

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 $\text{Sm}_2\text{X}_3\text{--Cu}_2\text{X--GeX}_2$ (X – S, Se) при 870 К

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

За результатами РФА та РСА побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем  $\text{Sm}_2\text{X--Cu}_2\text{X--GeX}_2$ , де X – S, Se, при 870 К. У сульфуровмісній системі підтверджено існування шести тернарних сполук:  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{SmCuS}_2$ ,  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ ,  $\text{Sm}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та тетрарної  $\text{Sm}_3\text{CuGeS}_7$ . У селеновмісній системі підтверджено існування чотирьох тернарних сполук:  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{SmCuSe}_2$ ,  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$  та тетрарної  $\text{Sm}_3\text{CuGeSe}_7$ . Існування нових сполук не встановлено. Відомі в літературі сполуки  $\text{Sm}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{GeSe}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{Se}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Ge}_3\text{Se}_9$  не виявлені.

**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  $\text{Sm}_2\text{X}_3\text{--Cu}_2\text{X--GeX}_2$  (X – S, Se) при 870 К.** По результатам РФА и РСА построены изотермические разрезы квазитройных систем  $\text{Sm}_2\text{X--Cu}_2\text{X--GeX}_2$ , где X – S, Se, при 870 К. В системе с серой подтверждено существование шести тернарных соединений:  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{SmCuS}_2$ ,  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ ,  $\text{Sm}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  и тетрарного  $\text{Sm}_3\text{CuGeS}_7$ . В системе с селеном подтверждено существование четырех тернарных соединений:  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{SmCuSe}_2$ ,  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$  и тетрарного  $\text{Sm}_3\text{CuGeSe}_7$ . Существование новых соединений не установлено. Известные в литературе соединения  $\text{Sm}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{GeSe}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{Se}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Ge}_3\text{Se}_9$  не установлены.

**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  $\text{Sm}_2\text{X}_3\text{--Cu}_2\text{X--GeX}_2$  (X – S, Se) Systems at 870 K.** The isothermal sections of the quasiternary  $\text{Sm}_2\text{X}_3\text{--Cu}_2\text{X--GeX}_2$  (X – S, Se) systems at 870 K has been constructed using the methods of X-Ray phase and structural analyses. The existence of six ternary:  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{SmCuS}_2$ ,  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ ,  $\text{Sm}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  and one quaternary  $\text{Sm}_3\text{CuGeS}_7$  compounds has been confirmed in the sulfur containing system. The existence of four ternary:  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{SmCuSe}_2$ ,  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$  and one quaternary  $\text{Sm}_3\text{CuGeSe}_7$  compounds has been confirmed in the selenium containing system. The existence of new compounds hasn't been established. The  $\text{Sm}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{GeSe}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{Se}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Ge}_3\text{Se}_9$  compounds known from the literature weren't confirmed.

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

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Серед багатоконпонентних систем великий інтерес викликають халькогенідні системи, одним із компонентів яких є рідкісноземельний метал, завдяки специфічним термічним, електричним, магнітним та оптичним властивостям сполук, що в них утворюються.

Квазіподвійні системи  $\text{Sm}_2\text{X}_3\text{--Cu}_2\text{X}$ ,  $\text{Cu}_2\text{X--GeX}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{X}_3\text{--GeX}_2$  утворюють квазіпотрійні системи  $\text{Sm}_2\text{X}_3\text{--Cu}_2\text{X--GeX}_2$ , де X – S, Se, які раніше не досліджувались, але є цікавими і з точки зору вивчення систем типу  $\text{Ln}^{\text{III}}\text{X}_3\text{--A}^{\text{I}}\text{X}_2\text{--C}^{\text{IV}}\text{X}_2$ , де  $\text{A}^{\text{I}}$  – Ag, Cu,  $\text{Ln}^{\text{III}}$  – рідкісноземельний метал,  $\text{C}^{\text{IV}}$  – Si,

Ge, Sn, X – халькоген, і з точки зору практичного інтересу до властивостей та структури тернарних і тетрарних сполук, що в них утворюються.

**Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.** Системи  $\text{Sm}_2\text{X}_3\text{--Cu}_2\text{X}$  вивчалися у роботах [1–3]. У сульфуровмісній системі встановлено існування сполук  $\text{SmCuS}_2$ , що плавиться інконгруентно при 1435 К, та  $\text{Sm}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$ , що плавиться конгруентно при 1400 К, має широку область гомогенності при цій температурі – 8–30 мол. %  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ , яка дуже звужується з пониженням температури і становить 8,5–9,5 мол. %  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  при кімнатній температурі. У селеновмісній системі встановлено існування сполук  $\text{SmCuSe}_2$ , що плавиться інконгруентно при 1273 К та  $\text{SmCu}_5\text{Se}_4$ , яка існує у температурному інтервалі 1040–1340 К [3].

Діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{S--GeS}_2$  досліджена авторами [4–6]. Установлено існування сполук  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  та  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ , що утворюються за перитектичними реакціями при 1253 К та 1213 К відповідно. Для  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  встановлено фазовий перехід при 328 К. Авторами [7] синтезовано сполуку  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ , яка теж утворюється в цій системі, та досліджено її кристалічну структуру.

Дослідженню системи  $\text{Cu}_2\text{Se--GeSe}_2$  присвячено роботи [8–11]. Вони відрізняються між собою і за характером утворення тернарної сполуки  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , і за складом ще однієї фази ( $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  чи  $\text{Cu}_6\text{GeSe}_5$ ). Авторами [11] підтверджено існування двох тернарних сполук –  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  та  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ .  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  плавиться конгруентно при 1053 К. Перитектичному процесу  $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \rightleftharpoons \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  при 1083 К відповідає утворення  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ . Взаємодії  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  з  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , а також  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  з  $\text{GeSe}_2$  мають евтектичний характер; координати евтектичних точок – 38 мол. %  $\text{GeSe}_2$  і 1033 К; 83 мол. %  $\text{GeSe}_2$  і 960 К відповідно. Розчинність на основі бінарних і тернарних сполук незначна [11].

Системи  $\text{Sm}_2\text{X}_3\text{--GeX}_2$  вивчалися авторами [12–14]. У системах встановлено існування таких сполук:  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$  [12],  $\text{Sm}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  [12],  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$  [13],  $\text{Sm}_2\text{GeSe}_5$  [14],  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{Se}_7$  [14],  $\text{Sm}_2\text{Ge}_3\text{Se}_9$  [14].

Авторами [15; 16] синтезовано та досліджено кристалічні структури тернарних сполук  $\text{Sm}_3\text{CuGeX}_7$ .

Відомості про кристалохімічні характеристики бінарних, тернарних та тетрарних сполук наведено у табл. 1, 2.

Таблиця 1

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

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	[17]
		1,118	2,7328	1,3491	
$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	0,349	–	0,668	[17]
$\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$	–	0,5735	–	–	[17]
$\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$	<i>Pnam</i>	0,766	1,595	0,422	[18]
$\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3$	<i>Pnam</i>	0,733	1,512	0,390	[19]
$\beta\text{-Sm}_2\text{S}_3$	<i>I4<sub>3</sub>d</i>	0,8429	–	–	[20]
$\alpha\text{-GeS}_2$	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	0,664	1,615 $\beta = 90,88^\circ$	1,143	[21]
$\beta\text{-GeS}_2$	<i>Pc</i>	0,688	2,255 $\beta = 120,45^\circ$	0,681	[22; 23]
$\text{SmCuS}_2$	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	0,639	0,710 $\beta = 98,17^\circ$	0,679	[24]
$\text{SmCuS}_2$	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	0,6472	0,7109 $\beta = 98,403^\circ$	0,6781	[25]
$\text{Sm}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$	<i>P3</i>	0,7893	–	0,647	[26]
$\text{Sm}_5\text{CuS}_8$	<i>I4<sub>3</sub>d</i>	...	–	–	[24]
$\text{SmCu}_3\text{S}_3$	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	0,655	0,720 $\beta = 98^\circ$	0,700	[27; 28]

Sm <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> S <sub>12</sub>	<i>R3c</i>	0,1919	–	0,795	[12]
Sm <sub>3</sub> Ge <sub>1,25</sub> S <sub>7</sub>	<i>P6<sub>3</sub></i>	0,1003	–	0,574	[12]
Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	куб.	0,530	–	–	[29]
		0,5317	–	–	[30; 31]
Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	тетрагон.	0,5320	–	1,041	[32]
		0,5326	–	0,5219	[33]
		0,5317	–	0,5219	[29]
Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	<i>Bb</i>	0,6436	0,6436 $\beta = 108,37^\circ$	1,1298	[33]
Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	<i>Bm</i>	0,7464	2,238	1,0640 $\gamma = 91,87^\circ$	[5]
Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	<i>Cc</i>	0,6449	1,1319 $\beta = 108,37^\circ$	0,6428	[34]
Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	<i>Imm2</i>	1,1321	0,3766	0,521	[35]
Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>	–	0,990	–	–	[5]
Cu <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	0,9790	1,3205 $\beta = 100,90^\circ$	0,9942	[7]
Sm <sub>3</sub> CuGeS <sub>7</sub>	<i>P6<sub>3</sub></i>	1,00144	–	0,57714	[15]
		1,00106	–	0,577029	[16]

Таблиця 2

Кристалохімічні характеристики сполук системи Sm<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Cu<sub>2</sub>Se–GeSe<sub>2</sub>

Сполука	Просторова група	Періоди елементарної комірки			Література
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
$\alpha$ -Cu <sub>2</sub> Se	$F\bar{4}3m$	0,5747	–	–	[17]
$\alpha$ -Cu <sub>2</sub> Se	–	0,6808	–	0,6103	[36]
		1,151	–	1,174	[17]
$\alpha$ -Cu <sub>2</sub> Se	–	1,120	0,8275	0,415	[37]
$\alpha$ -Cu <sub>2</sub> Se	–	1,4087	2,0481 $\beta = 90^\circ 23'$	0,4145	[38]
$\beta$ -Cu <sub>2</sub> Se	$F\bar{4}3m$	0,5840	–	–	[17; 39]
$\alpha$ -Sm <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	<i>Pnma</i>	1,1273	0,4091	1,1032	[40]
$\beta$ -Sm <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	$I\bar{4}3d$	0,8782	–	–	[40]
$\alpha$ -GeSe <sub>2</sub>	<i>Pmmm</i>	0,6953	1,2220	2,304	[41; 42]
		0,6939	1,2196	2,229	[43]
$\beta$ -GeSe <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	1,186	1,688	0,7036	[42]
		0,7016	1,6796 $\beta = 90^\circ 65'$	1,1831	[44]
SmCuSe <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	0,659	0,737 $b = 97,23^\circ$	0,706	[24]
SmCuSe <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	0,659	0,738 $b = 97,5^\circ$	0,704	[3]
SmCuSe <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	0,66655	0,73825 $b = 97,115^\circ$	0,70724	[45]
Sm <sub>5</sub> CuSe <sub>8</sub>	$I\bar{4}3d$	0,8798	–	–	[24; 46]
SmCu <sub>5</sub> Se <sub>4</sub>	гекс.	1,205	–	1,205	[47]
Sm <sub>3</sub> CuSe <sub>6</sub>	<i>Pbcm</i>	0,70953	0,73891	1,68998	[48]
Sm <sub>3</sub> Ge <sub>1,25</sub> Se <sub>7</sub>	<i>P6<sub>3</sub></i>	1,045	–	0,603	[13]

$\alpha$ -Cu <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub>	<i>Imm2</i>	1,1854 1,1860	0,3955 0,396	0,5484 0,5485	[35] [10]
$\alpha$ -Cu <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub>	$\bar{I}4\ 3d$	0,559	–	1,097	[31]
$\beta$ -Cu <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub>	<i>Cm</i>	0,6772	0,39560 $\beta = 125,83^\circ$	0,39580	[49]
$\alpha$ -Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	<i>P6<sub>3</sub>cm</i>	1,2632 1,26438	–	1,1758 1,17570	[50] [51]
$\beta$ -Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	<i>P6<sub>3</sub>mc</i>	0,7632 0,73164	–	1,1782 1,17679	[50] [51]
Sm <sub>3</sub> CuGeSe <sub>7</sub>	<i>P6<sub>3</sub></i>	1,04216(3) 1,04091(9)	–	0,60447(3) 0,60382(6)	[15] [16]

**Матеріали і методи.** Для дослідження ізотермічних перерізів квазіпотрійних систем Sm<sub>2</sub>X<sub>3</sub>–Cu<sub>2</sub>X–GeX<sub>2</sub> синтезовано по 28 зразків у кожній системі. Сплави готували з простих речовин високої чистоти (S – 99,999 мас. %, Se – 99,997 мас. %, Sm – 99,99 мас. %, Ge – 99,9994 мас. %, Cu – 99,999 мас. %) методом прямого одноступінчастого синтезу у вакуумованих до залишкового тиску 10<sup>-4</sup> 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<sub>α</sub>-випромінювання) аналізів. Для проведення фазового аналізу сплавів розраховано теоретичні дифрактограми бінарних, тернарних і тетрарних сполук, що утворюються в цих системах чи є їх компонентами, та порівняно з експериментальними.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Використовуючи літературні дані щодо систем Cu<sub>2</sub>X–Sm<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>X–GeX<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>X<sub>3</sub>–GeX<sub>2</sub>, де X – S, Se, та власні дослідження окремих сплавів методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів, побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем Sm<sub>2</sub>X<sub>3</sub>–Cu<sub>2</sub>X–GeX<sub>2</sub>, де X – S, Se, при 870 К (рис. 1, 2).

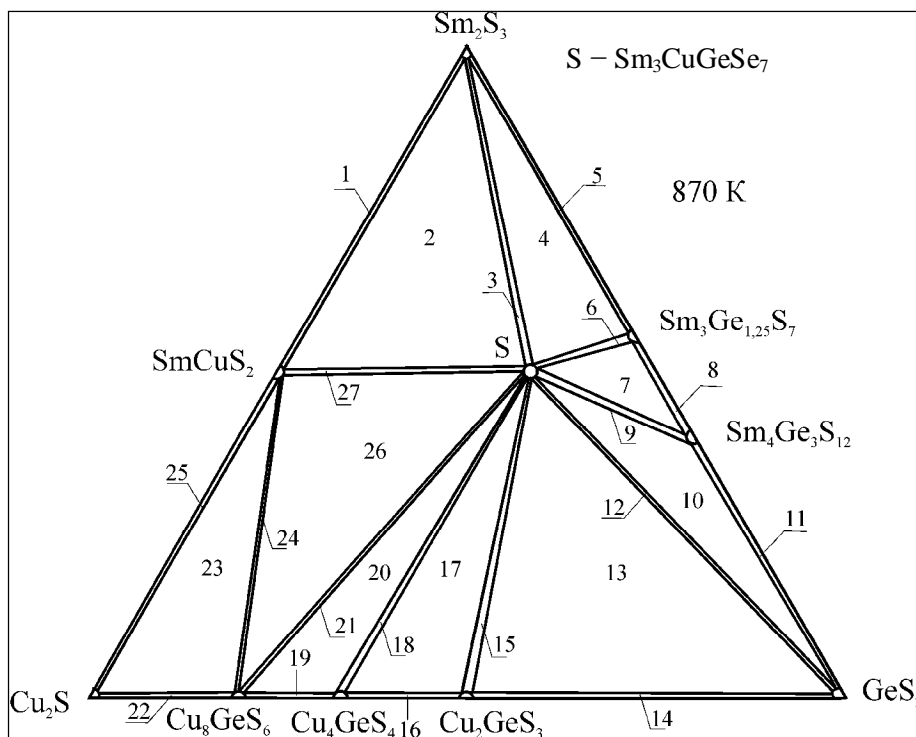


Рис. 1. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Cu<sub>2</sub>S–GeS<sub>2</sub> при 870 К

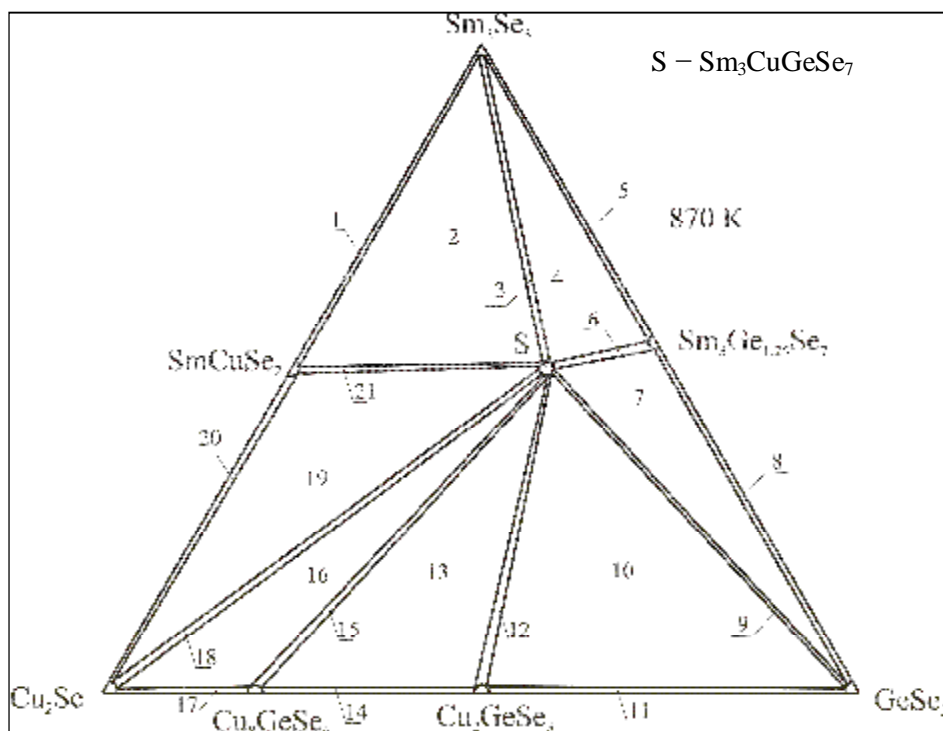


Рис. 2. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Sm_2S_3-Cu_2Se-GeSe_2$  при 870 К

Ізотермічний переріз системи  $Sm_2S_3-Cu_2S-GeS_2$  при 870 К характеризується незначною розчинністю на основі всіх сполук системи. Тетрарна сполука  $Sm_3CuGeS_7$  перебуває в рівновазі з усіма тернарними сполуками, а також  $Sm_2S_3$  і  $GeS_2$ . Поля фазових рівноваг наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Поля фазових рівноваг квазіпотрійної системи  $Cu_2S-Sm_2S_3-GeS_2$  при 870 К

№ з/п	Область	Фази, що перебувають у рівновазі
1	двофазна	$SmCuS_2 + Sm_2S_3$
2	трифазна	$SmCuS_2 + Sm_2S_3 + Sm_3CuGeS_7$
3	двофазна	$Sm_2S_3 + Sm_3CuGeS_7$
4	трифазна	$Sm_2S_3 + Sm_3CuGeS_7 + Sm_3Ge_{1,25}S_7$
5	двофазна	$Sm_2S_3 + Sm_3Ge_{1,25}S_7$
6	двофазна	$Sm_3CuGeS_7 + Sm_3Ge_{1,25}S_7$
7	трифазна	$Sm_3CuGeS_7 + Sm_3Ge_{1,25}S_7 + Sm_4Ge_3S_{12}$
8	двофазна	$Sm_3Ge_{1,25}S_7 + Sm_4Ge_3S_{12}$
9	двофазна	$Sm_3CuGeS_7 + Sm_4Ge_3S_{12}$
10	трифазна	$Sm_3CuGeS_7 + Sm_4Ge_3S_{12} + GeS_2$
11	двофазна	$Sm_4Ge_3S_{12} + GeS_2$
12	двофазна	$Sm_3CuGeS_7 + GeS_2$
13	трифазна	$Sm_3CuGeS_7 + GeS_2 + Cu_2GeS_3$
14	двофазна	$Cu_2GeS_3 + GeS_2$
15	двофазна	$Cu_2GeS_3 + Sm_3CuGeS_7$
16	двофазна	$Cu_4GeS_4 + Cu_2GeS_3$
17	трифазна	$Cu_4GeS_4 + Sm_3CuGeS_7 + Cu_2GeS_3$

18	двофазна	$\text{Cu}_4\text{GeS}_4 + \text{Sm}_3\text{CuGeS}_7$
19	двофазна	$\text{Cu}_8\text{GeS}_6 + \text{Cu}_4\text{GeS}_4$
20	трифазна	$\text{Cu}_8\text{GeS}_6 + \text{Sm}_3\text{CuGeS}_7 + \text{Cu}_4\text{GeS}_4$
21	двофазна	$\text{Cu}_8\text{GeS}_6 + \text{Sm}_3\text{CuGeS}_7$
22	двофазна	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_8\text{GeS}_6$
23	трифазна	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_8\text{GeS}_6 + \text{SmCuS}_2$
24	двофазна	$\text{Cu}_8\text{GeS}_6 + \text{SmCuS}_2$
25	двофазна	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{SmCuS}_2$
26	трифазна	$\text{Cu}_8\text{GeS}_6 + \text{SmCuS}_2 + \text{Sm}_3\text{CuGeS}_7$
27	двофазна	$\text{SmCuS}_2 + \text{Sm}_3\text{CuGeS}_7$

**Система  $\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--GeSe}_2$ .** За результатами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів сплавів побудовано ізотермічний переріз системи  $\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--GeSe}_2$  при 870 К. У системі при температурі відпалу (рис. 2) підтверджено існування чотирьох тернарних сполук:  $\text{SmCuSe}_2$ ,  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  та тетравної  $\text{Sm}_3\text{CuGeSe}_7$ . Існування сполук  $\text{Sm}_2\text{GeSe}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{Se}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Ge}_3\text{Se}_9$ , які згідно з [14] утворюються у квазіподвійній системі  $\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{--GeSe}_2$ , не підтверджено. Усі зразки в області 40–99 мол. %  $\text{GeSe}_2$ , виявилися двофазними. Вони містили дві фази –  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$  та  $\text{GeSe}_2$ . Це свідчить про те, що ці сполуки при температурі відпалу 870 К у цій системі не існують.

Ізотермічний переріз системи  $\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se--GeSe}_2$  при 870 К характеризується незначною розчинністю на основі всіх сполук системи. Тетравна сполука  $\text{Sm}_3\text{CuGeSe}_7$  перебуває в рівновазі з усіма бінарними та тернарними сполуками. Поля фазових рівноваг наведено в табл. 4.

Таблиця 4

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

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

**Висновки.** За результатами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем  $\text{Cu}_2\text{X--Sm}_2\text{X--GeX}_2$ , де X – S, Se, при 870 К. У сульфуровмісній системі підтверджено існування шести тернарних сполук:  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ ,  $\text{SmCuS}_2$ ,



$\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ ,  $\text{Sm}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$  та тетравної  $\text{Sm}_3\text{CuGeSe}_7$ . У селеновмісній системі підтверджено існування тернарних сполук  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{SmCuSe}_2$ ,  $\text{Sm}_3\text{Ge}_{1,25}\text{Se}_7$  та тетравної  $\text{Sm}_3\text{CuGeSe}_7$ . Існування нових сполук не встановлено. Відомі з літератури сполуки  $\text{Sm}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{GeSe}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{Se}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Ge}_3\text{Se}_9$  не виявлені.

#### Література

1. Андреев О. В. Фазовые равновесия в системе Cu–Sm–S / О. В. Андреев // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, вып. 6. – С. 1603–609.
2. Julien-Pouzol M. Étude cristallographique des combinaisons ternaires cuivre-terre rare soufre ou sélénium, 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.
3. Прибыльский Н. Ю. Система  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sm}_2\text{Se}_3$  / Н. Ю. Прибыльский, Р. С. Гамидов // Журн. неорган. химии. – 1983. – Т. 28. – С. 719–723.
4. 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.
5. Khanafer M. Étude du système  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ . Surstructure du composé  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ . Transition de phases du composé  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  / M. Khanafer, J. Rivet, J. Flahaut // Bull. Soc. Chim. France. – 1973. – № 3. – P. 859–862.
6. Зотова Т. В. Исследование характера фазового равновесия в тройных системах Cu–Ge(Sn)–S по разрезам  $\text{Ge(Sn)S}_2-\text{Cu}_2\text{S}$  / Т. В. Зотова, Ю. А. Карагодин. – М. : МИЭТ, 1976. – Вып. XXVIII. – С. 174–181. (Сер. : “Технология спецматериалов и интегральных схем”).
7. Preparation, Electrical Properties, Crystal Structure and Electronic Structure of  $\text{Cu}_4\text{GeS}_4$  / Xue-an Chen, Milsuko Onoda, Hiroaki Wada [and others] // J. Solid State Chem. – 1999. – № 145. – P. 204–211.
8. Description du système  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ . Transition de phases de  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  / C. Carcaly, N. Chezean, J. Rivet et al. // Bull. Soc. Chim. France. – 1973. – № 4. – P. 1192–1195.
9. Зотова Т. В. Исследования фазового равновесия в системах Cu–Ge(Sn)–Se по разрезам  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge(Sn)Se}_2$  / Т. В. Зотова, Ю. А. Карагодин // Сб. науч. тр. по пробл. микроэлектрон. – 1975. – Вып. 21. – С. 59–61.
10. 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.
11. 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.
12. Etude Structurale des Systèmes  $\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{GeS}_2$  / A. Michelet, A. Mazurier, G. Collin et al. // J. Solid State Chem. – 1975. – Vol. 13. – P. 65–76.
13. Eliseev A. A. Phase Equilibrium and Crystal Chemistry in Rare Earth Ternary Systems with Chalcogenide Elements / A. A. Eliseev, G. M. Kuzmichyeva // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 1990. – Vol. 13, Ch. 89. – P. 191–281.
14. Насибов И. О. Система  $\text{Sm}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$  / И. О. Насибов, Т. И. Султанов, П. Г. Рустамов // Журн. неорган. химии. – 1981. – Т. 26. – Вып. 9. – С. 2524–2528.
15. Crystal structures of the  $\text{R}_3\text{CuGeSe}_7$  (R = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Ho) compounds / L. D. Gulay, O. S. Lychmanyuk, I. D. Olekseyuk et al. // Journal of Alloys and Compd. – 2006. – Vol. 422. – P. 203–207.
16. Crystal structure and magnetic properties of  $\text{Sm}_3\text{CuGeSe}_7$  and  $\text{Sm}_3\text{CuGeS}_7$  / O. M. Strok, M. Daszkiewicz, L. D. Gulay et al. // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 493. – P. 47–49.
17. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / [Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Поречкая и др.]. – М. : Наука, 1975. – 220 с.
18. Lissner F. Über Sulfide und Oxidsulfide des Samariums / F. Lissner, Th. Schleid // Z. Naturforsch. – 1992. – Vol. B47. – P. 1614–1620.
19. Определение кристаллических структур  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  и  $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ . Соотношение структур  $\text{Th}_3\text{P}_4$  и циркона / Н. В. Подберезская, Н. В. Кожемяк, Л. Г. Голубева и др. // Журн. структ. химии. – 1979. – Т. 20. – С. 1092–1095.
20. Dittmar G. Die Kristallstruktur von  $\text{H.T.}-\text{GeS}_2$  / G. Dittmar, H. Schäfer // Acta Cryst. – 1975. – B. 31, № 7. – P. 2060–2064.
21. Полиморфизм дисульфида германия / [Д. И. Блецкан, И. М. Митровицкий, В. А. Стефанович и др.]. – Кристаллография. – 1987. – Т. 32. – С. 385–393.
22. Dittmar G. Die Kristallstruktur von  $\text{L.T.}-\text{GeS}_2$  / G. Dittmar, H. Schäfer // Acta Cryst. – 1976. – B. 32, № 8. – P. 1188–1192.
23. Julien-Pouzol M. Étude cristallographique des combinaisons ternaires cuivre-terre rare soufre ou sélénium, 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.
24. Strobel S. Münzmetall-Lanthanid-Chalkogenide: I. Kupfer(I)-Lanthanid(III)-Sulfide der Zusammensetzung  $\text{CuMS}_2$  (M = La–Nd, Sm, Gd, Tb) im monoklinen A–Typ / S. Strobel, P. Lauxmann, Th. Schleid // Z. Naturforsch. – 2005. – Vol. B60. – P. 917–923.

25. Андреев О. В. Фазовые равновесия в системе Cu–Sm–S / О. В. Андреев // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, вып. 6. – С. 1603–1609.
26. Алиев У. М. Синтез и исследование тройных сульфидов  $Cu_3LnS_3$  (Ln – Sm, Gd, Dy, Yb, Y, Sc) / У. М. Алиев, Р. С. Гамидов, Г. Г. Гусейнов, М. А. Алиджанов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1973. – Т. 9, № 5. – С. 843–844.
27. Алиев У. М. Выращивание монокристаллов  $Cu_3SmS_3$  / У. М. Алиев, Р. С. Гамидов, Г. Г. Гусейнов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1972. – Т. 8, № 10. – С. 1855.
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. Неорган. 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. Аверкиева Г. К. О некоторых тройных соединениях типа  $A_2B^{IV}C^{VI}_3$  и твердых растворах на их основе / Г. К. Аверкиева, А. А. Вайполин, Н. А. Горюнова // Исследования по полупроводникам. Новые полупроводниковые материалы. – Кишинев : Картя молдованеска, 1964. – С. 44.
31. Ternare Chalkogenide mit Silicium, Germanium and Zinn / H. Hahn, W. Klingens, P. Ness et al. // Naturwis. – 1966. – H. 53, № 1. – S. 18.
32. Rivet J. Contribution à l'étude de quelques combinaisons ternaires sulfurees, seleniées ou tellurees du cuivre avec les éléments 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. Chalraud, G. D. Delgado, J. M. Delgado et al. // Mater. Res. Bull. – 1997. – Vol. 32, № 10. – P. 1371–1376.
34. Parthe E. Zinkblende- und Wurzituberstrukturen bei ternären 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 // Журн. неорган. 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. Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16, № 7. – С. 1292–295.
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. Неорган. материалы. – 2000. – Т. 36, № 7. – С. 775–787.
39. Grundmeier T. Zur Polymorphie von  $Sm_2Se_3$  / T. Grundmeier, W. Urland // Z. anorg. allg. Chem. – 1995. – Vol. 621. – P. 1977–1979.
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 германия / Лю Цюнь-Хуа, А. С. Пашинкин, А. В. Новоселова // Журн. неорган. химии. – 1962. – Т. 7, № 9. – С. 2159–2161.
43. Dittmar G. Die kristallstruktur von germanium diselenid / G. Dittmar, H. Schäfer // Acta Cryst. – 1976. – B. 32, № 9. – P. 2726–2728.
44. Ijjaali I. Preparation and structure of the light rare-earth copper selenides  $LnCuSe_2$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm) / I. Ijjaali, K. Mitchell, J. A. Ibers // J. Solid State Chem. – 2004. – Vol. 177. – P. 760–764.
45. Julien-Pouzol M. Les phases cubiques de type  $Th_3P_4$  dans les systèmes  $Cu_2Se-L_2Se_3$  et  $Ag_2Se-L_2Se_3$  / M. Julien-Pouzol, M. Guittard // Bull. Soc. Chim. Fr. – 1968. – P. 2293–2295.
46. Тройные соединения типа  $A_5B^{III}C_4^{VI}$  / П. Г. Рустамов, О. М. Алиев, Г. Г. Гусейнов и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12, № 7. – С. 1192–1195.
47. Strobel S.  $CuSm_3Se_4[Se_2]$  : a new ternary copper(I) rare-earth(III) selenide with mono- and diselenide units / S. Strobel, Th. Schleid // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – 171. – P. 424–428.
48. 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 et al. // Polish J. Chem. – 2007. – № 81. – P. 353–367.
49. 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. – P. 71.
50. Superspace – group Approach to the Phase Transition of  $Cu_8GeSe_6$  / M. Onoda, M. Ishii, P. Pattison et al. // J. Solid State Chem. – 1999. – 146. – P. 355–362.

Статтю подано до редколегії  
16.03.2010 р.