

Анна Валерьевна РУСЕЙКИНА —
аспирант кафедры неорганической и физической химии
adeschina@mail.ru

Олег Валерьевич АНДРЕЕВ —
зав. кафедрой неорганической и физической химии,
доктор химических наук, профессор
andreev@utmn.ru

Тюменский государственный университета,

УДК: 549.31

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ EuLnCuS_3 ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$), ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕПЛОТЫ ИХ ПЛАВЛЕНИЯ*

SYNTHESIS OF COMPOUNDS EuLnCuS_3 ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$), TEMPERATURE AND HEAT OF FUSION

АННОТАЦИЯ. Установлена продолжительность отжига, обеспечивающая получение гомогенных образцов соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$). Соединения плавятся incongruently по схеме реакции $\text{EuLnCuS}_3 \leftrightarrow \text{EuS} + \text{ж}$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры плавления и величины эндоэффектов, которые составляют: EuLaCuS_3 — 1539 К, 51,6 Дж/г; EuCeCuS_3 — 1524 К, 52,5 Дж/г; EuPrCuS_3 — 1497 К, 44,4 Дж/г; EuNdCuS_3 — 1470 К, 38,9 Дж/г.

SUMMARY. The authors of the article established the duration of annealing, providing the production of homogeneous samples of compounds EuLnCuS_3 ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$). The compounds melt incongruently according to the scheme of reaction $\text{EuLnCuS}_3 \leftrightarrow \text{EuS} + \text{ж}$. Differential scanning calorimetry determined the melting temperature and size endoeffect, which are: EuLaCuS_3 — 1539 K, 51,6 J/g; EuCeCuS_3 — 1524 K, 52,5 J/g; EuPrCuS_3 — 1497 K, 44,4 J/g; EuNdCuS_3 — 1470 K, 38,9 J/g.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Дифференциально-сканирующая калориметрия, температуры и теплоты плавления, синтез соединений EuLnCuS_3 .

KEY WORDS. Differential-scanning calorimetry, temperature and heat of melting, synthesis of compounds EuLnCuS_3 .

Сложные сульфиды редкоземельных элементов, полученные сочетанием сульфидов 3d-, 4f-элементов, представляют собой новый класс синтетических материалов, у которых прогнозируется проявление разнообразных практически значимых свойств. На образование сложных соединений определяющее влияние оказывает соотношение характеристик атомов элементов, таких как валентные электроны, электроотрицательности (ЭО) элементов, величины ионных радиусов и соотношение кислотно-основных свойств исходных сульфидов. Различия геометрических и энергетических характеристик 4f-элементов с характеристиками меди $\text{Cu } 3d^{10}4s^1$, ЭО 1,90, $r_{\text{Cu}^+} = 0,06$ нм [1] составляют: в ионных радиусах от 44% для La до 39% для Nd; в ЭО — от 33% для La до 30% для Nd. Европий, являющийся 4f-элементом, проявляет основную валентность, равную двум. Различие в ионных радиусах и ЭО европия ($r_{\text{Eu}^{2+}(4f^75d^06s^0)} = 0,12$ нм, $\text{ЭО}_{\text{Eu}} = 1,11$) и меди составляет 50% и 42% соответственно. Различие в ионных радиусах, ЭО Eu^{2+} и $\text{Ln}^{3+}(\text{La}-\text{Nd})$ составляют 10,8-17% и 12,6-16,5% соответственно. Значи-

* Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г. 6К/143-09 (П646).

тельные количественные различия характеристик в случае сочетания элементов Eu-Cu-Ln (La-Nd) превышающие 15% в соответствии с расширенной формулировкой правила Юм-Розери предопределяет вероятность образования новых сложных соединений [2]. Авторами работы [3] получены соединения EuLnCuS_3 (Ln=Gd-Lu) по твердофазной реакции с использованием в качестве исходных материалов редкоземельных полуторных окисей (Ln_2O_3) и оксида меди CuO. Стехиометрические смеси исходных материалов нагревались в графитовой лодочке при 1170-1320 К в течение 18-36 ч. в потоке смеси газов CS_2 и N_2 , полученных барботированием N_2 через жидкость CS_2 при комнатной температуре. Синтез включал несколько этапов перетирания получаемого продукта. Данным методом не удалось получить фазу EuNdCuS_3 , а образцы где Ln=Sm, Ho и Er содержат в качестве примеси $(\text{Eu}, \text{R})_2\text{O}_2\text{S}$.

Методом плавления простых сульфидов впервые получены соединения EuLnCuS_3 (Ln=La-Nd) [4]. Термическое исследование сложных сульфидов не проводилось. Установка «Setsys Evolution 1750 (TG-DSC 1600)» позволяет проводить съемку в слабом потоке инертного газа и получать одновременно информацию как о характере тепловых эффектов, так и о потере массы в ходе исследования. Данные по характеру, температуре, теплоте плавления являются исходными для разработки лабораторных методик по получению кристаллов фаз.

В настоящей работе приведены данные по методу синтеза сульфидных фаз, определены продолжительность термообработки, обеспечивающей достижение образцами равновесного состояния, установлены температуры и теплоты плавления соединений EuLnCuS_3 (Ln=La-Nd).

Экспериментальная часть. Исходные сульфиды EuS , Cu_2S , Ln_2S_3 (Ln=La-Nd) синтезировали по стандартным методикам [5]. По данным РФА, простые сульфиды однофазны, в пределах ошибки химического анализа сульфиды имеют стехиометрический состав. Навески исходных сульфидов в соотношении $2\text{EuS}:1\text{Cu}_2\text{S}:1\text{Ln}_2\text{S}_3$ брались на весах ВЛР-200 с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г. Массы образцов составляли 5 г. Навески тщательно перемешивались в агатовой ступке. Шихту сплавляли двумя способами:

1) в графитовом тигле, имеющем алундовую защиту в открытом кварцевом реакторе. Реактор вакуумировали, продували аргоном. Тигель нагревали индукционным воздействием в генераторе токов высокой частоты. Тигель в течение 2 мин. выдерживали вблизи температуры плавления при постоянном встряхивании. Момент плавления наблюдали визуально. Термообработку повторяли три раза. Заметного взаимодействия веществ с материалом тиглей не происходило. Масса навесок после термической обработки не изменялась.

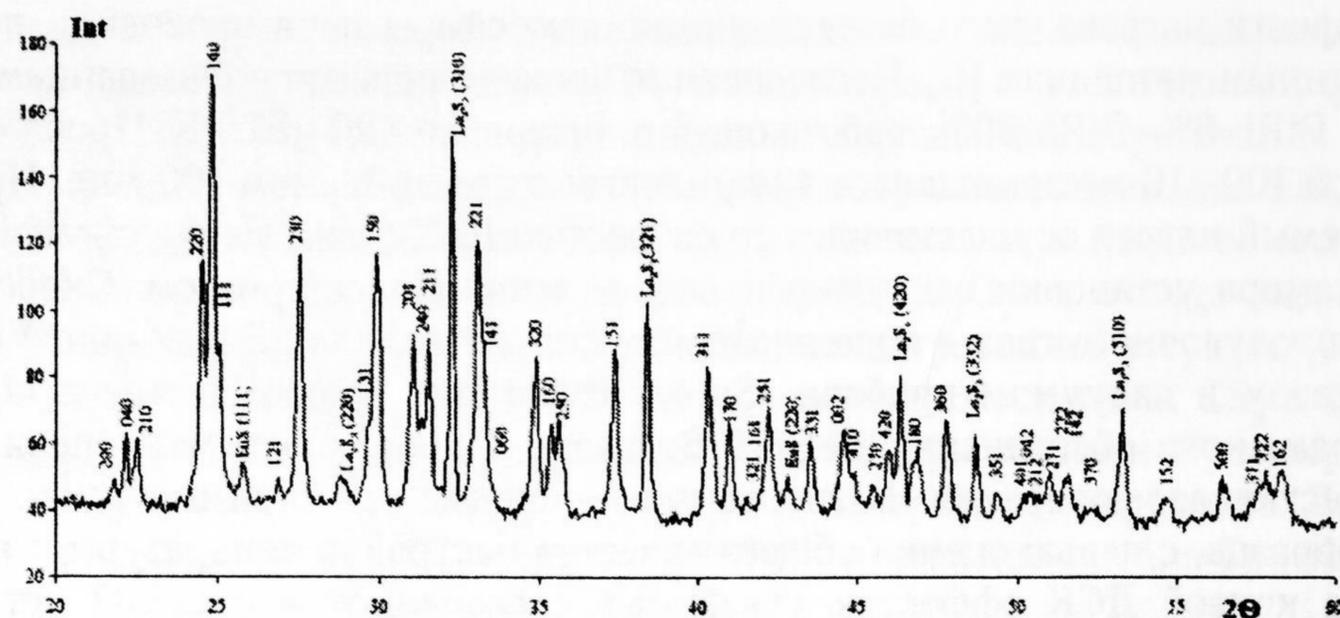
2) в графитовом тигле, находящемся в вакуумированной и запаянной двойной кварцевой ампуле. Ампула нагревалась в печи электронагрева до 1570 К и выдерживалась 30 мин. Охлаждение проводили в режиме выключенной печи.

Образцы отжигали в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах, которые находились в муфельных печах при температуре 970 К в течение 3000 ч. Однородность и гомогенность образцов фаз доказана методами физико-химического анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре «ДРОН 7» (CuK_α — излучение, Ni — фильтр в интервале $15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ с шагом $0,02^\circ$, экспозиция 15 с. Микроструктурный (МСА) анализ выполняли на микроскопе «МЕТАМ РВ». Термические исследования проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) на приборе «Setsys Evolution 1750» (TG-DSC 1600). Подбор оптимальных условий съемки: отбор и подготовка проб образцов, выбор материала тигля, температурной программы

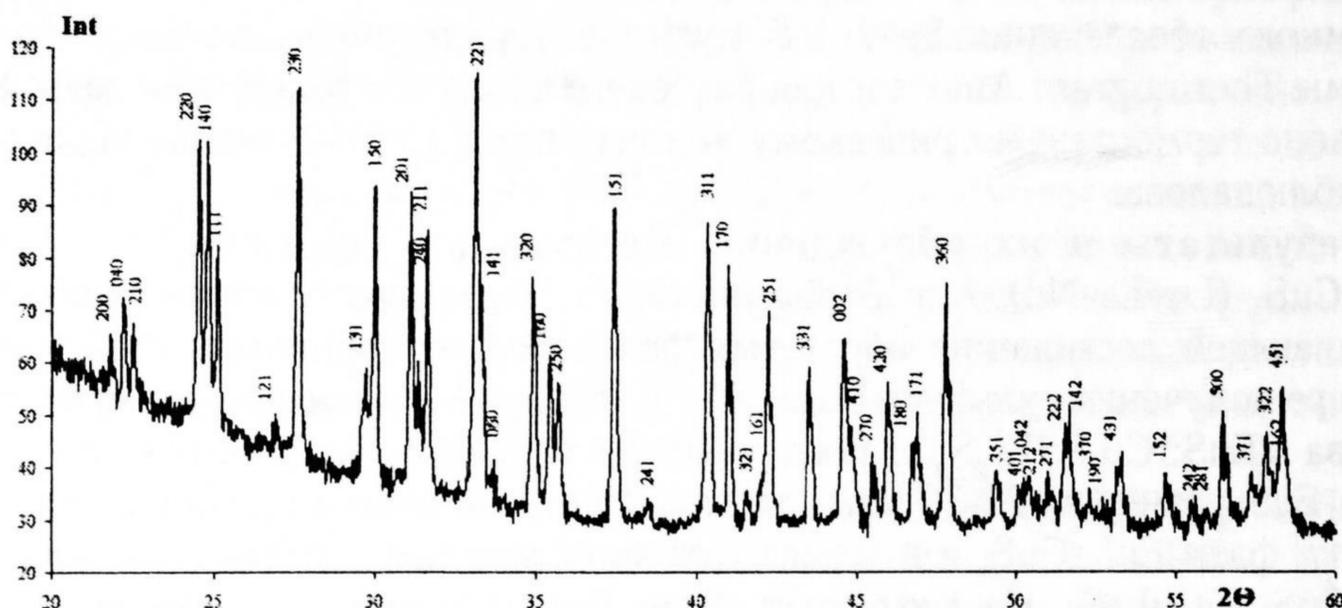
и скорости нагрева, типа базовой линии, атмосферы печи проводили по ранее описанным методикам [6]. Исследования проводились с использованием термопары PtRh 6%-PtRh 30%, работающей в интервале 420-1870 К. Проба образца массой 100-110 мг помещалась в алундовый тигель объемом 100 мкл. Программируемый нагрев осуществлялся со скоростью 10 К/мин. Перед съемкой рабочая камера установки вакуумировалась и заполнялась аргоном. Скорость потока продувочного газа в ходе эксперимента составляла 25 мл/мин. Управление газом и вакуумом прибора «Setsys Evolution» производится с помощью программного обеспечения Setsoft Software. Перед каждым экспериментом осуществлялась операция «Базирование» — снятие термограммы пустого тигля для образца, с целью оценки общего качества настройки аппаратуры и наличием на кривой ДСК эффектов, связанных с особенностями самой установки. Проводилась корректировка термических кривых с помощью операции — «Вычитание базовой линии». Обработка данных осуществлялась с помощью программного обеспечения Setsoft Software с привлечением компьютерной программы Thermogram Analyser для разделения пиков термических эффектов [7]. Согласно термогравиметрическому анализу потери массы в ходе эксперимента не наблюдалось.

Результаты и их обсуждение. Впервые получены сложные сульфиды EuLnCuS_3 ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$). Апробирование продолжительности термообработки, обеспечивающей достижение образцами равновесного состояния, проводилось на примере получения сульфида EuLaCuS_3 . Согласно МСА на шлифах проб образцов состава $2\text{EuS}:1\text{Cu}_2\text{S}:1\text{La}_2\text{S}_3$ охлажденных из расплава, присутствуют коричневые зерна EuS размером 20-30 мкм, расположенные в поле кристаллов серо-желтой окраски фазы EuLaCuS_3 и наблюдаются эвтектические кристаллы между фазами EuLaCuS_3 и CuLaS_2 . На дифрактограмме образца данного состава охлажденного из расплава присутствует набор рефлексов, который не может быть получен путем наложения рефлексов простых и сложных сульфидов, существующих в тройной системе, а так же рефлекс EuS и $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ (рис. 1). На термограмме пробы (рис. 2) присутствует пик плавления эвтектики между фазами CuLaS_2 и EuLaCuS_3 при 1122 К, исчезающий в процессе отжига, когда исходные компоненты полностью реагируют друг с другом. На шлифах проб образцов отожженных при температуре 970 К в течении 430 ч. и 1440 ч. присутствует поле кристаллов серо-желтой окраски сложного сульфида EuLaCuS_3 и светлые эвтектические кристаллы CuLaS_2 и EuLaCuS_3 размером от 10 до 40 мкм, рассредоточенные по всему полю фазы EuLaCuS_3 . По данным МСА и РФА в процессе отжига закономерно уменьшается содержание эвтектических кристаллов и интенсивность рефлексов EuS и EuLa_2S_4 , а рефлекс соединения EuLaCuS_3 становятся более выраженными, четкими. Образец, отожженный в течение 3000 ч. согласно МСА гомогенный. Анализ дифрактограммы показал отсутствие примесных фаз (рис. 1Б).

По данным ДСК на термограммах проб образцов всех стадий отжига присутствуют два пика. Первый пик имеет явно выраженный линейный участок при 1539 К, свидетельствующий о том, что данному фазовому превращению соответствует неинвариантное равновесие на фазовой диаграмме. Второй пик проявляется в интервале температур, имеет растянутую форму, характерную для моновариантных процессов. Температура начала теплопоглощения определялась с помощью программного обеспечения Setsoft Software установки «Setsys Evolution 1750 (TG-DSC 1600)» при проведении линейной базовой линии от первой до последней точки и фиксировалась как точка пересечения касательной с базовой линией.



А



Б

Рис. 1. Дифрактограммы проб образцов сложного сульфида EuLaCuS_3 (25,0 мол. % Cu_2S , 25,0 мол. % La_2S_3 , 50,0 мол. % EuS).

Условия съемки: $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр

- А. Проба образца охлажденного из расплава. Фазовый состав пробы: EuLaCuS_3 , La_2S_3 , EuS . Параметры э. я. EuLaCuS_3 : $a=0,814$ нм; $b=0,406$ нм; $c=1,604$ нм.
 Б. Проба образца отожженного при 970 К в течение 3000 ч. Фазовый состав пробы: EuLaCuS_3 . Параметры э. я. EuLaCuS_3 : $a=0,8129$ нм; $b=0,4062$ нм; $c=1,5981$ нм.

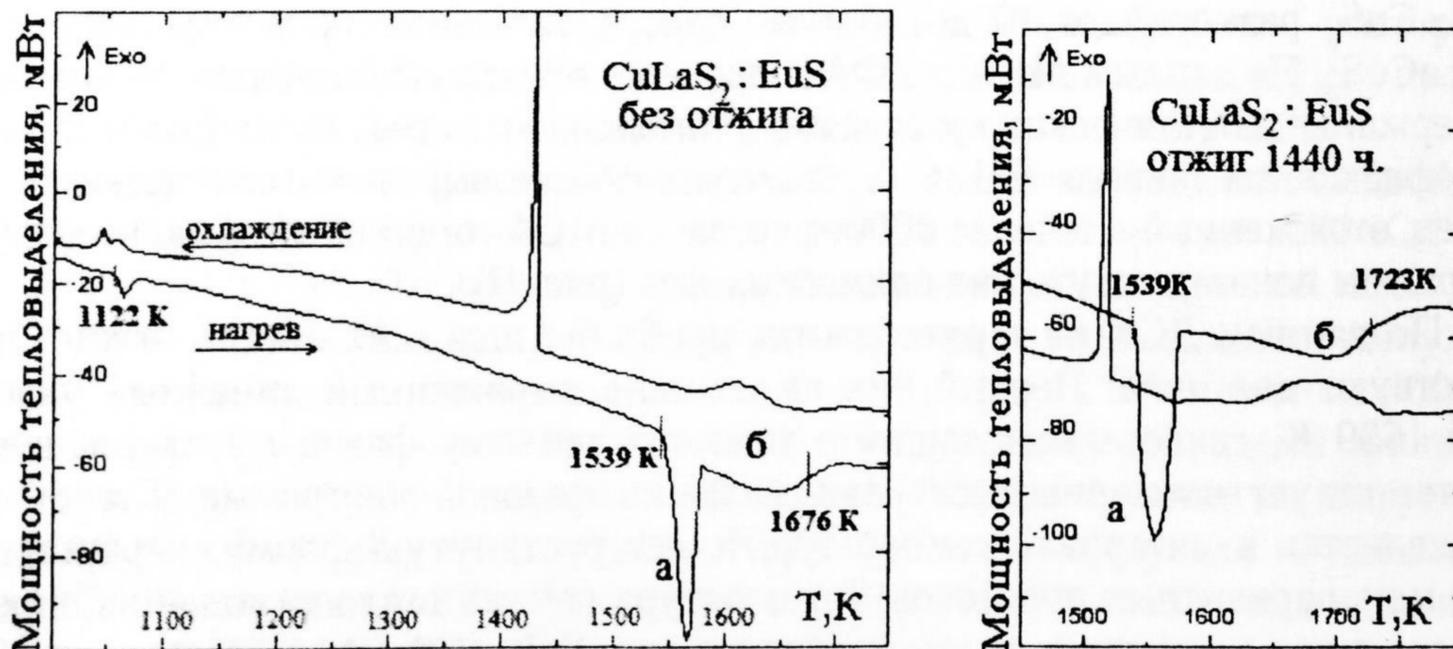


Рис. 2. Дифференциально-термические линии проб образцов EuLaCuS_3 (25,0 мол. % Cu_2S , 25,0 мол. % La_2S_3 , 50,0 мол. % EuS).
 Условия съемки представлены в экспериментальной части

Согласно обобщению экспериментальных данных, полученных в результате МСА, ДСК и РФА, сложная форма пика, представленная на термограммах проб соединения, интерпретируется следующим образом: начиная с температуры отклонения дифференциальной линии от квазистационарного хода (1539 К) в пробе образца одновременно протекают два процесса — перитектическое плавление соединения EuLaCuS_3 (а) и плавление первичных кристаллов EuS (б).

Инконгруэнтный характер плавления соединения установили из следующих экспериментальных результатов:

1) исходно гомогенные образцы сложных сульфидов после термического анализа становились многофазными. На шлифах образцов присутствуют первичные зерна EuS , окруженные кристаллами фаз EuLaCuS_3 , в которых имеются узкие области эвтектики, образованной фазами CuLaS_2 и EuLaCuS_3 . На дифрактограммах проб образцов присутствуют рефлексы перечисленных фаз;

2) пики тепловых эффектов плавления соединения EuLaCuS_3 в разрезе EuLaCuS_3 - EuS проявляются при одних и тех же температурах. При увеличении содержания EuS площадь пиков закономерно убывает. Построение треугольника Таммана свидетельствует о том, что пик имеет максимальную площадь для состава EuLaCuS_3 .

На дифференциальной прямой фиксируемой прибором «Setsys Evolution 1750 (TG-DSC 1600)» оба пика накладываются друг на друга. Площадь пика инконгруэнтного плавления соединения выделялась с помощью программы Thermogram Analyser. Каждый из процессов отдельно описан математической функцией, которая подбирается так, чтобы их сумма соответствовала экспериментально зафиксированным пикам. Аппроксимацию пика плавления соединения EuLnCuS_3 проводили функцией Гаусса, а пика плавления первичных кристаллов EuS — функцией Коша и видоизмененной функцией гиперболического косинуса [7]. Выделение пиков непосредственного инконгруэнтного плавления соединений EuLnCuS_3 позволяет с использованием градуировочной кривой определить теплоты плавления соединений непосредственно из эксперимента.

Состав образцов до и после термической обработки позволяет записать схему уравнения реакций инконгруэнтного плавления соединения: $\text{EuLaCuS}_3 \leftrightarrow \text{EuS} + \text{ж}$; $\Delta H = 51,6$ Дж/г.

Определены параметры э. я. соединения EuLaCuS_3 на всех этапах отжига, все изменения лежат в пределах доверительного интервала $\pm 0,001$ нм. Дифрактограмма исследованного соединения проидентифицирована в ромбической сингонии, пр.гр. $R\bar{3}m$ (рис. 1).

Впервые проведены термические исследования сложных сульфидов EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$). Методом ДСК зафиксированы тепловые эффекты, вызванные плавлением соединений EuLnCuS_3 (рис. 3): $\Delta H(\text{EuLaCuS}_3) = 51,6$ Дж/г; $\Delta H(\text{EuCeCuS}_3) = 52,5$ Дж/г; $\Delta H(\text{EuPrCuS}_3) = 44,4$ Дж/г; $\Delta H(\text{EuNdCuS}_3) = 38,9$ Дж/г.

Теплоты соединений, полученные в ходе эксперимента уменьшаются. В целом следует отметить, что теплоты инконгруэнтного плавления сложных сульфидов значительно меньше ранее рассчитанных теплот исходных сульфидов: $\Delta H_{\text{пл}} \text{La}_2\text{S}_3 = 46$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{пл}} \text{Ce}_2\text{S}_3 = 62$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{пл}} \text{Pr}_2\text{S}_3 = 94$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{пл}} \text{Sm}_2\text{S}_3 = 88$ кДж/моль [8]. Различие теплот определяется тем, что в процессе плавления сульфиды полностью из кристаллической фазы переходят в расплав, а для соединений EuLnCuS_3 эта теплота характеризует процесс инконгруэнтного плавления, после которого EuS остается в кристаллической фазе.

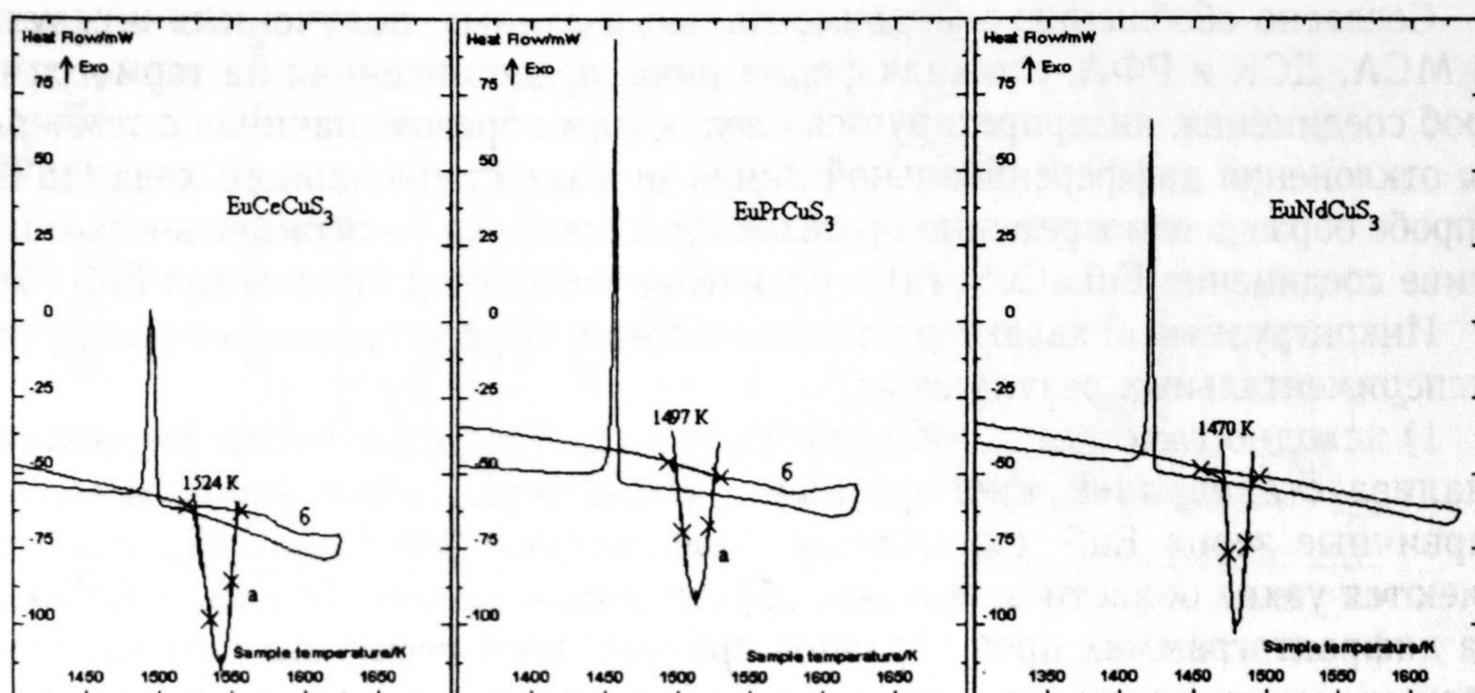


Рис. 3. Дифференциально-термические кривые проб образцов сложных сульфидов EuLnCuS_3 ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)

Из графика зависимости температур перитектического плавления соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$) в ряду РЗЭ (рис. 4) наглядно видно, что экспериментально установленная температура плавления сложных сульфидов закономерно понижается практически по линейному закону.

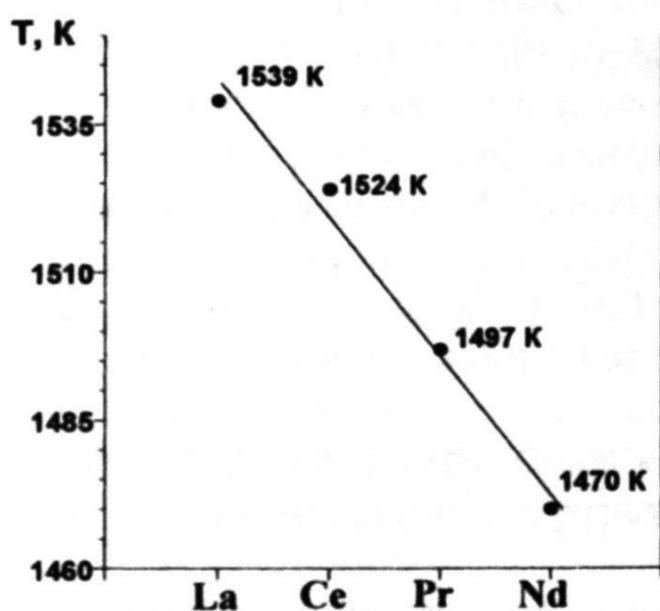


Рис. 4. Зависимость температур перитектического плавления соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$) в ряду РЗЭ

Данная тенденция свидетельствует об уменьшении термодинамической стабильности сложных сульфидов в ряду $\text{La}-\text{Nd}$. Спрогнозировано увеличение термодинамической стабильности соединений редкоземельных элементов, начиная с гадолиния.

Установлена продолжительность отжига, обеспечивающая получение гомогенных образцов соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$). Соединения EuLnCuS_3 ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$) плавятся инконгруэнтно по схеме реакции $\text{EuLnCuS}_3 \leftrightarrow \text{EuS} + \text{ж}$. Температура плавления, величина эндоэффекта составляют: EuLaCuS_3 — 1539 К, 51,6 Дж/г; EuCeCuS_3 — 1524 К, 52,5 Дж/г; EuPrCuS_3 — 1497 К, 44,4 Дж/г; EuNdCuS_3 — 1470 К, 38,9 Дж/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. A32. P. 751-767.
2. Андреев О.В., Сикерина Н.В., Разумкова И.А. Научные технологии в неорганической химии // Вестник ТГУ. 2005. № 3. С. 121-131.
3. Wakeshima, M., Furuuchi, F., Hinatsu, Y. Crystal structures and magnetic properties of novel rare-earth copper sulfides, EuRCuS_3 (R = Y, Gd-Lu) // Journal of Physics: Condensed Matter 16. 2004. P. 5503-5518.
4. Русейкина А.В., Харитонова В.П., Боровинская Ж.А. Термодинамические характеристики фазовых превращений в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuLaCuS}_3$ // Тез. заочных докладов. 7-й семинар СО РАН — УрО РАН Термодинамика и материаловедение. Новосибирск, 2010. С. 16.
5. Бамбуров В.Г., Андреев О.В. Простые и сложные сульфиды щелочноземельных и редкоземельных элементов // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 4. С. 676-683.
6. Русейкина А.В., Залинеева А.С., Андреев О.В. и др. Оптимизация термографических исследований в методе дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Setsys Evolution 1750 (TGA-DSC 1600) // Физико-химический анализ природных и технических систем: Сб. статей. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. С. 159-171.
7. Оленников Е.А., Андреев О.В., Захаров А.А. и др. Аппроксимационная модель пиков на дифференциально-термических кривых // М-лы XIII Всерос. конф. по термическому анализу. Самара: СамГАСА. 2003. С. 26-28.
8. Христин Н.А., Андреев О.В., Коротков А.С. и др. Термодинамическая оценка теплот плавления сульфидов ЩЗЭ и РЗЭ // М-лы I Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2002». Воронеж. 2002. С. 369.

Александр Витальевич КЕРТМАН —

*доцент кафедры неорганической
и физической химии*

Тюменского государственного университета,

кандидат химических наук

akertman@utmn.ru

УДК 546.654+41-221

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ СОСТАВА CaLa_2S_4

PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF OBTAINING OPTICAL CERAMICS OF STRUCTURE CaLa_2S_4

АННОТАЦИЯ. Рассмотрена взаимосвязь между морфологией порошка CaLa_2S_4 , условиями горячего прессования и свойствами оптической керамики. Объяснены причины, приводящие к непрозрачности керамики. Сформулированы требования к порошку CaLa_2S_4 , как к исходному сырью для получения прозрачной керамики.

SUMMARY. The interrelation between morphology of powder CaLa_2S_4 , conditions of hot pressing and properties of optical ceramics are considered. The reasons leading to opacity of ceramics are explained. Requirements for powder CaLa_2S_4 , as to initial raw materials for obtaining transparent ceramics, are formulated.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Сульфид кальция лантана, оптическая керамика, горячее прессование, прозрачность, морфология частиц, влияние посторонних примесей.

KEY WORDS. Sulphide of calcium-lanthanum, optical ceramics, hot pressing, transparency, morphology of particles, influence of extraneous impurity.