

УДК 544.344:544.013:546.659:  
546.665:549.252:549.251:546.22

**О. В. Марчук** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної 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

### Фазові рівноваги в системах $\text{La}_2\text{X}_3\text{-PbX-SiX}_2$ (X–S, Se) за температури 770 К

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

За результатами рентгенофазового аналізу досліджено фізико-хімічну взаємодію компонентів у квазіпотрійних системах  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-PbS-SiS}_2$  і  $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-PbSe-SiSe}_2$ . Побудовано ізотермічні перерізи досліджуваних систем за температури 770 К.

**Ключові слова:** рідкісноземельні метали, рентгенофазовий аналіз, ізотермічний переріз.

**Марчук О. В., Гулай Л. Д. Фазовые равновесия в системах  $\text{La}_2\text{X}_3\text{-PbX-SiX}_2$  (X–S, Se) при температуре 770 К.** На основании результатов рентгенофазового анализа исследовано физико-химическое взаимодействие компонентов в квазитройных системах  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-PbS-SiS}_2$  и  $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-PbSe-SiSe}_2$ . Построены изотермические сечения исследуемых систем при температуре 770 К.

**Ключевые слова:** редкоземельные металлы, рентгенофазовый анализ, изотермическое сечение.

**Marchuk O. V., Gulay L. D. Phase Equilibria in the  $\text{La}_2\text{X}_3\text{-PbX-SiX}_2$  (X–S, Se) Systems at 770 K.** Interaction of the components in the  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-PbS-SiS}_2$  and  $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-PbSe-SiSe}_2$  systems have been investigated using X-ray phase analysis. Isothermal sections of the investigated systems have been constructed at 770 K.

**Key words:** rare-earth, X-ray phase analysis, isothermal section.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Одним із пріоритетних завдань неорганічного матеріалознавства є одержання нових речовин із широким спектром властивостей. Серед великого різноманіття матеріалів особливий інтерес становлять складні халькогеніди, для яких характерна доступна технологічність, відтворюваність результатів та анізотропія властивостей [10]. У сучасних наукових дослідженнях особливу увагу приділяють халькогенідам рідкісноземельних елементів. Вивчення кристалічних структур РЗМ-вмісних тернарних і тетрарних сполук та фазових рівноваг за їхньої участі дозволяє використовувати їх у подальших дослідженнях, при розробці та прогнозуванні сфер їхнього практичного застосування. Наша робота є одним із етапів систематичного вивчення взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах  $\text{Ln}_2\text{X}_3\text{-PbX-D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  (Ln–РЗМ;  $\text{D}^{\text{IV}}$ –Si, Ge, Sn; X–S, Se) [4], [1], [2] та 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, використовують як довідковий матеріал у галузі напівпровідникового матеріалознавства та для розширення баз кристалографічних даних і пошуку нових матеріалів. Саме цього аспекту досліджень стосуються роботи [14], [8] тощо. Компонентами досліджуваних систем є квазібінарні сполуки, кристалічна структура яких є детально вивченою (табл. 1).

Таблиця 1

#### Кристалографічні характеристики сполук $\text{La}_2\text{X}_3$ , $\text{PbX}$ та $\text{SiX}_2$ (X–S, Se)

Сполука	Просторова група	Періоди комірки, нм			Лі-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{La}_2\text{S}_3$	<i>Pnma</i>	0,766	0,422	1,950	[23]
$\text{La}_2\text{Se}_3$	$\bar{1}4\ 3d$	0,90521	–	–	[11]

PbS	$Fm\bar{3}m$	0,59297	–	–	[24]
PbS	$Fm\bar{3}m$	0,5996	–	–	[5]
PbS	$Fm\bar{3}m$	0,3289	–	–	[12]
PbSe	$Fm\bar{3}m$	0,6124	–	–	[21]
PbSe	$Fm\bar{3}m$	0,6128(1)	–	–	[6]
PbSe	$Fm\bar{3}m$	0,6133	–	–	[17]
PbSe	$Fm\bar{3}m$	0,6128	–	–	[16]
PbSe	$Fm\bar{3}m$	0,6122	–	–	[22]
SiS <sub>2</sub>	$I\bar{4}2d$	0,5420(4)	0,5420(4)	0,8718(4)	[20]
SiS <sub>2</sub>	$Ibam$	0,9545(3)	0,5564(2)	0,5552(2)	[19]
SiSe <sub>2</sub>	$Ibam$	0,9669(3)	0,5998(2)	0,5851(2)	[19]

Метою роботи є встановлення фазових рівноваг у квазіпотрійних системах La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–PbS–SiS<sub>2</sub> і La<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–PbSe–SiSe<sub>2</sub> за температури 770 К для пошуку нових тетрарних халькогенідних матеріалів.

**Матеріали і методи.** Синтез сплавів квазіпотрійних систем La<sub>2</sub>S(Se)<sub>3</sub>–PbS(Se)–SiS(Se)<sub>2</sub> проводили з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. % в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-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 2Θ = 10–80° (CuK<sub>α</sub>-випромінювання, крок сканування – 0,05°, експозиція у кожній точці – 1 с). Обробку даних та визначення кристалічної структури здійснювали за допомогою пакету програм CSD [9].

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** В обмежувальних системах нами підтверджено існування шести потрійних сполук La<sub>2</sub>PbS(Se)<sub>4</sub> (пр. гр.  $I\bar{4}3d$ , [18]), Pb<sub>2</sub>SiS(Se)<sub>4</sub> (пр. гр.  $P2_1/c$ , [13]), La<sub>2</sub>SiS<sub>5</sub> (пр. гр.  $P12_1/c_1$ , [15]), La<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>Se<sub>17</sub> (пр. гр.  $p\bar{1}$ , [3]). Підтверджено також існування двох тетрарних сполук La<sub>2</sub>PbSi<sub>2</sub>S<sub>8</sub> та La<sub>2</sub>PbSi<sub>2</sub>Se<sub>8</sub> (пр. гр.  $R-3c$ ) [7].

Комплекс проведених досліджень дав змогу побудувати ізотермічні перерізи досліджуваних квазіпотрійних систем за температури 770 К.

**Система La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–PbS–SiS<sub>2</sub>.** У сульфурвмісній системі за температури відпалу сплавів встановлено існування семи однофазних, тринадцяти двофазних та шести трифазних полів (табл. 2).

Розчинність на основі вихідних компонентів квазіпотрійної системи (рис. 1) є незначною (≈ 1–2 мол. % відповідного компонента). Найбільша розчинність спостерігається на основі бінарної сполуки La<sub>2</sub>PbS<sub>4</sub>. Твердий розчин складу La<sub>2+2/3x</sub>Pb<sub>1-x</sub>S<sub>4</sub> (x = 0–0,86) локалізований уздовж квазібінарної системи La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–PbS (поле 2).

Таблиця 2

Фазові поля в системі La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – PbS – SiS<sub>2</sub> за температури 770 К

Поле	Фази
1	La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + La <sub>2,57</sub> Pb <sub>0,14</sub> S <sub>4</sub>
2	La <sub>2+2/3x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S <sub>4</sub> (x = 0 – 0,86)
3	PbS + La <sub>2</sub> PbS <sub>4</sub>
4	PbS + Pb <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>
5	SiS <sub>2</sub> + Pb <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub>
6	SiS <sub>2</sub> + La <sub>2</sub> SiS <sub>5</sub>
7	La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + La <sub>2</sub> SiS <sub>5</sub>
8	La <sub>2</sub> SiS <sub>5</sub> + La <sub>2+2/3x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S <sub>4</sub> (x = 0,39 – 0,86)
9	La <sub>2+2/3x</sub> Pb <sub>1-x</sub> S <sub>4</sub> (x = 0 – 0,39) + La <sub>2</sub> PbSi <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
10	PbS + La <sub>2</sub> PbSi <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
11	Pb <sub>2</sub> SiS <sub>4</sub> + La <sub>2</sub> PbSi <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
12	SiS <sub>2</sub> + La <sub>2</sub> PbSi <sub>2</sub> S <sub>8</sub>
13	La <sub>2</sub> SiS <sub>5</sub> + La <sub>2</sub> PbSi <sub>2</sub> S <sub>8</sub>

14	$\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SiS}_5 + \text{La}_{2,57}\text{Pb}_{0,14}\text{S}_4$
15	$\text{La}_2\text{SiS}_5 + \text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8 + \text{La}_{2,26}\text{Pb}_{0,61}\text{S}_4$
16	$\text{PbS} + \text{La}_2\text{PbS}_4 + \text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$
17	$\text{SiS}_2 + \text{La}_2\text{SiS}_5 + \text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$
18	$\text{PbS} + \text{Pb}_2\text{SiS}_4 + \text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$
19	$\text{SiS}_2 + \text{Pb}_2\text{SiS}_4 + \text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$

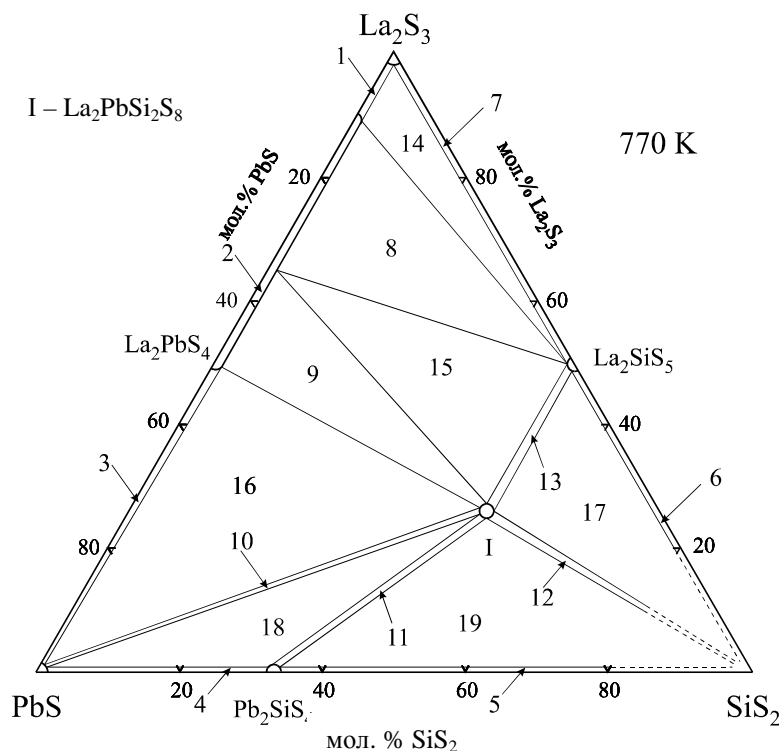


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи  $\text{La}_2\text{S}_3$ – $\text{PbS}$ – $\text{SiS}_2$  за температури 770 К

Система  $\text{La}_2\text{Se}_3$ – $\text{PbSe}$ – $\text{SiSe}_2$ . У селенвмісній системі за температури відпалу сплавів співіснує шість однофазних, десять двофазних та п'ять трифазних полів (табл. 2). Розчинність на основі вихідних компонентів квазіпотрійної системи є також незначною ( $\approx 1$ – $2$  мол. % відповідного компонента) (рис. 2).

Таблиця 3

Фазові поля в системі  $\text{La}_2\text{Se}_3$  –  $\text{PbSe}$  –  $\text{SiSe}_2$  за температури 770 К

Поле	Фази
1	$\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ( $x = 0 - 1$ )
2	$\text{PbSe} + \text{La}_2\text{PbSe}_4$
3	$\text{PbSe} + \text{Pb}_2\text{SiSe}_4$
4	$\text{SiSe}_2 + \text{Pb}_2\text{SiSe}_4$
5	$\text{SiSe}_2 + \text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_7$
6	$\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_7 + \text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ( $x = 0,66 - 1$ )
7	$\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ( $x = 0 - 0,66$ ) + $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$
8	$\text{La}_2\text{PbSe}_4 + \text{Pb}_2\text{SiSe}_4$
9	$\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_7 + \text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$
10	$\text{Pb}_2\text{SiSe}_4 + \text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$
11	$\text{SiSe}_2 + \text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$
12	$\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{Se}_4$ ( $x = 0,66$ ) + $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_7 + \text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$
13	$\text{La}_2\text{PbSe}_4 + \text{Pb}_2\text{SiSe}_4 + \text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$

14	$\text{PbSe} + \text{La}_2\text{PbSe}_4 + \text{Pb}_2\text{SiSe}_4$
15	$\text{SiSe}_2 + \text{Pb}_2\text{SiSe}_4 + \text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$
16	$\text{SiSe}_2 + \text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_7 + \text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$

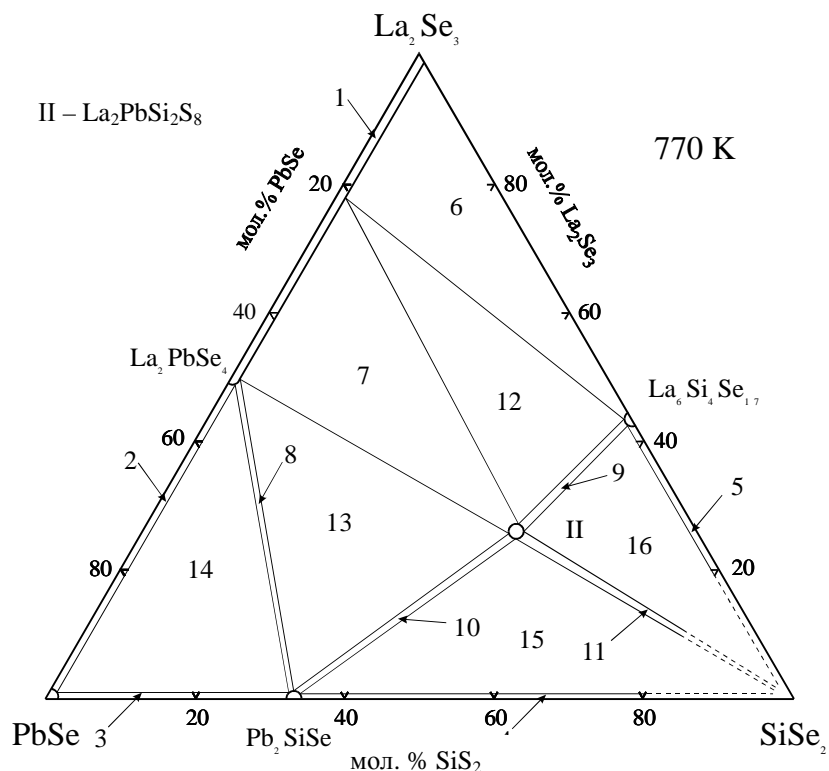


Рис. 2. Ізотермічний переріз системи  $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-PbSe-SiSe}_2$  за температури 770 К

**Висновки й перспективи подальших досліджень.** У роботі досліджено взаємодію компонентів у квазіпотрійних  $\text{La}_2\text{S}_3\text{-PbS-SiS}_2$  та  $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-PbSe-SiSe}_2$  системах за температури 770 К. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм фазових рівноваг та підтверджено існування шести тернарних ( $\text{La}_2\text{PbS}(\text{Se})_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{SiS}(\text{Se})_4$ ,  $\text{La}_2\text{SiS}_5$  і  $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ ) та двох тетрарних  $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}(\text{Se})_8$  сполук.

Подальші дослідження стосуватимуться аналізу взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах  $\text{Ln}_2\text{X}_3\text{-PbX-D}^{\text{IV}}\text{X}_2$  ( $\text{Ln-P3M}$ ;  $\text{D}^{\text{IV}}\text{-Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{X-S, Se}$ ) і встановлення закономірностей у взаємодії компонентів вказаних квазіпотрійних систем при переходах  $\text{Si} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Sn}$  та  $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ .

#### Список використаної літератури

1. Олексеюк І. Д. Системи  $\text{Sm}(\text{Er})_2\text{Se}_3\text{-PbSe-GeSe}_2$  при температурі 770 К / І. Д. Олексеюк, Л. Д. Гулай, О. В. Марчук // Наук. вісн. ВНУ ім. Лесі Українки. Хімічні науки. – № 24. – 2009. – С. 14–19.
2. Система  $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-PbSe-GeSe}_2$  при 770 К / Блашко Н. М., Руда І. П., Марчук О. В., Гулай Л. Д.] // Матеріали IV Міжнар. наук.-практ. конф. студ. і аспірантів «Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє». Луцьк, 12–13 травня 2010 р. – Луцьк: РВВ «Вежа» ВНУ ім. Лесі Українки, 2010. – Т. 2. – С. 331–332.
3. Система  $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-PbSe-SiSe}_2$  при 770 К та кристалічна структура сполуки  $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{Se}_8$  / [Л. В. Ходаковська, І. П. Руда, О. В. Марчук, Л. Д. Гулай] // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції студентів і аспірантів «Волинь очима молодих науковців: минуле, сучасне, майбутнє». Луцьк, 13–14 травня 2009 р. – Луцьк: ВНУ ім. Лесі Українки, 2009. – Т. 2. – С. 296–298.
4. Фазові рівноваги в системах  $\text{Y}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{-PbS}(\text{Se})\text{-SiS}(\text{Se})_2$  при 770 К / О. В. Марчук, І. П. Руда, Л. Д. Гулай, І. Д. Олексеюк // Наук. вісн. ВНУ, серія «Хімічні науки». – № 13. – 2008. – С. 24–27.
5. Abe S. Lead sulfide / Abe S., Mochizuki K., Masumoto K. // Journal of the Japan Institut of Metals – 1992. – V. 56 (12). – P. 1479–1484.
6. Charge distribution and atomic thermal vibration in lead chalcogenide crystals / [Noda Y., Ohba S., Sato S., Saito Y.] // Acta Crystallographica B – 1983. – V. 39. – P. 312–317.

7. Crystal structures and magnetic properties of  $R_2PbSi_2S_8$  ( $R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ ),  $R_2PbSi_2Se_8$  ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$ ) and  $R_2PbGe_2S_8$  ( $R = Ce, Pr$ ) compounds / [Daszkiewicz M., Marchuk O. V., Gulay L. D., Kaczorowski D.] // *J. Alloys and compounds*. – 2012. – V. 519 – P. 85–91.
8. Crystal structures of the  $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$  ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er$  and  $Tm$ ) compounds / [Gulay L. D., Ruda I. P., Marchuk O. V., Olekseyk I. D.] // *J. Alloys and compounds*. – 2008. – V. 457. – P. 204–208.
9. 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.*
10. 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. – Vol. 13., Ch. 89. 1990. – P. 191–281.
11. Folchnandt M. Single Crystals of  $C-La_2Se_3$ ,  $C-Pr_2Se_3$ , and  $C-Gd_2Se_3$  with Cation-Deficient  $Th_3P_4$ -Type Structure / M. Folchnandt, Th. Schleid // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2001. – Vol. 627. – P. 1411–1413.
12. High-pressure X-ray diffraction study of the structural phase transition in  $PbS$ ,  $PbSe$  and  $PbTe$  with synchrotron radiation / [Chattopadhyay T. K., von Schnering H. G., Grosshans W. A., Holzapfel W. B.] // *Physica B and C (Netherland)* – 1986. – V. 139. – P. 356–360.
13. Iglesias J. E. Ternary Chalcogenide compounds  $AB_2X_4$ : The crystal structures of  $SiPb_2S_4$  and  $SiPb_2Se_4$  / J. E. Iglesias, H. Steinfink // *Journal of Solid State Chemistry* – 1973. – V. 6. – P. 93–98.
14. Investigation of the  $Y_2S_3 - PbS - SnS_2$  system at 770 K / [Marchuk O. V., Ruda I. P., Gulay L. D., Olekseyuk I. D.] // *Polish journal of the chemistry*. – 2007. – V. 81. – P. 425–432.
15.  $La_2SiS_5$  / [Daszkiewicz M., Gulay L. D., Ruda I. P. et al.] // *Acta Crystallographica E, Structure Reports Online*. – 2007. – E63. – i197.
16. Lead selenide / [Nasibov I.O., Sultanov T. I., Murguzov M. I., Shafagatova G. G.] // *Inorganic Materials (USSR)* – 1989. – V. 25(4). – P. 485–487.
17. Leute V. Lead selenide / V. Leute, H. J. Koller // *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie* – 1986. – V. 149. – P. 213–227.
18. Patrie M. Systemes  $L_2X_3 - PbX$  ( $L =$  lanthanides,  $X = S, Se, Te$ ) / M. Patrie, M. Guittard, M. P Pardo // *Reference Bulletin de la Societe Chimique de France* – 1969. – V. 11. – P. 3832–3834.
19. Peters J. Silicon disulphide and silicon diselenide: A reinvestigation / J. Peters, B. Krebs // *Acta Crystallographica B* – 1982 – V. 38. – P. 1270–1272.
20. Prewitt C.T. Germanium and silicon disulfides: Structure and synthesis / C. T. Prewitt, H. S. Young // *Science* – 1965. – V. 149. – P. 535–537.
21. Ravindra N. M. Lead selenide / N. M. Ravindra, V. K. Srivastava // *Physica Status Solidi, Sectio A: Applied Research* – 1980 – V. 58. – P. 311–316.
22. Skums V. F. Lead selenide / V. F. Skums, R. L. Pink, M. R. Allasov // *Inorganic Materials (USSR)* – 1991. V. 27(8). – P. 1336–1340.
23. Sur les varietes alpha et beta des sulfures  $L_2S_3$  des terres rares / [Basancon P., Adolphe C., Flahaut J., Laruelle P.] // *Materials Research Bulletin* – 1969. – V. 4. – P. 227–238.
24. Temperature dependence of atomic thermal parameters of lead chalcogenides,  $PbS$ ,  $PbSe$  and  $PbTe$  [Noda Y., Matsumoto K., Ohba S. et al.] // *Acta Crystallographica C* – 1987. – V.43. – P. 1443–1445.

Стаття надійшла до редколегії  
04.04.2012 р.