УДК 544.344.015.3: 549.31

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

Фазові рівноваги в системах $Y_2S(Se)_3$–$PbS(Se)$–$SiS(Se)_2$ при 770 K

Роботу виконано у ВНУ ім. Лесі Українки

Взаємодію між компонентами в системах Y_2X_3–PbX–SiX_2 (X – S, Se) при 770 K вивчено за результатами порошкової дифрактометрії. В системі Y_2S_3–PbS–SiS_2 установлено утворення тетрарної сполуки $Y_2PbSi_2S_8$ (структурний тип $La_2PbSi_2S_8$, просторова група $R\bar{3}c$, a = 0,88058(2) нм, c = 2,5868(1) нм, R_I = 0,0766, R_P = 0,1571). У системі Y_2Se_3–$PbSe$–$SiSe_2$ тетрарні сполуки не утворюються.

Ключові слова: халькогеніди, сполуки РЗМ, сполуки Pb, сполуки Si, кристалічна структура, рентгенівська порошкова дифрактометрія.

Марчук О. В., Руда И. П., Гулай Л. Д., Олексеюк И. Д. Фазовые равновесия в системах $Y_2S(Se)_3$–$PbS(Se)$–$SiS(Se)_2$ при 770 K. Взаимодействие между компонентами в системах Y_2S_3–PbS–SiS_2 (X – S, Se) при 770 K изучено за результатами порошковой дифрактометрии. В системе Y_2S_3–PbS–SiS_2 установлено образование тетрарного соединения $Y_2PbSi_2S_8$ (структурный тип $La_2PbSi_2S_8$, пространственная группа $R\bar{3}c$, a = 0,88058(2) нм, c = 2,5868(1) нм, R_I = 0,0766, R_P = 0,1571). В системе Y_2Se_3–$PbSe$–$SiSe_2$ тетрарные соединения не образуются.

Ключевые слова: халькогениды, соединения РЗМ, соединения Pb, соединения Si, кристаллическая структура, рентгеновская порошковая дифрактометрия.

Marchuk O. V., Ruda I. P., Gulay L. D., Olekseyuk I. D. Interaction of the Components in Quasi-Ternary $Y_2S(Se)_3$–$PbS(Se)$–$SiS(Se)_2$ Systems at 770 K. Interaction of the components in the Y_2X_3–PbX–SiX_2 (X – S, Se) systems at 770 K has been determined using X-ray powder diffraction. The formation of the $Y_2PbSi_2S_8$ compound ($La_2PbSi_2S_8$ structure type, space group $R\bar{3}c$, a = 0,88058(2) nm, c = 2,5868(1) nm, R_I = 0,0766, R_P = 0,1571) in the Y_2S_3–PbS–SiS_2 system has been established. No quaternary compounds exist in the Y_2Se_3–$PbSe$–$SiSe_2$ system.

Key words: chalcogenides, rare earth compounds, Pb compounds, Si compounds, crystal structure, X-ray powder diffraction.

Постановка наукової проблеми та її значення. В останні роки халькогенідні системи інтенсивно вивчаються з метою пошуку нових матеріалів для інфрачервоної та нелінійної оптики. Вивчення фазових рівноваг і кристалічної структури сполук у квазіпотрійних системах Y_2S_3–PbS–SiS_2 та Y_2Se_3–$PbSe$–$SiSe_2$ дасть можливість з'ясувати природу хімічної взаємодії компонентів у системах аналогічного типу й умови утворення та існування нових фаз, що буде цінною інформацією для пошуку нових перспективних матеріалів.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. У літературі існують відомості про утворення в обмежуючих системах потрійних сполук. У системі Y_2S_3–PbS утворюється сполука складу Y_2PbS_4. Згідно з [1], ця сполука кристалізується у структурному типі Er_2PbS_4 (ПГ $Cmc2_1$; a = 0,79015 нм, b = 2,8590 нм, c = 1,20066 нм). У селенвмісній системі Y_2Se_3–$PbSe$ утворюється сполука складу $Y_6Pb_2Se_{11}$ [1; 2], яка кристалізується у власному структурному типі (ПГ $Cmcm$; a = 0,40620 нм, b = 1,3467 нм, c = 3,7624 нм). У системі Y_2S_3–SiS_2 згідно з [3] і [4], утворюється сполука складу $Y_3Si_{1,25}S_7$, яка кристалізується в гексагональній сингонії (структурний тип $Dy_3Ge_{1,25}S_7$, просторова група $P6_3$, a = 0,97449 нм, c = 0,56985 нм). У селенвмісній системі Y_2Se_3–$SiSe_2$ сполуки не утворюються. У системах $PbS(Se)$–$SiS(Se)_2$ утворюються сполуки Pb_2SiS_4 та Pb_2SiSe_4 відповідно. Pb_2SiS_4 кристалізується у моноклінній ґратці (ПГ $P2_1/c$, a = 0,650 нм, b = 0,665 нм, c = 1,768 нм, β = 111,5 [5];

© Марчук О. В., Руда І. П., Гулай Л. Д., Олексеюк І. Д., 2008

a = 0,6472 нм, b = 0,6634 нм, c = 1,6832 нм, β = 108,80 [6]). Pb_2SiSe_4 також кристалізується у моноклінній ґратці (ПГ $P2_1/c$, a = 0,8567 нм, b = 0,7074 нм, c = 1,3616 нм, β = 111,5 [6]).

Результати дослідження ізотермічних перерізів систем Y_2S_3–PbS–SiS_2 та Y_2Se_3–PbSe–$SiSe_2$ є предметом нашого дослідження. Ця робота є частиною систематичного дослідження взаємодії халькогенідів рідкісноземельних металів і плюмбуму [7–10].

Матеріали і методи. Для дослідження фазових рівноваг у системах Y_2S_3–PbS–SiS_2 та Y_2Se_3–PbSe–$SiSe_2$ було синтезовано 32 і 33 сплави відповідно. Зразки отримані розтопленням високочистих елементів (чистота інгредієнтів становила більше 99,9 ат. %) у вакуумованих кварцових ампулах. Синтез сплавів здійснювався в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами у кварцових вакуумованих ампулах. Сплави нагрівали до температури 1370 К, при максимальній температурі синтезу їх витримували протягом 4 год. Після цього вони були повільно охолоджені (10 К/год) до температури відпалу (770 К), який тривав 500 год. Після відпалу сплави загартовували у холодній воді.

Рентгенофазовий аналіз проводили за дифрактограмами, які були зняті в межах 2Θ = 10 – 80° (крок 0,05°, експозиція 1 с у кожній точці). Обробку даних та визначення кристалічної структури здійснювали за допомогою пакету програм CSD [11].

Виклад основного матеріалу й обгрунтування отриманих результатів дослідження. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Y_2S_3–PbS–SiS_2 (рис. 1) та Y_2Se_3–PbSe–$SiSe_2$ зображено на рис. 1 та 2.

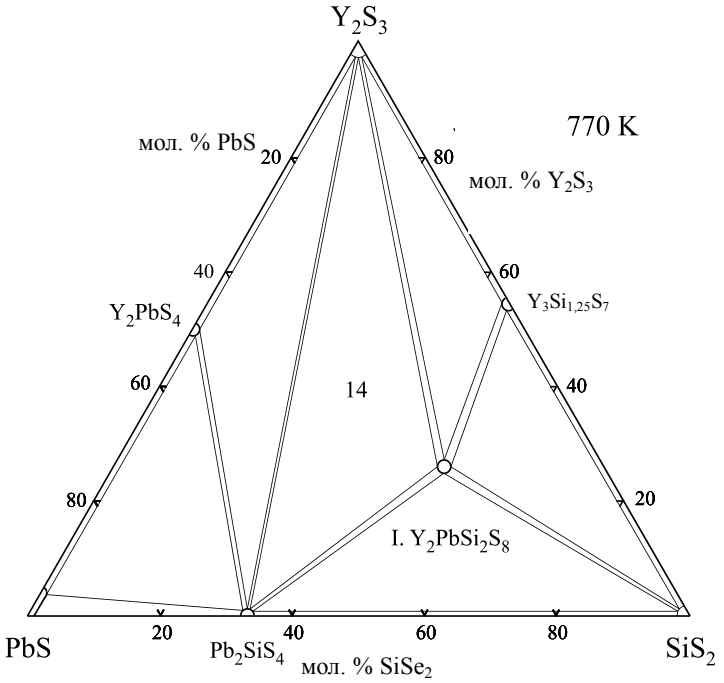

Рис. 1. *Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y_2S_3–PbS–SiS_2*

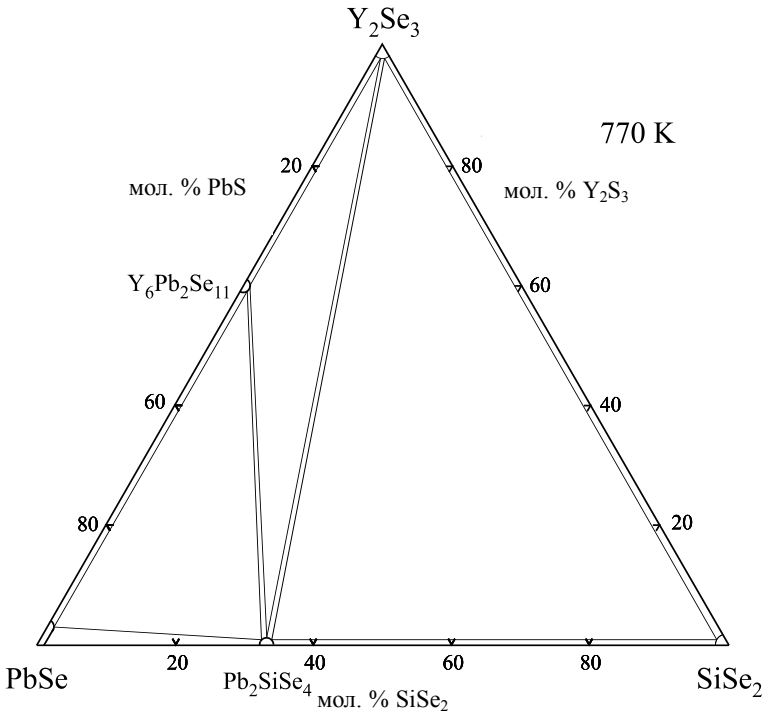

Рис. 2. *Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y_2Se_3–PbSe–$SiSe_2$*

У сульфурвмісній системі нами підтверджено існування сполук: Y_2PbS_4 (прост. група $Cmc2_1$), Pb_2SiS_4 (прост. група $P2_1/c$) і $Y_3Si_{1,25}S_7$ (прост. група $P6_3$), при температурі 770 К встановлено існування тетрарної сполуки $Y_2PbSi_2S_8$ (структурний тип $La_2PbSi_2S_8$, просторова група $R\bar{3}c$, a = 0,88058(2) нм, c = 2,5868(1) нм, R_I = 0,0766, R_P = 0,1571).

У селенвмісній системі нами підтверджено існування сполук: Pb_2SiSe_4 (прост. група $P2_1/c$) та $Y_6Pb_2Se_{11}$ (прост. група $Cmcm$).

Висновки. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Y_2X_3–PbX–SiX_2 (X – S, Se). Підтверджено існування відомих з літератури тернарних сполук. Встановлено існування нової тетрарної сполуки $Y_2PbSi_2S_8$ (прост. група $R\bar{3}c$).

Література

1. Шемет В. Я. Фазові рівноваги та кристалічні структури сполук у системах Y_2X_3–Cu_2X–Pb(Sn)X (X = S, Se, Te) і Y_2X_3–Cu_2X–SnX_2 (X = S, Se): Автореф. дис. ... канд. хім. наук.– Л., 2006.– 21 с.
2. Gulay L. D., Shemet V. Ya., Stępień-Damm J, Pietraszko A. and Olekseyuk I. D. Crystal structure of the $R_6Pb_2Se_{11}$ (R = Y, Dy and Ho) compounds // Journal of Alloys and Compounds.– 2005.– Vol. 403, № 1–2.– P. 206–210.
3. 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. 246.
4. Личманюк О. С., Гулай Л. Д., Олексеюк І. Д. Дослідження систем Y_2S_3–Cu_2S–SiS_2 та Y_2Se_3–Cu_2Se–$SiSe_2$ при 870 К // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. "Хімічні науки".– 2006.– № 4.– С. 118–124.
5. Hagenmuller P., Párez G. L'orthothiosilicate de plomb Pb_2SiS_4 // C. r. Acad. sci.– 1965.– Vol. 260.– № 1.– P. 167–169.
6. Iglesias J. E., Steinfink H. Thernary Chalcogenide compounds AB_2X_4: The crystal structures of $SiPb_2S_4$ and $SiPb_2Se_4$ // J. Solid State Chem.– 1973.– Vol. 6.– № 1.– P. 93–98.
7. Марчук О. В., Гулай Л. Д., Олексеюк І. Д. Фазові рівноваги в системі $PrCuS_2$–PbS–Pr_2S_3 // Наук. вісн. Волин. держ ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. "Хімічні науки".– 2006.– № 4.− С. 96–101.
8. Руда І. П., Марчук О. В., Гулай Л. Д., Олексеюк І. Д. Кристалічна структура сполук $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (R = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy і Ho) // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. "Хімічні науки".– 2007.– № 13.– С. 7–12.

9. Marchuk O. V., Daszkiewicz M., Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Pietraszko A. Investigation of the R_2Te_3–M_2Te–PbTe (R = Tb, Dy; M = Cu, Ag) systems at 770 K // J. Alloys and compounds.– 2008.– Vol. 455.– P. 186–190.
10. Gulay L. D., Ruda I. P., Marchuk O. V., Olekseyk I. D. Crystal structures of the $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er and Tm) compounds // J. Alloys and compounds.– 2008.– Vol. 457.– P. 204–208.
11. Akselrud L. G., Grin Yu. N., Zavalij P. Yu., Pecharsky V. K., Fundamennsky V. S. CSD-Universal program package for single crystal or powder structure data treatment // Collected Abstracts 12th European Crystallographic Meeting. Moscow, 20–29 August, 1989.– M.: Nauka, 1989.– Vol. 3.– P. 155.

Статтю подано до редколегії
30.09.2008 р.