

Закономерности фазообразования в системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$)

Разумкова Иллариya Андреевна

ГОУ ВПО "Тюменский государственный университет", Тюмень, Россия

E-mail: razumkova@list.ru

Фазообразование в ряду редкоземельных элементов (**РЗЭ**) претерпевает постоянную трансформацию, что коррелирует электронному строению РЗЭ и свидетельствует о проявлении в системах тетрадного эффекта. Выделено две группы систем с различным характером взаимодействия.

К первой группе отнесены системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$), характеризующиеся образованием соединения состава CuLnS_2 [1, 2], кристаллизующиеся в моноклинной сингонии и плавящиеся конгруэнтно: для CuLaS_2 $a = 0.660$, $b = 0.695$, $c = 0.730$ нм, $\beta = 98.6^\circ$, 2950 МПа, 1471 К [1]; для CuCeS_2 $a = 0.650$, $b = 0.690$, $c = 0.725$ нм, $\beta = 98.6^\circ$, 3100 МПа, 1469 К [2]; для CuPrS_2 $a = 0.642$, $b = 0.685$, $c = 0.720$ нм, $\beta = 98,43^\circ$, 3250 МПа, 1470 К; для CuNdS_2 $a = 0.645$, $b = 0.685$, $c = 0.720$ нм, $\beta = 98.9^\circ$, 3350 МПа, 1465 К [2]. С уменьшением ионных радиусов лантаноидов и выравниванием мягкости Cu^{1+} и Ln^{3+} как пирсоновых кислотных частиц увеличивается протяженность твердого раствора на основе Cu_2S в ряду РЗЭ. Обнаруженное увеличение теплоты растворения CuLnS_2 в $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ и смещение границ твердого раствора на основе Cu_2S в сторону CuLnS_2 должны привести к разрыву по горизонтали области гомогенности на основе Cu_2S и образованию новой промежуточной фазы бертоллидного типа между Cu_2S и CuLnS_2 . Данная тенденция уже наблюдается в системе с участием Sm.

Вторую группу составляют качественно подобные системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$). В системах образуются два соединения: структура CuLnS_2 и фаза C_0 [3], которая проявляет родство с гексагональной структурой $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ и гексагональной структурой фазы Cu_3ErS_3 . CuLnS_2 изоструктурен изоформульным соединениям с участием La – Nd. Постоянное увеличение растворимости на основе Cu_2S в ряду систем La – Nd приводит в системах с Sm и Gd к качественным изменениям. В системах образуется область твердого раствора – фаза C_0 , имеющая иррациональный максимум плавления: 15.5 мол. % Sm_2S_3 при температуре 1395 К и 23.5 ± 1.5 мол. % Gd_2S_3 при температуре 1470 К.

Результаты термодинамической оценки отклонения от идеального поведения CuGdS_2 в твердом растворе (C_0) следующие: прослеживается закономерное снижение \bar{G}^E (CuGdS_2) с ростом температуры, причем до температур около 1000К; обнаруживается положительное отклонение от идеальности, а при более высоких температурах – отрицательное. Исходя из этого, можно предположить, что, во-первых, в системе с Gd бертоллид C_0 – диморфен; во-вторых, при достаточном понижении температуры бертоллид будет претерпевать распад на ($\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$) и CuGdS_2 .

[1]. Андреев О.В. // *Журн. неорган. химии*. 1988, **33**, 4, С. 951 – 958.

[2]. Андреев О.В., Васильева И.Г. // *Изв. Сибирского отделения АН СССР*. 1989, **2**, С. 61 – 66.

[3]. Андреев О.В. // *Журн. неорган. химии*. 1989, **34**, 6, С. 1603 – 1606.