

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. Олексюк – 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 К

Роботу виконано у ВНУ ім. Лесі Українки

Взаємодію між компонентами в системах $Y_2X_3-PbX-SiX_2$ ($X - S, Se$) при 770 К вивчено за результатами порошкової дифрактометрії. В системі $Y_2S_3-PbS-SiS_2$ установлено утворення тетраарної 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 $Y_2Se_3-PbSe-SiSe_2$ тетраарні сполуки не утворюються.

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

Марчук О. В., Руда І. П., Гулай Л. Д., Олексюк І. Д. Фазовые равновесия в системах $Y_2S(Se)_3-PbS(Se)-SiS(Se)_2$ при 770 К. Взаимодействие между компонентами в системах $Y_2X_3-PbX-SiX_2$ ($X - S, Se$) при 770 К изучено за результатами порошковой дифрактометрии. В системе $Y_2S_3-PbS-SiS_2$ установлено образование тетраарного 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 $Y_2Se_3-PbSe-SiSe_2$ тетраарные 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 обмежуваних системах потрійних сполук. У системі Y_2S_3-PbS утворюється сполука складу Y_2PbS_4 . Згідно з [1], ця сполука кристалізується у структурному типі Eg_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 $Du_3Ge_{1,25}S_7$, 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, $\beta = 111,5$ [5];

$a = 0,6472$ нм, $b = 0,6634$ нм, $c = 1,6832$ нм, $\beta = 108,80$ [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, $\beta = 111,5$ [6]).

Результати дослідження ізотермічних перерізів систем $\text{Y}_2\text{S}_3\text{--PbS--SiS}_2$ та $\text{Y}_2\text{Se}_3\text{--PbSe--SiSe}_2$ 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 $\text{Y}_2\text{S}_3\text{--PbS--SiS}_2$ та $\text{Y}_2\text{Se}_3\text{--PbSe--SiSe}_2$ 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 загартувували у холодній воді.

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

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{Y}_2\text{S}_3\text{--PbS--SiS}_2$ (рис. 1) та $\text{Y}_2\text{Se}_3\text{--PbSe--SiSe}_2$ зображено на рис. 1 та 2.

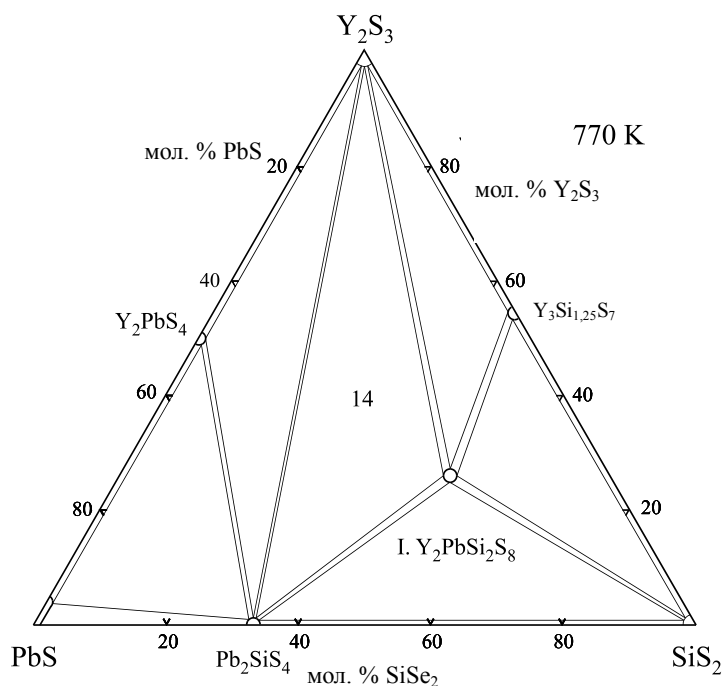


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Y}_2\text{S}_3\text{--PbS--SiS}_2$

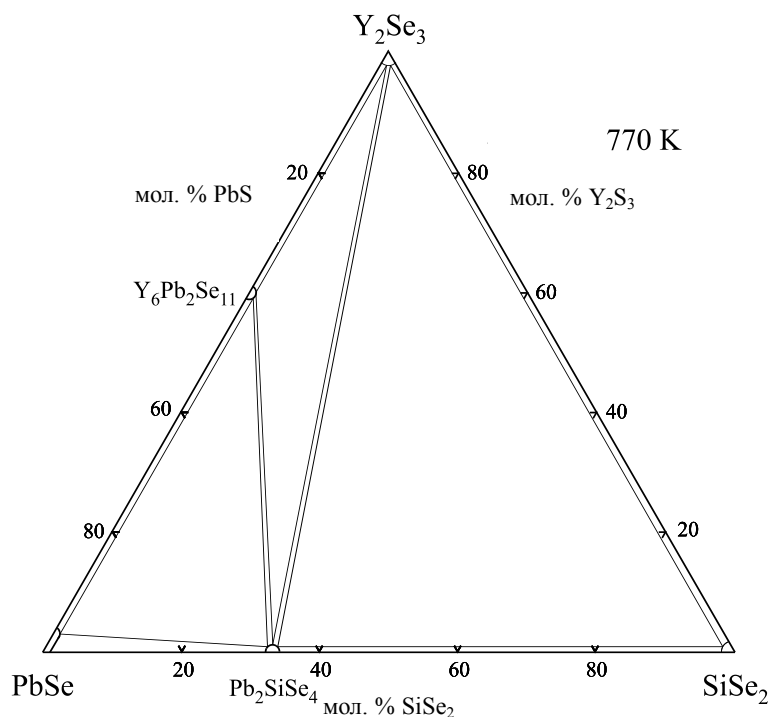


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Y_2Se_3 - $PbSe$ - $SiSe_2$

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 тетравної 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, $R_f = 0,0766$, $R_p = 0,1571$).

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 тетравної 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., Stepień-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., Pérez 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. Ternary 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 $PtCu_2S_2$ - 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., Olekseyuk 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.– М.: Nauka, 1989.– Vol. 3.– P. 155.

Статтю подано до редколегії
30.09.2008 р.