

УДК 544.34:542.22

О.В. Марчук, В.Я. Шемет, О.В. Смітюх, Л.Д. Гулай
СИСТЕМА CoS – Er₂S₃ – SiS₂ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА
СПОЛУКИ Er₃Co_{0,5}SiS₇

Методами порошкової дифрактометрії вивчено взаємодію компонентів у системі CoS – Er₂S₃ – SiS₂ за температури 770 К. Виявлено існування та вивчено методом порошку кристалічну структуру тетрарної сполуки Er₃Co_{0,5}SiS₇.

Ключові слова: ізотермічний переріз, порошкова дифрактометрія, метод порошку, кристалічна ґратка.

Рис. 3. Табл. 4. Літ. 15.

О.В. Марчук, В.Я. Шемет, А.В. Смітюх, Л.Д. Гулай
СИСТЕМА CoS – Er₂S₃ – SiS₂ ЗА ТЕМПЕРАТУРЫ 770 К И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ
СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЯ Er₃Co_{0,5}SiS₇

Методами порошковой дифрактометрии изучено взаимодействие компонентов в системе CoS – Er₂S₃ – SiS₂ за температуры 770 К. Обнаружено существование и изучена методом порошка кристаллическая структура тетрарного соединения Er₃Co_{0,5}SiS₇.

Ключевые слова: изотермическое сечение, порошковая дифрактометрия, метод порошка, кристаллическая решетка.

O. Marchuk, V. Shemet, A. Smityuh, L. Gulay
THE CoS – Er₂S₃ - SiS₂ SYSTEM AT 770 K AND THE CRYSTAL STRUCTURE OF Er₃Co_{0,5}SiS₇
COMPOUND

The interaction of components in the CoS – Er₂S₃ – SiS₂ system at 770 K has been determined using X-Ray powder diffraction. The existence of quaternary compound Er₃Co_{0,5}SiS₇ has been established. The crystal structure of this compound was investigated by means of X-Ray powder diffraction.

Keywords: isothermal section, powder diffraction, powder method, crystal lattice.

Постановка проблеми. Вивчення характеру взаємодії компонентів у складних РЗМ-вмісних халькогенідних системах і дослідження кристалічної структури сполук, що в них утворюються, є основою для створення нових матеріалів з якісно новими фізико-хімічними характеристиками.

Дослідження системи CoS – Er₂S₃ – SiS₂ є одним із етапів систематичного дослідження квазіпотрійних систем DS – R₂S₃ – C^{IV}S₂ (D – d-елемент, R – РЗМ, C^{IV} – Si, Ge, Sn) [1], [2], [3] і ін. Компонентами досліджуваної системи є квазібінарні сполуки, кристалічна структура яких є детально вивченою та описаною у літературі (табл. 1).

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики бінарних сполук CoS, Er₂S₃ та SiS₂

Сполука	Просторова група	Параметри комірки, нм			Література
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
CoS	<i>P6₃/mmc</i>	0,337	–	0,516	[4]
	– // –	0,3384	–	0,5196	[5]
	– // –	0,344	–	0,579	[6]
Er ₂ S ₃	<i>Pnma</i>	1,0526(5)	0,3824(3)	1,0374(5)	[7]
	<i>P2₁/m</i>	1,740	0,398	1,009	[8]
		<i>β</i> = 98,67			
	– // –	1,744179(90)	0,39822(3)	1,01013(6)	[9]
		<i>β</i> = 98,688(4)			
	– // –	1,0901(1)	0,3896(1)	1,1167(1)	[10]
<i>β</i> = 108,804(5)					
– // –	1,0901(1)	0,3896(1)	1,1167(1)	[11]	
	<i>β</i> = 98,66(1)				
SiS ₂	<i>I4 2d</i>	0,5420(4)	0,5420(4)	0,8718(4)	[12]
	<i>Ibam</i>	0,9545(3)	0,5564(2)	0,5552(2)	[13]

Метою даного дослідження є встановлення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі CoS – Er₂S₃ – SiS₂ за температури 770 К.

Матеріали і методи дослідження. Синтез сплавів досліджуваної системи 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 за температури 770 К проводили протягом 500 годин.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали за дифрактограмами, які були зняті на дифрактометрі ДРОН 4-13 у межах $2\Theta = 10 - 80^\circ$ (CuK_α -випромінювання, крок сканування – $0,05^\circ$, експозиція у кожній точці – 5 с).

Дифрактограма сплаву складу $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ для обрахунку кристалічної структури була отримана на дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK_α випромінювання, $2\Theta = 10 - 100^\circ$, крок зйомки $0,02^\circ$, експозиція у кожній точці – 20 с).

Обробку даних та визначення кристалічної структури тетравної сполуки здійснювали за допомогою пакету програм CSD [14].

Основні результати дослідження. Комплекс проведених досліджень дав змогу побудувати ізотермічний переріз досліджуваної квазіпотрійної системи (рис. 1). За температури відпалу сплавів (770 К), при співвідношенні вихідних компонентів 1 : 3 : 2, нами встановлено існування нової тетравної сполуки складу $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$, яка кристалізується в гексагональній сингонії (ПГ $R\bar{6}_3$) та перебуває в стані термодинамічної рівноваги із бінарними сполуками CoS , Er_2S_3 та SiS_2 .

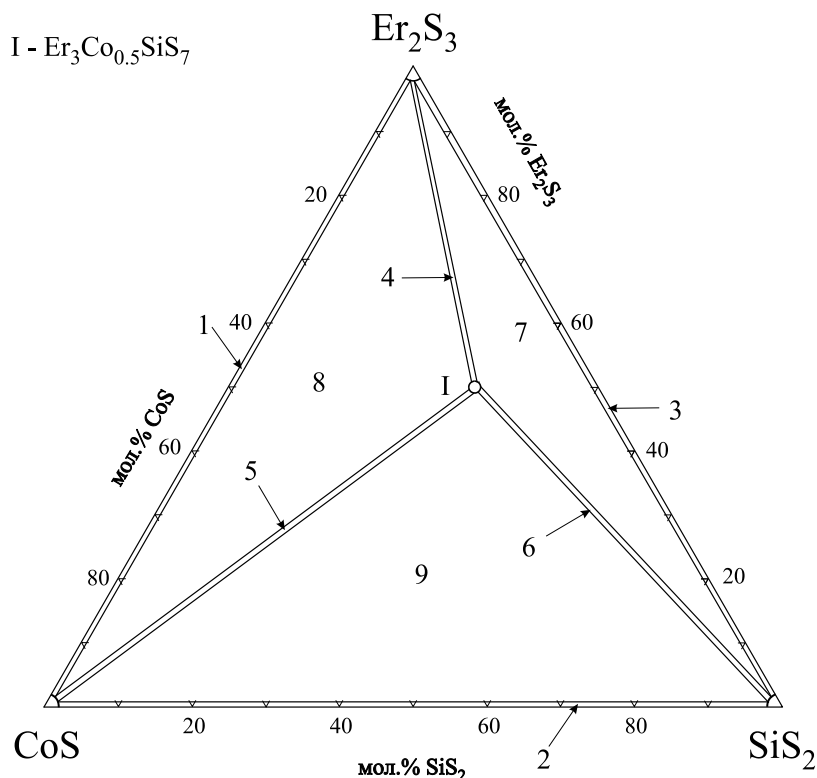


Рис. 1. Ізотермічний переріз системи $\text{CoS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$ за температури 770 К.

Ізотермічний переріз складається із чотирьох однофазних, шести двофазних та трьох трифазних полів (табл. 2).

Таблиця 2. Фазові поля в системі $\text{CoS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$ за температури 770 К

№ поля	Фази
1.	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{CoS}$
2.	$\text{CoS} + \text{SiS}_2$
3.	$\text{SiS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3$
4.	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$
5.	$\text{CoS} + \text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$
6.	$\text{SiS}_2 + \text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$
7.	$\text{SiS}_2 + \text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$
8.	$\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{CoS} + \text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$
9.	$\text{CoS} + \text{SiS}_2 + \text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$

Розчинність на основі вихідних компонентів та тетравної сполуки є незначною та не перевищує 1 – 2 мол. % за температури 770 К.

Кристалічна структура сполуки $Er_3Co_{0,5}Si_7$. Умови рентгенівського експерименту та кристалографічні характеристики структури сполуки $Er_3Co_{0,5}Si_7$ наведено в таблиці 3.

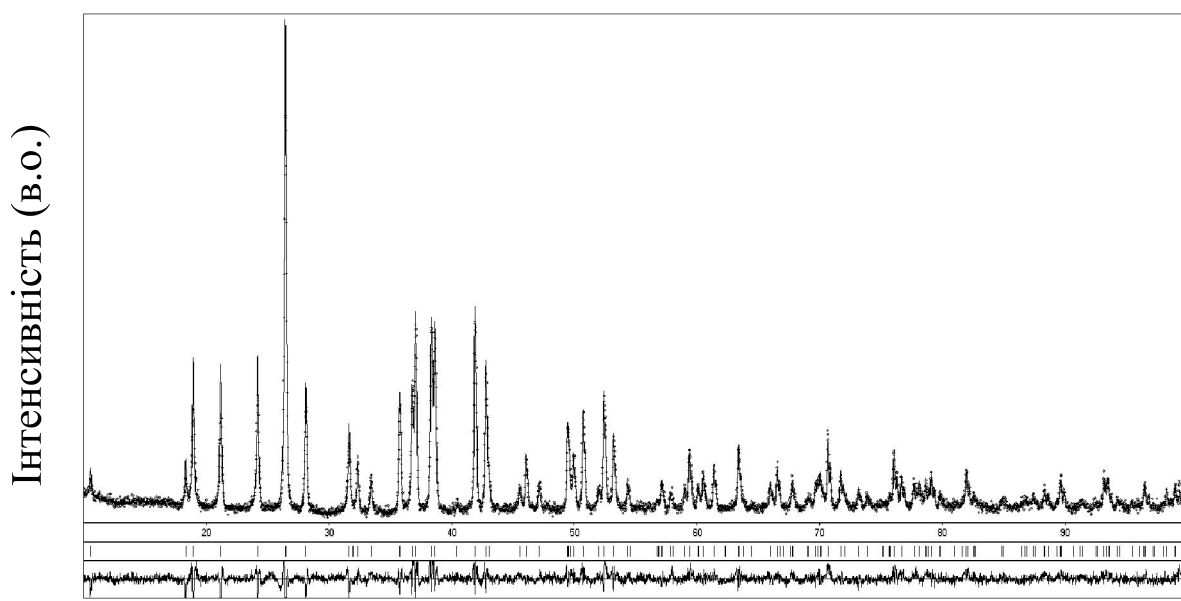
Таблиця 3. Результати дослідження кристалічної структури сполуки $Er_3Co_{0,5}Si_7$

Число формульних одиниць (Z)	2
Просторова група	$P6_3$
a, (нм)	0,97056(2)
c, (нм)	0,56599(2)
Об'єм комірки (нм ³)	0,46173(3)
Кількість атомів в комірці	23
Густина (обрахована) (г/см ³)	5,6369(4)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	705,97
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154178
Дифрактометр	ДРОН-4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	CSD
Кількість атомних позицій	6
Кількість вільних параметрів	20
2 Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	99,49; 0,495
R_I	0,0000
R_P	0,2138
Фактор шкали	0,40362(9)
Вісь текстури і параметр	[001] 1,02(2)

Таблиця 4. Параметри атомів для $Er_3Co_{0,5}Si_7$

Атоми	ПСТ	x/a	y/b	z/c	$B_{130} \times 10^2$ (нм ²)
Er	6(c)	0,3592(1)	0,1333(1)	0,4643(9)	0,40(3)
Co	2(a)	0	0	0,730*	0,77(7)
Si	2(b)	2/3	1/3	0,868(2)	1,02(7)
S1	2(b)	0,1606(6)	0,2542(5)	0,502(1)	0,35(6)
S2	6(c)	0,5777(7)	0,1038(7)	0,740(1)	0,45(6)
S3	6(c)	2/3	1/3	0,231(2)	0,68(6)

* – зафіксовано



2 Θ

Рис. 2. Експериментальна і розрахована дифрактограми сполуки $Er_3Co_{0,5}Si_7$ та їх різницева

© О.В. Марчук, В.Я. Шемет, О.В. Смітюх, Л.Д. Гулай

Аналіз індексів hkl рефлексів та їх інтенсивностей вказав на можливу приналежність структури сполуки $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ до структурного типу $\text{La}_3\text{Mn}_{0,50}\text{SiS}_7$ (ПГ $P6_3$; $a = 1,0262(1)$ нм, $c = 0,5767(1)$ нм) [15].

Уточнення координат та ізотропних теплових параметрів атомів (табл. 4) привело до задовільних значень фактора розбіжності. Експериментальна та розрахована дифрактограми сполуки при цих параметрах атомів, а також різниця між ними, представлені на рис. 2.

На рис. 3 представлено проекцію елементарної комірки і координаційні поліедри, утворені атомами, у структурі сполуки $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$.

В структурі цієї сполуки атоми Ербію оточені 7 атомами Сульфуру. Атоми Кобальту зосереджені, практично, в центрі октаєдрів, а от атоми Кремнію зосереджені в тетраєдрах. Атоми S1 і S3 розміщені в тетраєдрах, а атоми S2 оточені 6 катіонами.

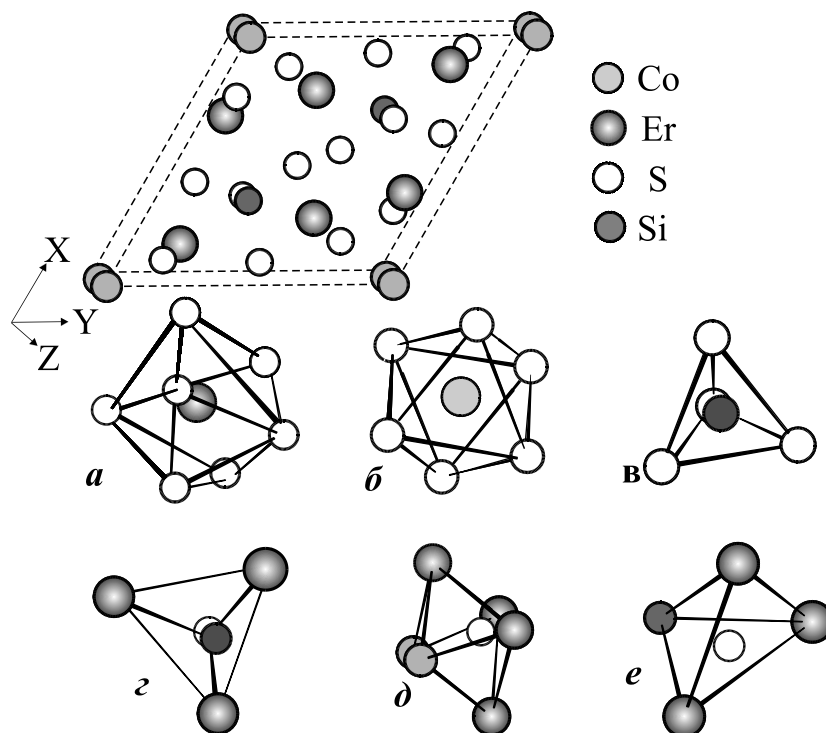


Рис. 3. Проекція елементарної комірки і координаційні поліедри для атомів Er (а), Co (б) Si (в), S1 (г), S2 (д) і S3 (е) в структурі сполуки $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$.

Висновки. У роботі досліджено взаємодію між компонентами квазіпотрійної системи $\text{CoS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{SiS}_2$. Шляхом побудови ізотермічного перерізу встановлено фазові рівноваги у цій системі за температури 770 К.

Також встановлено, що за температури відпалу сплавів (при співвідношенні вихідних компонентів 1 : 3 : 2) у дослідженій системі утворюється нова тетрарна сполука $\text{Er}_3\text{Co}_{0,5}\text{SiS}_7$ (ПГ $P6_3$). Методом порошку вивчено її кристалічну структуру.

1. Марчук О. Кристалічна структура сполук $\text{RMn}_{0,5}\text{GeS}_7$ / О. Марчук, Л. Гулай, М. Дашкевич // Збірник наукових праць: Тринадцята наукова конференція "Львівські хімічні читання – 2011". – Львів, 28 травня – 1 червня 2011 р. – Львів: ВЦ Львів. нац. ун-ту імені Івана Франка, 2011. – С. Н46.
2. Блашко Н.М., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Система $\text{MnS} - \text{Pr}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ за температури 770 К // Сборник научных трудов SWorld. Материалы международной научно-практической конференции "Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте 2012" – Выпуск 2. Том 9. – Одесса: Куприенко, 2012 – 91 с.
3. Марчук О. В. Система $\text{NiS} - \text{GeS}_2 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ за температури 770 К / О. В. Марчук, Л. Д. Гулай, І. І. Мороз // Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи / Матеріали ІІ всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів, 19-20 жовтня 2012 року. – Луцьк: РВВ ЛНТУ, 2012. – С. 113-116.
4. Schoenberg N. The tungsten carbide and nickel arsenide structures // Acta Metallurgica – 1954. – V.2. – P. 427-432.
5. Kuznetsov V.G., Sokolova M.A., Palkina K.K., Popova Z.V. The cobalt-sulfur system // Inorganic Materials – 1965. – V.1., №5 – P. 617-632.
6. Barthelemy E., Carcaly C. Phase relations and ageing effects in $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ system // Journal of Solid State Chemistry – 1987. – V.66. – P. 191-203.

7. Range K.J., Leeb R. Hochdruckmodifikationen der Lanthaniden(III) sulfide Ln_2S_3 (Ln = Lu – Ho, Y) mit U_2S_3 - Struktur // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie. – 1975. – V.30. – P.889-895.
8. Grizik A.A., Eliseev A.A., Borodulenko G.P., Kuz'micheva G.M., Tolstova V.A. Lanthanon sesquisulfides (Ln_2S_3) related to delta holmium sulfide // Zhurnal Neorganicheskoi Khimii. – 1976. – V.21. – P.3208-3211.
9. Schleid T., Lissner F. Einkristalle von A- Nd_2S_3 , U- Ho_2S_3 , D- Er_2S_3 und E- Lu_2S_3 durch Oxidation reduzierter Chloride der Lanthanide mit Schwefel // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1992. – V.615. – P.19-26.
10. Fang C.M., Meetsma A., Wiegers G.A., Boom G. Synthesis and crystal structure of F-type erbium sesquisulfide, F- Er_2S_3 // Journal of Alloys Compd. – 1993. – V.201. – P.255-259.
11. Landa-Canovas A.R., Amador U., Otero-Diaz L.C. Crystal structure and microstructure of delta- (Er_2S_3) // Journal of Alloys Compd. – 2001. – V.323. – P.91-96.
12. Prewitt C. T., Young H. S. Germanium and silicon disulfides: Structure and synthesis // Science – 1965. – V.149. – P.535-537.
13. Peters J., Krebs B. Silicon disulphide and silicon diselenide: A reinvestigation // Acta Crystallographica B – 1982. – V.38. – P.1270-1272.
14. 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, – 1989. – Vol. 3. – P.155.
15. Huch M.R. Crystal structures of the $\text{R}_3\text{Mg}_{0.5}\text{GeS}_7$ (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Er) compounds / M.R. Huch, L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk // J. Alloys Compd. – 2006. – Vol. 424. – P. 114–118.

Стаття надійшла до редакції 27.04.2013.