотермічний переріз системи при 870 К наведено на рис. 6.

У системі  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$  виявлено існування тетравної сполуки складу  $\text{Er}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$ , кристалічну структуру якої встановити не вдалося. Ізотермічний переріз системи при 870 К показано на рис. 7.

Дифрактограми сполук  $\text{Y}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$  і  $\text{Er}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$  подібні між собою, що вказує на їхню ізоструктурність. Кристалічні структури сполук  $\text{Y}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$  і  $\text{Er}_4\text{Cu}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$  будуть предметом подальших досліджень.



**Рис. 6.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{Y}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S--In}_2\text{S}_3$  при 870 К



**Рис. 7.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $Er_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  при 870 К

### Висновки

1. Вивчена взаємодія між компонентами в системах  $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  ( $R=La, Pr, Y, Er$ ) при 870 К.
2. Досліджена кристалічна структура нової тернарної сполуки  $La_3In_{1,67}S_7$  (структурний тип  $Ce_3Al_{1,67}S_7$ , просторова група  $P6_3$ ).
3. У системах  $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  ( $R=La$  і  $Pr$ ) підтверджено існування тетрарних сполук  $R_2CuInS_5$  (структурний тип  $La_2CuInS_5$ , просторова група  $Pnma$ ).
4. У системах  $R_2S_3-Cu_2S-In_2S_3$  ( $R=Y$  і  $Er$ ) виявлено існування нових тетрарних сполук  $\sim Y_4Cu_2In_4S_{13}$  (структура невідома).

### 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. Gulay L. D., Shemet V. Ya., Olekseyuk I. D. Crystal structures of the compounds  $YCuS_2$ ,  $Y_3CuSnS_7$  and  $YCuPbS_3$  // J. Alloys Comp.– 2005.– Vol. 388.– P. 59–64.
3. Gulay L. D., Shemet V. Ya., Olekseyuk I. D., Stepień-Damm J. et al. Investigation of the  $R_2S_3-Cu_2S-PbS$  ( $R=Y, Dy, Ho$  and  $Er$ ) systems // J. Alloys Comp.– 2007.– Vol. 431.– P. 77–84.
4. Рустамов П. Г., Алиев О. М., Гусейнов Г. Г., Алиджанов М. А., Агаев А. Б. Тройные соединения типа  $A_5^I B^III C_4^{VI}$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.– 1976.– Т. 12.– С. 1192–1195.
5. Carre D., Guittard M., Adolphe C. Structure Cristalline du Sulfure de Lanthane et d'Indium  $La_3InS_6$  // Acta Cryst.– 1978.– Vol. 34.– P. 3499–3501.
6. 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.
7. Abrahams S. C., Bernstein J. L. Piezoelectric nonlinear optic  $CuGaS_2$  and  $CuInS_2$  crystal structure: Sublattice distortion in A(I) B(III) C(VI)<sub>2</sub> and A(II) B(IV) C(V)<sub>2</sub> type chalcopyrites // J. of Chemical Physics.– 1973.– Vol. 59.– P. 5415–5420.
8. Dedryvere R., Olivier-Fourcade J., Jumas J. C., Denis S. and Perez Vicente C. Lithium insertion in copper, indium, tin thiospinels characterized by  $^{119}Sn$  Mössbauer spectroscopy and rietveld analysis // Chemistry of Materials.– 2000.– Vol. 12.– P. 1439.
9. Huch M. R., Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Pietrzako A. Crystal structures of the  $R_2CuInS_5$  ( $R=La, Ce, Pr, Nd$  and  $Sm$ ) compounds // J. Alloys Comp.– 2006.– Vol. 425.– P. 230–234.
10. Young R. A., Sakthivel A., Moss T. S., Paria-Santos C. O. in: Program DBWS-9411 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, 1995.
11. de Saint-Giniez D., Laruelle P., Flahaut J. Structure cristalline du sulfure double de cerium et d'aluminium  $Ce_6Al_{3,33}S_{14}$  // Sciences Chimiques Serie C.– 1968.– Vol. 267.– P. 1029–1032.
12. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst.– 1976.– Vol. A39.– P. 751–767.

Статтю подано до редколегії  
18.10.2007 р.