

УДК 544.344:544.013:546.659:546.665:549.252:549.251:546.22 **Л. Д. Гулай** – доктор хімічних наук, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. В. Марчук – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Фазові рівноваги в системах $\text{Sm}(\text{Ho})_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ при температурі 770 К

Роботу виконано на кафедрі екології та охорони навколишнього середовища ВНУ ім. Лесі Українки

На основі результатів рентгенофазового аналізу досліджено фізико-хімічну взаємодію компонентів у квазіпотрійних системах $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ і $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$. Побудовано ізотермічні перерізи досліджуваних систем при температурі 770 К.

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

Гулай Л. Д., Марчук О. В. Фазовые равновесия в системах $\text{Sm}(\text{Ho})_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ при температуре 770 К. На основании результатов рентгенофазового анализа исследовано физико-химическое взаимодействие компонентов в квазитройных системах $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ и $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$. Построены изотермические сечения исследуемых систем при температуре 770 К.

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

Gulay L. D., Marchuk O. V. Phase Equilibria in the $\text{Sm}(\text{Ho})_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ Systems at 770 K. Interaction of the components in the $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ and $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ 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 сучасної хімії є синтез нових речовин із наступною перспективою створення важливих функціональних матеріалів на їх основі. Дослідження діаграм фазових рівноваг багатоконпонентних систем, які відображають фізико-хімічну взаємодію компонентів, характер утворення проміжних сполук та межі існування твердих розчинів на їх основі сприяють створенню перспективних у практичному використанні матеріалів із передбачуваними характеристиками. Наша робота є одним з етапів систематичного вивчення взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах $\text{Ln}_2\text{X}_3\text{-PbX-D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (Ln – РЗМ; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) [1–3] 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, використовуються як довідковий матеріал у галузі напівпровідникового матеріалознавства та для розширення баз кристалографічних даних і пошуку нових матеріалів. Саме цьому аспекту досліджень присвячено ряд робіт [4–9].

Метою і завданням нашої роботи є встановлення фазових рівноваг у квазіпотрійних системах $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ і $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ при температурі 770 К для пошуку нових тетраарних халькогенідних матеріалів.

Матеріали і методи. Синтез сплавів квазіпотрійних систем $\text{Sm}(\text{Ho})_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ 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 год. Рентгенофазовий аналіз здійснювали за дифрактограмами, які були зняті на дифрактометрі ДРОН-4-13 у межах $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ (CuK_α -випромінювання, крок сканування – $0,05^\circ$, експозиція в кожній точці – 1 с). Обробку даних та визначення кристалічної структури здійснювали за допомогою пакету програм CSD [10].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. В обмежених системах нами підтверджено існування трьох потрійних сполук Sm_2PbS_4 (пр. гр. $\text{Cmc}2_1$), PbSnS_3 (пр. гр. Pnma), Sm_2SnS_5 (пр. гр. $\text{P}2_1/a$) і Ho_2PbS_4 (пр. гр. $\text{Cmc}2_1$). Комплекс проведених досліджень дав змогу побудувати ізотермічні перерізи досліджуваних квазіпотрійних систем при температурі 770 К.

Система $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$. У самарієвмісній системі при температурі відпалу сплавів встановлено існування семи однофазних, одинадцяти двофазних та шести трифазних полів (табл. 1).

Таблиця 1

Фазові поля в системі $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ при 770 К

Поле	Фази
1	$\text{Sm}_2\text{S}_3 + \text{Sm}_2\text{PbS}_4$
2	Sm_2PbS_4
3	$\text{Sm}_2\text{PbS}_4 + \text{PbS}$
4	$\text{PbS} + \text{PbSnS}_3$
5	$\text{PbSnS}_3 + \text{SnS}_2$
6	$\text{SnS}_2 + \text{Sm}_2\text{SnS}_5$
7	$\text{Sm}_2\text{S}_3 + \text{Sm}_2\text{SnS}_5$
8	$\text{Sm}_2\text{S}_3 + \text{Sm}_2\text{PbS}_4 + \text{Sm}_2\text{SnS}_5$
9	$\text{Sm}_2\text{PbS}_4 + \text{Sm}_2\text{SnS}_5$
10	$\text{Sm}_2\text{PbS}_4 + \text{Sm}_2\text{SnS}_5 + \text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$
11	$\text{Sm}_2\text{PbS}_4 + \text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$
12	$\text{Sm}_2\text{PbS}_4 + \text{PbS} + \text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$
13	$\text{PbS} + \text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$
14	$\text{PbS} + \text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12} + \text{PbSnS}_3$
15	$\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12} + \text{PbSnS}_3$
16	$\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12} + \text{PbSnS}_3 + \text{SnS}_2$
17	$\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12} + \text{SnS}_2$
18	$\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12} + \text{SnS}_2 + \text{Sm}_2\text{PbS}_4$
19	$\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12} + \text{Sm}_2\text{PbS}_4$

Розчинність на основі вихідних компонентів квазіпотрійної системи (рис. 1) є незначною ($\approx 1\text{--}2$ мол. % відповідного компонента). Найбільша розчинність спостерігається на основі бінарної сполуки Sm_2PbS_4 . Твердий розчин складу $(\text{Sm}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4)$ ($x = 0 - 0,86$) локалізований уздовж квазібінарної системи $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-PbS}$ (поле 2).

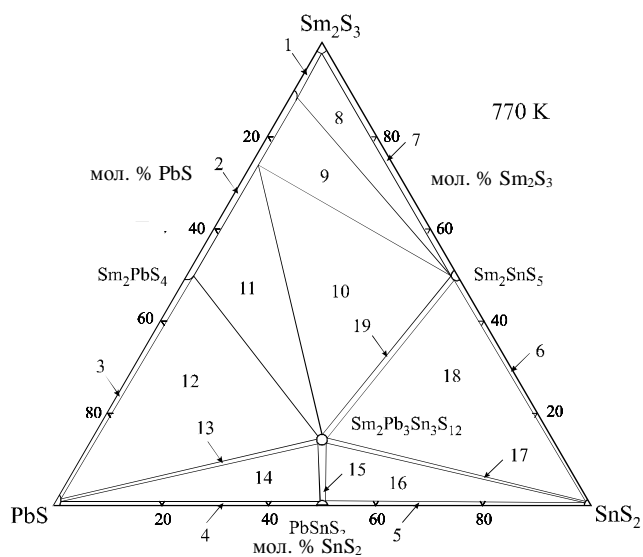


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ при температурі 770 К

Система $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$. У гольмієвмісній системі при температурі відпалу сплавів існує п'ять однофазних, десять двофазних та п'ять трифазних полів (табл. 2). Розчинність на основі вихідних компонентів квазіпотрійної системи є також незначною ($\approx 1\text{--}2$ мол. % відповідного компонента) (рис. 2).

Таблиця 2

Фазові поля в системі $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ при 770 К

Поле	Фази
1	$\text{Ho}_2\text{S}_3 + \text{Ho}_2\text{PbS}_4$

2	PbS + Ho ₂ PbS ₄
3	Ho ₂ S ₃ + SnS ₂
4	PbS + PbSnS ₃
5	PbSnS ₃ + SnS ₂
6	Ho ₂ S ₃ + Ho ₂ Pb ₃ Sn ₃ S ₁₂
7	Ho ₂ PbS ₄ + Ho ₂ Pb ₃ Sn ₃ S ₁₂
8	PbS + Ho ₂ Pb ₃ Sn ₃ S ₁₂
9	Ho ₂ Pb ₃ Sn ₃ S ₁₂ + SnS ₂
10	Ho ₂ Pb ₃ Sn ₃ S ₁₂ + PbSnS ₃
11	PbS + PbSnS ₃ + Ho ₂ Pb ₃ Sn ₃ S ₁₂
12	PbS + Ho ₂ Pb ₃ Sn ₃ S ₁₂ + Ho ₂ PbS ₄
13	Ho ₂ S ₃ + Ho ₂ PbS ₄ + Ho ₂ Pb ₃ Sn ₃ S ₁₂
14	Ho ₂ S ₃ + Ho ₂ Pb ₃ Sn ₃ S ₁₂ + SnS ₂
15	PbSnS ₃ + Ho ₂ Pb ₃ Sn ₃ S ₁₂ + SnS ₂

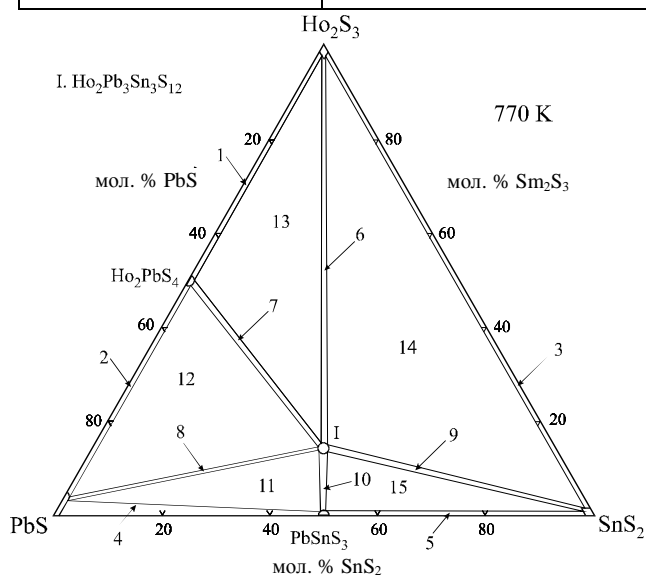


Рис. 2. Ізотермічний переріз системи Ho₂S₃-PbS-SnS₂ при температурі 770 К

Кристалічна структура сполук Sm(Ho)₂Pb₃Sn₃S₁₂. Згідно з літературними даними [8], у тетрарних системах R-Pb-Sn-S (R – рідкісноземельні метали) при співвідношенні компонентів 2 : 3 : 3 : 12 можливе утворення тетрарних сполук. Під час дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах Sm₂S₃-PbS-SnS₂ і Ho₂S₃-PbS-SnS₂ нами підтверджено існування двох тетрарних сполук Sm₂Pb₃Sn₃S₁₂ і Ho₂Pb₃Sn₃S₁₂. Ці сполуки кристалізуються в новому структурному типі La₂Pb₃Sn₃S₁₂, який є похідним від структурного типу Eu₅Sn₃S₁₂ (3Eu²⁺ → Pb, 2Eu³⁺ → PЗМ). На рис. 3 зображено укладку многогранників у структурі сполук Eu₅Sn₃S₁₂ та R₂Pb₃Sn₃S₁₂.

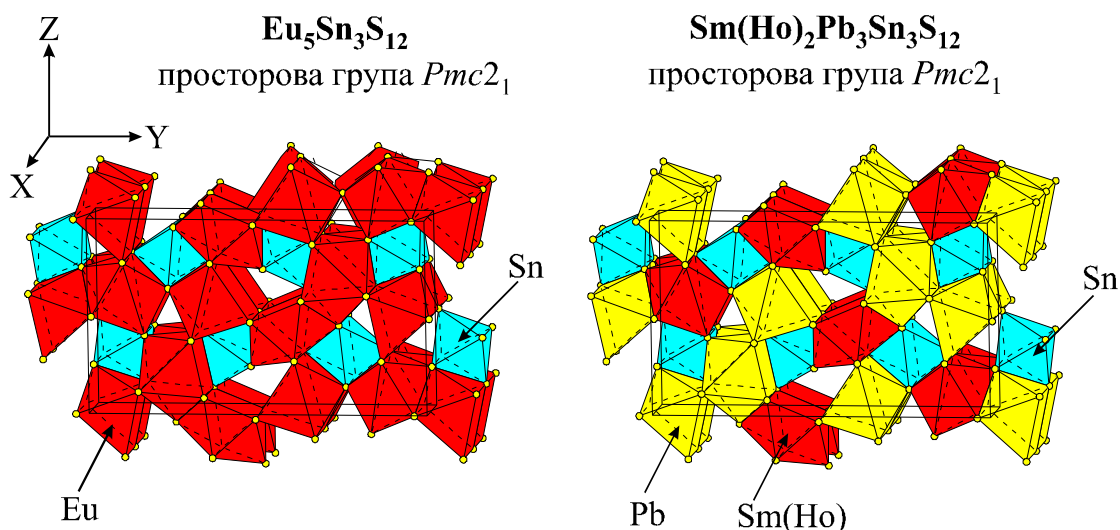


Рис. 3. Укладка многогранників у структурі сполук $\text{Sm}(\text{Ho})_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$

Висновки й перспективи подальших досліджень. У роботі досліджено взаємодію компонентів у квазіпотрійних системах $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ та $\text{Ho}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ при температурі 770 К. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм фазових рівноваг та підтверджено існування чотирьох тернарних (Sm_2PbS_4 , PbSnS_3 , Sm_2SnS_5 , Ho_2PbS_4) і двох тетрарних ($\text{Sm}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Ho}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$) сполук.

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

Література

1. Марчук О. В. 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. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. “Хімічні науки”. – 2008. – № 13. – С. 24–27.
2. 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. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. “Хімічні науки”. – 2009. – № 24. – С. 14–19.
3. Блашко Н. М. Система $\text{La}_2\text{Se}_3\text{-PbSe-GeSe}_2$ при 770 К / Н. М. Блашко, І. П. Руда, О. В. Марчук, Л. Д. Гулай // Матеріали IV Міжнар. наук.-практ. конф. студ. і асп. “Волинь очима молодих науковців : минуле, сучасне, майбутнє”, Луцьк, 12–13 трав. 2010 р. – Луцьк : РВВ Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки, 2010. – Т. 2. – С. 331–332.
4. Marchuk O. V. Investigation of the $\text{Y}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ system at 770 K / O. V. Marchuk, I. P. Ruda, L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk // Polish journal of the chemistry. – 2007. – Vol. 81. – P. 425–432.
5. Руда І. П. Дослідження системи $\text{Y}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ при 770 К / І. П. Руда, Л. Д. Гулай, О. В. Марчук, І. Д. Олексеюк // Матеріали I Міжнар. наук.-практ. конф. студ. і асп. “Волинь очима молодих науковців : минуле, сучасне, майбутнє”, Луцьк, 18–19 квіт. 2007 р. – Луцьк : РВВ “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки, 2007. – Т. 2. – С. 26–27.
6. Моружко А. С. Ізотермічний переріз системи $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-PbS-SnS}_2$ при 770 К / А. С. Моружко, Л. Д. Гулай, О. В. Марчук, І. Д. Олексеюк // Матеріали I Міжнар. наук.-практ. конф. студ. і асп. “Волинь очима молодих науковців : минуле, сучасне, майбутнє”, Луцьк, 18–19 квіт. 2007 р. – Луцьк : РВВ “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки, 2007. – Т. 2. – С. 145–146.
7. Гулай Л. Кристалічна структура сполук $\text{R}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er and Tm) / Л. Гулай, І. Руда, О. Марчук, І. Олексеюк // Одинадцята наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2007” : зб. наук. пр. Львів, 30 трав. – 1 черв. 2007 р. – Л. : ВЦ Львів. нац. ун-ту ім. Івана Франка, 2007. – С. Н13.
8. Gulay L. D. Crystal structures of the $\text{R}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er and Tm) compounds / L. D. Gulay, I. P. Ruda, O. V. Marchuk, I. D. Olekseyuk // J. Alloys and compounds. – 2008. – Vol. 457. – P. 204–208.
9. Руда І. П. Системи $\text{Y}_2\text{X}_3\text{-PbX-SnX}_2$ при 770 К / І. П. Руда, О. В. Марчук, Л. Д. Гулай, І. Д. Олексеюк // Матеріали II Міжнар. наук.-практ. конф. студ. і асп. “Волинь очима молодих науковців : минуле, сучасне, майбутнє”, Луцьк, 16–17 квіт. 2008 р. – Луцьк : РВВ “Вежа” ВДУ ім. Лесі Українки, 2007. – Т. 2. – С. 149–151.

10. 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 12th European Crystallogr. Meet., Moscow, USSR, 20–28 August. – Moscow, 1989. – Vol. 3. – P. 155.

Статтю подано до редколегії
18.02.2010 р.