

РОЗДІЛ I. Неорганічна хімія. 29, 2009

УДК 546:536.42:546.56:546.65:546.289:546.23:546.221

І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. М. Строк – старший викладач 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;

І. В. Якимчук – студентка V курсу хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. В. Романішина – студентка V курсу хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки

Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})\text{--La}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--GeS}(\text{Se})_2$ при 870 К

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ імені Лесі Українки

За результатами РФА та РСА побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})\text{--La}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--GeS}(\text{Se})_2$ при 870 К. У системі $\text{Cu}_2\text{S--La}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ підтверджено існування семи тернарних і однієї тетрарної сполук. У системі $\text{Cu}_2\text{Se--La}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$ підтверджено існування чотирьох тернарних і однієї тетрарної сполук. Встановлено склад ще однієї тернарної сполуки. На основі бінарних $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})$, $\text{GeS}(\text{Se})_2$, La_2S_3 , тернарних, тетрарних сполук існують тверді розчини незначної протяжності. Розчинність на основі La_2Se_3 становить 9 мол. % Cu_2Se по квазібінарному перерізу $\text{Cu}_2\text{Se--La}_2\text{Se}_3$.

Ключові слова: квазіпотрійна система, ізотермічний переріз, тернарна сполука, тетрарна сполука.

Олексюк І. Д., Строк О. М., Гулай Л. Д., Якимчук І. В., Романішина Е. В. Изотермические разрезы квазитройных систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})\text{--La}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--GeS}(\text{Se})_2$ при 870 К. По результатам РФА и РСА построены изотермические разрезы квазитройных систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})\text{--La}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--GeS}(\text{Se})_2$ при 870 К. В системе $\text{Cu}_2\text{S--La}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ подтверждено существование семи тернарных и одного тетрарного соединения. В системе $\text{Cu}_2\text{Se--La}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$ подтверждено существование четырех тернарных и одного тетрарного соединения. Установлен состав еще одного тернарного соединения. На основе бинарных $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})$, $\text{GeS}(\text{Se})_2$, La_2S_3 , тернарных, тетрарных соединений существуют твердые растворы незначительной протяженности. Растворимость на основе La_2Se_3 составляет 9 мол. % Cu_2Se по квазибинарному разрезу $\text{Cu}_2\text{Se--La}_2\text{Se}_3$.

Ключевые слова: квазитройная система, изотермический разрез, тернарное соединение, тетрарное соединение.

Oleksyuk I. D., Strok O. M., Gulay L. D., Yakymchuk I. V., Romanishyna O. V. Isothermal Sections of the Quasiternary $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})\text{--La}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--GeS}(\text{Se})_2$ Systems at 870 K. The isothermal sections of the quasiternary $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})\text{--La}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--GeS}(\text{Se})_2$ systems at 870 K has been constructed using the methods of X-Ray phase and structural analyses. The existence of seven ternary and one quaternary compounds has been confirmed in the $\text{Cu}_2\text{S--La}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ system. The existence of four ternary and one quaternary phases has been confirmed in the $\text{Cu}_2\text{Se--La}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$ system. The composition of one new ternary compound has been established. Solid solutions of small extent have been established on the base of binary $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})$, $\text{GeS}(\text{Se})_2$, La_2S_3 , ternary and quaternary compounds. The solubility on the base of La_2Se_3 is 9 mol. % of Cu_2Se on the section $\text{Cu}_2\text{Se--La}_2\text{Se}_3$.

Key words: quasiternary system, isothermal section, ternary compound, quaternary compound.

Постановка наукової проблеми та її значення. Квазіподвійні системи $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})\text{--La}_2\text{S}(\text{Se})_3$, $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})\text{--GeS}(\text{Se})_2$, $\text{La}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--GeS}(\text{Se})_2$ утворюють квазіпотрійні системи $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})\text{--La}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--GeS}(\text{Se})_2$, які раніше не досліджувались, але є цікавими як з точки зору вивчення систем типу $\text{A}^I_2\text{X--Ln}^{\text{III}}_2\text{X}_3\text{--C}^{\text{IV}}\text{X}_2$, де A^I – Ag, Cu, Ln^{III} – рідкісноземельний метал, C^{IV} – Si, Ge, Sn, X – халькоген, так і з точки зору практичного інтересу до властивостей і структури тернарних і тетрарних сполук, що в них утворюються.

© Олексюк І. Д., Строк О. М., Якимчук І. В., Романішина О. В., Гулай Л. Д., 2009

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{La}_2\text{S}_3$ вивчалась у роботах [1; 2]. У системі встановлено існування тернарної сполуки LaCuS_2 , яка утворюється за перитектичною реакцією $L + \beta\text{-La}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{LaCuS}_2$ при 1471 К.

Дослідженню фазових рівноваг і структури проміжних фаз, які утворюються у системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{La}_2\text{Se}_3$, присвячено роботу [3]. У системі виявлено дві сполуки LaCuSe_2 та $\text{La}_5\text{Cu}_{13}\text{Se}_{14}$, які утворюються інконгруентно при 1513 К та 1273 К відповідно. Автором [4] експериментально підтверджено існування сполук LaCuSe_2 і $\text{La}_5\text{Cu}_{13}\text{Se}_{14}$, виявлено розчинність Cu_2Se в La_2Se_3 (9 мол. % Cu_2Se). Кристалічну структуру LaCuSe_2 досліджено в роботі [5], структура іншої сполуки невідома.

Діаграму стану системи $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeSe}_2$ досліджено авторами [6–8]. Встановлено існування сполук Cu_8GeSe_6 та Cu_2GeSe_3 , що утворюються за перитектичними реакціями при 1253 К та 1213 К відповідно. Для Cu_8GeSe_6 встановлено фазовий перехід при 328 К. Автори [9] синтезували сполуку Cu_4GeS_4 , яка теж утворюється в цій системі, та дослідили її кристалічну структуру.

Дослідженню системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ присвячено роботи [10–13]. Вони відрізняються між собою як за характером утворення тернарної сполуки Cu_2GeSe_3 , так і за складом ще однієї фази (Cu_8GeSe_6 чи Cu_6GeSe_5). Авторами [13] підтверджено існування двох тернарних сполук: Cu_2GeSe_3 та Cu_8GeSe_6 . Cu_2GeSe_3 плавиться конгруентно при 1053 К. Перитектичному процесу $L + \text{Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ при 1083 К відповідає утворення Cu_8GeSe_6 . Взаємодії Cu_8GeSe_6 з Cu_2GeSe_3 , а також Cu_2GeSe_3 з GeSe_2 мають евтектичний характер; координати евтектичних точок – 38 мол. % GeSe_2 і 1033 К; 83 мол. % GeSe_2 і 960 К відповідно. Розчинність на основі бінарних і тернарних сполук незначна [13].

Діаграму фазових рівноваг системи $\text{La}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$ вивчено в роботі [14]. Відомо про існування трьох тернарних сполук La_2GeS_5 [15], $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ [16] і $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ [17].

Система $\text{La}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ вивчалась у роботі [18]. У системі встановлено існування сполуки $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$, що плавиться конгруентно при 1373 К.

Авторами [19] синтезовано та досліджено структури тетрарних сполук $\text{La}_3\text{CuGeS}_7$ і $\text{La}_3\text{CuGeSe}_7$.

Відомості про кристалохімічні характеристики бінарних, тернарних та тетрарних сполук систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})-\text{La}_2\text{S}(\text{Se})_3-\text{GeS}(\text{Se})_2$ наведено у табл. 1, 2.

Матеріали і методи. Для дослідження ізотермічних перерізів квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})-\text{La}_2\text{S}(\text{Se})_3-\text{GeS}(\text{Se})_2$ синтезовано по 23 зразки у кожній системі. Сплави готували з простих речовин високої чистоти (S – 99,999 мас. %, Se – 99,997 мас. %, La – 99,99 мас. %, Ge – 99,9994 мас. %, Cu – 99,999 мас. %) методом прямого однотемпературного синтезу у вакуумованих до залишкового тиску $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. кварцових ампулах. Сульфуровмісні сплави спочатку нагрівали до температури 670 К, при якій витримували протягом 5 діб (для зв'язування сірки і запобігання вибуху ампул). Максимальна температура синтезу 1370 К. Гомогенізуючий відпал проводили при 870 К. Одержані зразки вивчали методами рентгенофазового та рентгеноструктурного (дифрактометр ДРОН 4-13, CuK_α -випромінювання) аналізів. Для проведення фазового аналізу сплавів розраховано теоретичні дифрактограми бінарних, тернарних і тетрарних сполук, що утворюються у цих системах чи є їх компонентами, та порівняно їх із експериментальними даними.

Таблиця 1

Кристалохімічні характеристики сполук системи $\text{Cu}_2\text{S}-\text{La}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$

Сполука	Просторова група	Періоди елементарної комірки			Література
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
$\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$	<i>Ab2m</i>	1,190	2,728	1,341	[20]
		1,118	2,7328	1,3491	
$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	<i>P6_3/mmc</i>	0,349	–	0,668	[20]
$\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$	–	0,5735	–	–	[20]
$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	<i>Pnma</i>	0,766	0,422	1,595	[21]
$\beta\text{-La}_2\text{S}_3$	<i>Fd\bar{3}m</i>	2,046	–	–	[22]
$\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$	<i>I\bar{4}3d</i>	0,8723	–	–	[23]
$\alpha\text{-GeS}_2$	<i>P2_1/c</i>	0,664	1,615	1,143	[24]
			$\beta = 90,88^\circ$		
$\beta\text{-GeS}_2$	<i>Pc</i>	0,688	2,255	0,681	[25, 26]
			$\beta = 120,45^\circ$		

LaCuS ₂	<i>P2₁/b</i>	0,6646	0,6938 $\beta = 98,73^\circ$	0,7325	[27]
La ₂ GeS ₅	<i>P2₁/a</i>	0,7893	0,7641	0,12702 $\gamma = 101,39^\circ$	[15]
La ₄ Ge ₃ S ₁₂	<i>R3c</i>	0,1940	–	0,810	[16]
La ₃ Ge _{1,25} S ₇	<i>P6₃</i>	1,687	–	0,575	[17]
Cu ₂ GeS ₃	–	0,530	–	–	[28]
	–	0,5317	–	–	[29, 30]
	–	0,5320	–	1,041	[31]
	–	0,5326	–	0,5219	[32]
	–	0,5317	–	0,5219	[28]
	<i>Bb</i>	0,6436	0,6436 $\beta = 108,37^\circ$	1,1298	[32]
	<i>Bm</i>	0,7464	2,238	1,0640 $\gamma = 91,87^\circ$	[7]
<i>Cc</i>	0,6449	1,1319 $\beta = 108,37^\circ$	0,6428	[33]	
<i>Imm2</i>	1,1321	0,3766	0,521	[34]	
Cu ₈ GeS ₆	–	0,990	–	–	[7]
Cu ₄ GeS ₄	<i>P2₁/c</i>	0,9790	1,3205 $\beta = 100,90^\circ$	0,9942	[9]
La ₃ CuGeS ₇	<i>P6₃</i>	1,0294(2)	–	0,5862(1)	[19]

Таблиця 2

Кристалохімічні характеристики сполук системи Cu₂Se–La₂Se₃–GeSe₂

Сполука	Просторова група	Періоди елементарної комірки			Література
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
1	2	3	4	5	6
α -Cu ₂ Se	<i>F43m</i>	0,5747	–	–	[20]
α -Cu ₂ Se	–	0,6808	–	0,6103	[35]
		1,151	–	1,174	[20]
α -Cu ₂ Se	–	1,120	0,8275	0,415	[36]
α -Cu ₂ Se	–	1,4087	2,0481 $\beta = 90^\circ 23'$	0,4145	[37]

Закінчення таблиці 2

1	2	3	4	5	6
β -Cu ₂ Se	<i>F43m</i>	0,5840	–	–	[20, 38]
La ₂ Se ₃	<i>I43d</i>	0,90521	–	–	[39]
α -GeSe ₂	<i>Pmmn</i>	0,6953	1,2220	2,304	[40, 41]
		0,6939	1,2196	2,229	[42]
β -GeSe ₂	<i>P2₁/c</i>	1,186	1,688	0,7036	[41]
		0,7016	1,6796 $\beta = 90^\circ 65'$	1,1831	[43]
LaCuSe ₂	<i>P2₁/c</i>	0,68142	0,75817 $\beta = 97,573^\circ$	0,72052	[5]
La ₃ Ge _{1,25} Se ₇	–	1,067	–	0,610	[18]
α -Cu ₂ GeSe ₃	<i>Imm2</i>	1,1854	0,3955	0,5484	[34]
		1,1860	0,396	0,5485	[12]
		0,559	–	1,097	[30]
β -Cu ₂ GeSe ₃	<i>Cm</i>	0,6772	0,39560 $\beta = 125,83^\circ$	0,39580	[44]

α -Cu ₈ GeSe ₆	<i>P6₃cm</i>	1,2632 1,26438	– –	1,1758 1,17570	[45] [46]
β -Cu ₈ GeSe ₆	<i>P6₃mc</i>	0,7632 0,73164	– –	1,1782 1,17679	[45] [46]
La ₃ CuGeSe ₇	<i>P6₃</i>	1,0725	–	0,6133	[19]

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Використовуючи літературні дані щодо систем Cu₂S(Se)–La₂S(Se)₃, Cu₂S(Se)–GeS(Se)₂, La₂S(Se)₃–GeS(Se)₂ та власні дослідження сплавів методами рентгенофазового і рентгеноструктурного аналізу, побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем Cu₂S(Se)–La₂S(Se)₃–GeS(Se)₂ при 870 К (рис. 1, 2).

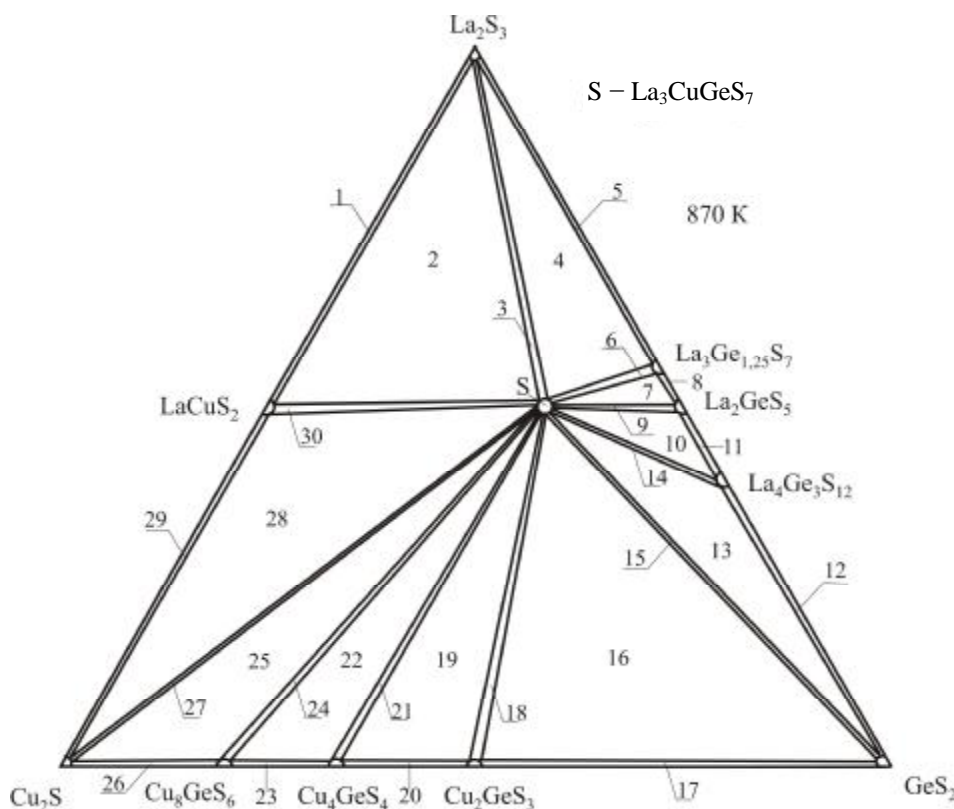


Рис. 1. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи Cu₂S–La₂S₃–GeS₂ при 870 К

У системі Cu₂S–La₂S₃–GeS₂ при температурі відпау (рис. 1) підтверджено існування семи тернарних сполук: Cu₈GeS₆, Cu₄GeS₄, Cu₂GeS₃, LaCuS₂, La₃Ge_{1,25}S₇, La₂GeS₅, La₄Ge₃S₁₂ і тетрарної La₃CuGeS₇. Ізотермічний переріз системи при 870 К характеризується незначною розчинністю на основі всіх сполук системи.

Тетрарна сполука La₃CuGeS₇ перебуває в рівновазі з усіма бінарними й тернарними сполуками. Між однофазними полями лежать області двофазних рівноваг, які поділяють концентраційний трикутник на 10 полів трифазних рівноваг (рис. 1, табл. 3).

Таблиця 3

Поля фазових рівноваг квазіпотрійної системи Cu₂S–La₂S₃–GeS₂ при 870 К

№ з/п	Область	Фази, що перебувають у рівновазі
1	двофазна	LaCuS ₂ + La ₂ S ₃
2	трифазна	LaCuS ₂ + La ₂ S ₃ + La ₃ CuGeS ₇
3	двофазна	La ₂ S ₃ + La ₃ CuGeS ₇
4	трифазна	La ₂ S ₃ + La ₃ CuGeS ₇ + La ₃ Ge _{1,25} S ₇
5	двофазна	La ₂ S ₃ + La ₃ Ge _{1,25} S ₇
6	двофазна	La ₃ CuGeS ₇ + La ₃ Ge _{1,25} S ₇
7	трифазна	La ₃ CuGeS ₇ + La ₃ Ge _{1,25} S ₇ + La ₂ GeS ₅

8	двофазна	$\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7 + \text{La}_2\text{GeS}_5$
9	двофазна	$\text{La}_3\text{CuGeS}_7 + \text{La}_2\text{GeS}_5$
10	трифазна	$\text{La}_3\text{CuGeS}_7 + \text{La}_2\text{GeS}_5 + \text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$
11	двофазна	$\text{La}_2\text{GeS}_5 + \text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$
12	двофазна	$\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12} + \text{GeS}_2$
13	трифазна	$\text{La}_3\text{CuGeS}_7 + \text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12} + \text{GeS}_2$
14	двофазна	$\text{La}_3\text{CuGeS}_7 + \text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$
15	двофазна	$\text{La}_3\text{CuGeS}_7 + \text{GeS}_2$
16	трифазна	$\text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \text{La}_3\text{CuGeS}_7 + \text{GeS}_2$
17	двофазна	$\text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \text{GeS}_2$
18	двофазна	$\text{Cu}_2\text{GeS}_3 + \text{La}_3\text{CuGeS}_7$
19	трифазна	$\text{Cu}_4\text{GeS}_4 + \text{La}_3\text{CuGeS}_7 + \text{Cu}_2\text{GeS}_3$
20	двофазна	$\text{Cu}_4\text{GeS}_4 + \text{Cu}_2\text{GeS}_3$
21	двофазна	$\text{Cu}_4\text{GeS}_4 + \text{La}_3\text{CuGeS}_7$
22	трифазна	$\text{Cu}_8\text{GeS}_6 + \text{La}_3\text{CuGeS}_7 + \text{Cu}_4\text{GeS}_4$
23	двофазна	$\text{Cu}_8\text{GeS}_6 + \text{Cu}_4\text{GeS}_4$
24	двофазна	$\text{Cu}_8\text{GeS}_6 + \text{La}_3\text{CuGeS}_7$
25	трифазна	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{La}_3\text{CuGeS}_7 + \text{Cu}_8\text{GeS}_6$
26	двофазна	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_8\text{GeS}_6$
27	двофазна	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{La}_3\text{CuGeS}_7$
28	трифазна	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{LaCuS}_2 + \text{La}_3\text{CuGeS}_7$
29	двофазна	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{LaCuS}_2$
30	двофазна	$\text{LaCuS}_2 + \text{La}_3\text{CuGeS}_7$

У системі Cu_2Se_3 – La_2Se_3 – GeSe_2 при температурі відпалу (рис. 2) підтверджено існування тернарних сполук: Cu_8GeSe_6 , Cu_2GeSe_3 , LaCuSe_2 , $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ та тетрарної $\text{La}_3\text{CuGeSe}_7$. Існування сполуки $\text{La}_5\text{Cu}_3\text{Se}_{14}$, яка згідно з [3; 4], утворюється в системі Cu_2Se – La_2Se_3 , не підтверджено. Натомість існує сполука, склад якої встановлено як $\text{La}_3\text{Cu}_5\text{Se}_7$. Її кристалічна структура буде предметом окремої публікації.

Ізотермічний переріз системи Cu_2Se_3 – La_2Se_3 – GeSe_2 при 870 К характеризується незначною розчинністю на основі бінарних Cu_2Se , GeSe_2 , усіх тернарних і тетрарної сполук. Область гомогенності на основі сполуки La_2Se_3 має найбільшу протяжність (9 мол. % Cu_2Se) по квазібінарному перерізу Cu_2Se – La_2Se_3 .

Тетрарна сполука $\text{La}_3\text{CuGeSe}_7$ перебуває в рівновазі з усіма бінарними та тернарними сполуками.

Двофазні рівноваги поділяють концентраційний трикутник на 8 полів трифазних рівноваг (рис. 2, табл. 4).

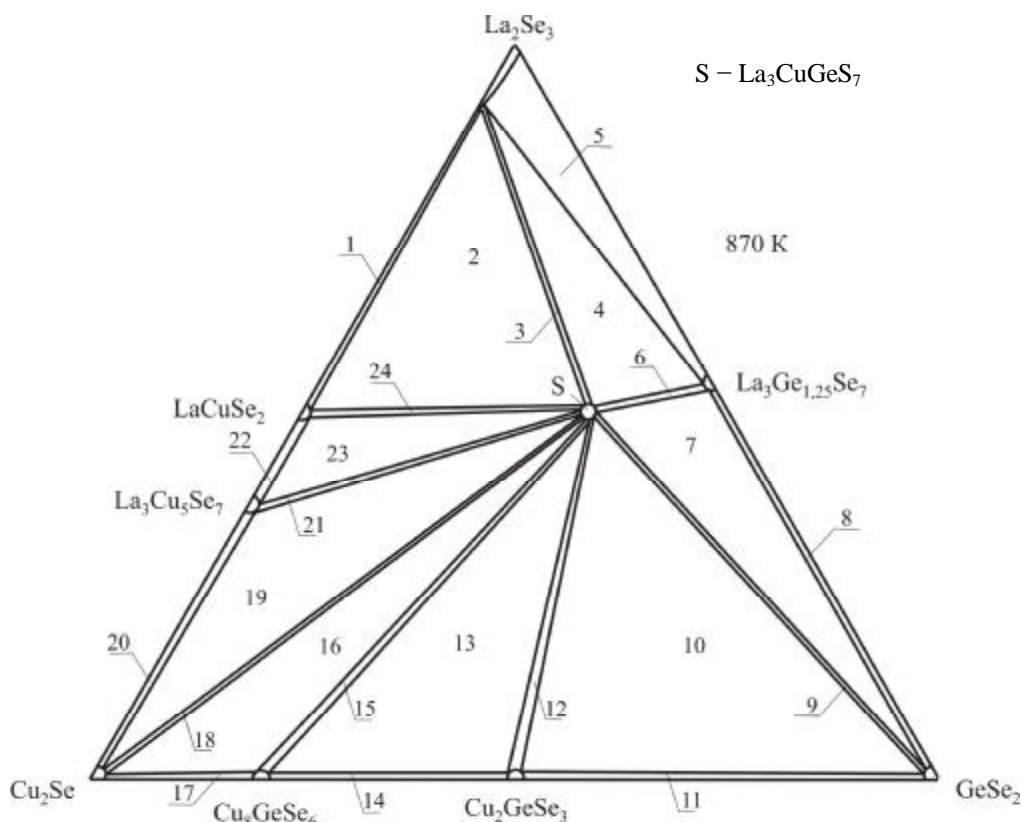


Рис. 2. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{La}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ при 870 К

Таблиця 4

Поля фазових рівноваг квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{La}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ при 870 К

№ з/п	Область	Фази, що перебувають у рівновазі
1	двофазна	$\text{LaCuSe}_2 + \text{La}_2\text{Se}_3$
2	трифазна	$\text{LaCuSe}_2 + \text{La}_2\text{Se}_3 + \text{La}_3\text{CuGeSe}_7$
3	двофазна	$\text{La}_2\text{Se}_3 + \text{La}_3\text{CuGeSe}_7$
4	трифазна	$\text{La}_2\text{Se}_3 + \text{La}_3\text{CuGeSe}_7 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
5	двофазна	$\text{La}_2\text{Se}_3 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
6	двофазна	$\text{La}_3\text{CuGeSe}_7 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$
7	трифазна	$\text{La}_3\text{CuGeSe}_7 + \text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7 + \text{GeSe}_2$
8	двофазна	$\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7 + \text{GeSe}_2$
9	двофазна	$\text{La}_3\text{CuGeSe}_7 + \text{GeSe}_2$
10	трифазна	$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{La}_3\text{CuGeSe}_7 + \text{GeSe}_2$
11	двофазна	$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{GeSe}_2$
12	двофазна	$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{La}_3\text{CuGeSe}_7$
13	трифазна	$\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{La}_3\text{CuGeSe}_7 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$
14	двофазна	$\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{Cu}_2\text{GeSe}_3$
15	двофазна	$\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 + \text{La}_3\text{CuGeSe}_7$
16	трифазна	$\text{Cu}_2\text{Se} + \text{La}_3\text{CuGeSe}_7 + \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$
17	двофазна	$\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$
18	двофазна	$\text{Cu}_2\text{Se} + \text{La}_3\text{CuGeSe}_7$
19	трифазна	$\text{Cu}_2\text{Se} + \text{La}_3\text{Cu}_5\text{Se}_7 + \text{La}_3\text{CuGeSe}_7$
20	двофазна	$\text{Cu}_2\text{Se} + \text{La}_3\text{Cu}_5\text{Se}_7$
21	двофазна	$\text{La}_3\text{Cu}_5\text{Se}_7 + \text{La}_3\text{CuGeSe}_7$
22	двофазна	$\text{La}_3\text{Cu}_5\text{Se}_7 + \text{LaCuSe}_2$
23	трифазна	$\text{La}_3\text{Cu}_5\text{Se}_7 + \text{LaCuSe}_2 + \text{La}_3\text{CuGeSe}_7$
24	двофазна	$\text{LaCuSe}_2 + \text{La}_3\text{CuGeSe}_7$

Висновки. За результатами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})\text{--La}_2\text{S}(\text{Se})_3\text{--GeS}(\text{Se})_2$ при 870 К. У сульфуровмісній системі підтверджено існування семи тернарних сполук Cu_8GeS_6 , Cu_4GeS_4 , Cu_2GeS_3 , LaCuS_2 , $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$, La_2GeS_5 , $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ і тетрарної $\text{La}_3\text{CuGeS}_7$. У селеновмісній системі підтверджено існування тернарних сполук Cu_2GeSe_3 , Cu_8GeSe_6 , LaCuSe_2 , $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ та тетрарної $\text{La}_3\text{CuGeSe}_7$, а також встановлено існування тернарної сполуки $\text{La}_3\text{Cu}_5\text{Se}_7$. Відома в літературі сполука складу $\text{La}_5\text{Cu}_3\text{Se}_{14}$ нами не виявлена. На основі бінарних $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})$, $\text{GeS}(\text{Se})_2$, La_2S_3 , тернарних, тетрарних сполук існує незначна розчинність. Розчинність на основі La_2Se_3 становить 9 мол. % Cu_2Se по квазібінарному перерізу $\text{Cu}_2\text{Se}\text{--La}_2\text{Se}_3$.

Література

1. Андреев О. В. Система $\text{Cu}_2\text{S}\text{--La}_2\text{S}_3$ / О. В. Андреев // Журнал неорган. химии. – 1988. – Т. 33. – С. 991–995.
2. Андреев О. В. Фазовые равновесия в системах $\text{Cu}_2\text{S}\text{--L}_2\text{S}_3$ (L = Gd, Nd, La) / О. В. Андреев, И. Г. Васильева // Изв. Сиб. отд-ния АН СССР Сер. Хим. наук. – 1989. – Вып. 2. – С. 61–65.
3. Julien-Pouzol M. Étude cristallographique des combinaisons ternaires cuivre-terre rare soufre ou selenium, situées le long des binaires $\text{Cu}_2\text{X}\text{--L}_2\text{X}_3$ / M. Julien-Pouzol, M. Guittard // Ann. Chim. – 1972. – Т. 7. – P. 253–262.
4. Гуч М. Р. Фазові рівноваги і кристалічні структури сполук у системах $\text{R}_2\text{X}_3\text{--Cu}_2\text{X}\text{--In}_2\text{X}_3$ (R – Y, La, Pr, Er; X – S, Se) та споріднених: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.01. “Неорганічна хімія” / Гуч М. Р. – Л., 2007. – 20 с.
5. Ijjaali I. Preparation and structure of the light rare-earth copper selenides LnCuSe_2 (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm) / Ismail Ijjaali, Kwasi Mitchell, James A. Ibers // J. Solid State Chem. – 2004. – Vol. 177. – P. 760–764.
6. Fiorentini Potenza M. Solfogermanati cuprozi / M. Fiorentini Potenza, M. Elli, L. Cambi // Atti Acad. naz. Lincei-Rend. Sc. fis. mat. e nat. – 1962. – Vol. 32. – 2. – P. 185–191.
7. Khanafer M. Étude du système $\text{Cu}_2\text{S}\text{--GeS}_2$. Surstructure du composé Cu_2GeS_3 . Transition de phases du composé Cu_8GeS_6 / M. Khanafer, J. Rivet, J. Flahaut // Bull. Soc. Chim. France. – 1973. – № 3. – P. 859–862.
8. Зотова Т. В. Исследование характера фазового равновесия в тройных системах $\text{Cu}\text{--Ge}(\text{Sn})\text{--S}$ по разрезам $\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2\text{--Cu}_2\text{S}$ / Т. В. Зотова, Ю. А. Карагодин // Сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники. Сер. : Технология спецматериалов и интегральных схем. – Вып. XXVIII. – М. : МИЭТ, 1976. – С. 174–181.
9. Preparation, Electrical Properties, Crystal Structure and Electronic Structure of Cu_4GeS_4 / Xue-an Chen, Milsuko Onoda, Hiroaki Wada [and others] // J. Solid State Chem. – 1999. – № 145. – P. 204–211.
10. Description du système $\text{Cu}_2\text{Se}\text{--GeSe}_2$. Transition de phases de Cu_8GeSe_6 / C. Carcaly, N. Chezean, J. Rivet [and others] // Bull. Soc. Chim. France. – 1973. – № 4. – P. 1192–1195.
11. Зотова Т. В. Исследования фазового равновесия в системах $\text{Cu}\text{--Ge}(\text{Sn})\text{--Se}$ по разрезам $\text{Cu}_2\text{Se}\text{--Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ / Т. В. Зотова, Ю. А. Карагодин // Сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники. – 1975. – Вып. 21. – С. 57–61.
12. Рогачева Е. П. Исследование системы $\text{Cu}_2\text{Se}\text{--GeSe}_2$ / Е. П. Рогачева, А. Н. Мелихова, Н. М. Панасенко // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1975. – Т. 11, № 5. – С. 839–843.
13. Piskach L. V. The phase equilibria in the quasi-binary $\text{Cu}_2\text{GeS}_3/\text{Se}_3\text{--CdS/Se}$ systems / L. V. Piskach, O. V. Parasyuk, Ya. E. Romanyuk // J. Alloys and Comp. – 2000. – 299. – P. 227–231.
14. Саркисов Э. С. Исследование системы $\text{La}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$ / Э. С. Саркисов, Р. А. Лидин, В. В. Шум // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т. 6, № 11. – С. 2054–2055.
15. Mazurier A. Structure Cristalline de La_2GeS_5 / A. Mazurier, J. Etienne // Acta Cryst. – 1973. – B. 29. – S. 817–821.
16. Mazurier A. Structure Cristalline de $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ / A. Mazurier, J. Etienne // Acta Cryst. – 1974. – B. 30. – S. 759–762.
17. Mazurier A. Structure Cristalline de $\text{La}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ / A. Mazurier, J. Etienne // Acta Cryst. – 1975. – B. 27. – S. 805–811.
18. Рустамов П. Г. Исследование системы $\text{La}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$ / П. Г. Рустамов, И. О. Назибов, М. М. Алиева // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1973. – Т. 9, № 11. – С. 1900–1903.
19. Structure determination of $\text{La}_3\text{CuGeS}_7$ and $\text{La}_3\text{CuGeSe}_7$ / K. M. Poduska, F. J. DiSalvo, K. Min [and others] // J. Alloys and Comp. – 2002. – 335. – L5–L9.
20. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / [Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Поречкая Л. В. и др.]. – М. : Наука, 1975. – 220 с.
21. Sur les variétés α et β des sulfures La_2S_3 des terres rares / P. Basancon, C. Adolphe, J. Flahaut [and others] // Mater. Res. Bull. – 1969. – Vol. 4. – P. 227–238.

22. Елисеєв А. А. Изучение морфологии и симметрии кристаллов β - M_2S_3 / А. А. Елисеєв, С. И. Успенская, А. А. Федоров // Журнал неорганической химии. – 1970. – Т. 15. – С. 2008–2010.
23. Zachariasen W. H. Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. VI. The Ce_2S_3 – Ce_3S_4 Type of Structure / W. H. Zachariasen // Acta Cryst. – 1949 – Vol. 2 – P. 57–60.
24. Dittmar G. Die Kristallstruktur von H.T.– GeS_2 / G. Dittmar, H. Schäfer // Acta Cryst. – 1975. – В. 31. – № 7. – P. 2060–2064.
25. Поліморфізм дисульфіда германія / [Д. И. Блецкан, И. М. Митровицкий, В. А. Стефанович и др.] // Кристаллография. – 1987. – Т. 32. – С. 385–393.
26. Dittmar G. Die Kristallstruktur von L.T.– GeS_2 / G. Dittmar, H. Schäfer // Acta Cryst. – 1976. – В. 32. – № 8. – P. 1188–1192.
27. Julien-Pouzol M. Structure du Disulfure de Lanthane et de Cuivre / M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, A. Mazurier // Acta Cryst. – 1981. – В. 37. – S. 1901–1903.
28. Глазов В. М. О диссоциации тройных конгруэнтно плавящихся соединений, образующихся в системах одноименных халькогенидов Cu и Ge(Sn) / В. М. Глазов, Л. М. Павлова, Ю. А. Карагодин // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1978. – Т. 14. – № 5. – С. 824–826.
29. Rivet J. Sur un groupe de composés ternaires à structure tétraédrique / J. Rivet, J. Flahaut, P. Laruelle // C. r. Acad. Sci. c. – 1963. – Vol. 257, № 1. – P. 161–164.
30. Аверкиєва Г. К. О некоторых тройных соединениях типа $A^I B^{IV} C^{VI}_3$ и твердых растворах на их основе / Г. К. Аверкиєва, А. А. Вайполин, Н. А. Горюнова // Исследования по полупроводникам. Новые полупроводниковые материалы. – Кишинев : Картя молдованяске, 1964. – С. 44.
31. Ternare Chalkogenide mit Silicium, Germanium and Zinn / H. Hahn, W. Klingen, P. Ness [and others] // Naturwis. – 1966. – Н. 53, № 1. – S. 18.
32. Rivet J. Contribution à l'étude de quelques combinaisons ternaires sulfurees, seleniées ou tellurees du cuivre avec les elements du groupe IV / J. Rivet // Ann. Chim. – 1965. – Vol. 10, № 5–6. – P. 243–270.
33. Synthesis and Single – Crystal Structural Study of Cu_2GeS_3 / L. M. Chalbaud, G. D. Delgado, J. M. Delgado [and others] // Mater. Res. Bull. – 1997. – Vol. 32, № 10. – P. 1371–1376.
34. Parthe E. Zinkblende- und Wurzituberstrukturen bei ternaren Chalkogeniden der Zusammensetzung 1_246_3 / E. Parthe, J. Garin // Monatsh. Chem. – 1971. – 102. – 5. – P. 1197–1208.
35. Асадов Ю. Г. Структурные превращения в Cu_2Se / Ю. Г. Асадов, Г. А. Джабраилова, В. И. Насиров // Журнал неорганической химии. – 1972. – Т. 8, № 6. – С. 1144–1146.
36. Исследование фазовых соотношений в системе Cu–Se вблизи соединения Cu_2Se / А. Д. Бигвава, А. П. Жирнова, Р. Р. Швангирадзе [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16, № 7. – С. 1292–1295.
37. Murray R. M. The copper-selenium system at temperatures to 850 K and pressure to 50 kbar / R. M. Murray, R. D. Heyding // Can. J. Chem. – 1975. – Vol. 53, № 6. – P. 878–887.
38. Глазов В. М. Фазовые равновесия в системе Cu–Se / В. М. Глазов, Л. С. Пашинкин, В. А. Федоров // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36, № 7. – С. 775–787.
39. Folchandt 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. Folchandt, Th. Schleid // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2001. – Vol. 627. – P. 1411–1413.
40. Абрикосов Н. Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н. Х. Абрикосов, Л. Е. Шелимова. – М. : Наука, 1975. – 220 с.
41. Шелимова Л. Е. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb / Л. Е. Шелимова, В. Н. Томашик, В. И. Грыцив. – М. : Наука, 1991. – 368 с.
42. Лю Цюнь-Хуа. О диселениде германія / Лю Цюнь-Хуа, А. С. Пашинкин, А. В. Новоселова // Журнал неорганической химии. – 1962. – Т. 7, № 9. – С. 2159–2161.
43. Dittmar G. Die kristallstruktur von germanium diselenid / G. Dittmar, H. Schäfer // Acta Cryst. – 1976. – В. 32, № 9. – P. 2726–2728.
44. Investigation of the Ho_2X_3 – Cu_2X – ZX_2 ($X = S, Se; Z = Si, Ge$) Systems / O. S. Lychmanyuk, L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk [and others] // Polish J. Chem. – 2007. – № 81. – P. 353–367.
45. Gotz D. The low- and high-temperature crystal structure of Cu_8GeSe_6 / D. Gotz, M. Behruzi, Th. Hahn // Twelfth European Crystallographic Meeting, Aug. 20–29, 1989 : Collect. Abstr. – Vol. 2. – Moscow : USSR Acad. Sci, 1989. – С. 71.
46. Superspace – group Approach to the Phase Transition of Cu_8GeSe_6 / M. Onoda, M. Ishii, P. Pattison [and others] // J. Solid State Chem. – 1999. – 146. – P. 355–362.

Статтю подано до редколегії
16.12.2009 р.