

**І. Д. Олексеюк, О.В. Смітюх, О. В. Марчук, Л. Д. Гулай**  
**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ SnS<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 770 К**

*Методами порошкової дифрактометрії вивчено взаємодію компонентів у системі SnS<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> за температури 770 К.*

*Ключові слова: ізотермічний переріз, порошкова дифрактометрія, кристалічна ґратка.*

**И. Д. Олексеюк, А.В. Смитюх, О. В. Марчук, Л. Д. Гулай**  
**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ SnS<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 770 К**

*Методами порошкової дифрактометрії вивчено взаємодію компонентів у системі SnS<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> за температури 770 К.*

*Ключевые слова: изотермическое сечение, порошковая дифрактометрия, кристаллическая решетка.*

**I. D. Olekseyuk, O. V. Smityuh, O. V. Marchuk, L. D. Gulay**  
**PHASE EQUILIBRIA IN THE SnS<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> SYSTEMS AT TEMPERATURES 770 K**

*The interaction of components in the SnS<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system at 770 K has been determined using X-Ray powder diffraction.*

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

**Постановка проблеми.**

Халькогенідні системи, утворені за участю рідкісноземельних металів, є цікавими для дослідників сучасних напівпровідникових матеріалів через можливе існування в них твердих розчинів та сполук, які крім високої температури плавлення мають ще й цікаві магнітні та інші характеристики. Такі сполуки використовуються в електроніці, радіо- та електротехніці.

У роботі представлено результати дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійній системі SnS<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> за температури 770 К.

Вихідними компонентами досліджуваної системи є бінарні напівпровідникові сполуки SnS<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, які плавляться конгруентно та існують у вузьких областях гомогенності, кристалічна структура яких детально вивчена. (таблиця 1).

Таблиця 1.

**Кристаліграфічні характеристики бінарних сполук SnS<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**

Сполука	Просторова група	Параметри комірки			Література
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
SnS <sub>2</sub>	<i>P6<sub>3</sub> / mmc</i>	0,3645	0,3645	1,1802 <i>γ</i> = 120°	[1]
	<i>P3̄m1</i>	0,3643	0,3643	0,5894 <i>γ</i> = 120°	[2]
	<i>Pnma</i>	1,11827	0,39767	0,43240	[3]
Y <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	<i>Pnma</i>	1,0602	0,3858	1,0436	[4]
	<i>P2<sub>1</sub> / c</i>	1,75234	0,40107 <i>β</i> = 98,601	1,01736	[5]
La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	<i>Pnma</i>	0,776	0,422	0,1588	[6]

Аналіз літературних джерел засвідчує, що в квазібінарних системах, які є обмежувачами досліджуваної квазіпотрійної системи, утворюються тернарні сполуки, кристаліграфічні характеристики яких представлені в таблиці 2.

Таблиця 2.

**Кристаліграфічні характеристики тернарних сполук La<sub>2</sub>SnS<sub>5</sub>, La<sub>3</sub>Sn<sub>1,25</sub>S<sub>7</sub> та YLaS<sub>3</sub>**

Сполука	Просторова група	Параметри комірки			Література
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
La <sub>2</sub> SnS <sub>5</sub>	<i>Pbam</i>	0,1122	0,7915	0,396	[7]
La <sub>3</sub> Sn <sub>1,25</sub> S <sub>7</sub>	<i>P6<sub>3</sub></i>	1,02770	1,02770	0,60030 <i>γ</i> = 120°	[8]

Сполука	Просторова група	Параметри комірки			Література
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
YLaS <sub>3</sub>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>m</i>	0,2136	0,0398 <i>β</i> = 102,74°	0,1109	[9]

**Метою даного дослідження** є встановлення фазових рівноваг у квазіпотрійній системі SnS<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> за температури 770 К.

#### Матеріали і методи дослідження.

Синтез сплавів проводили одотемпературним методом з простих речовин із вмістом основного компонента не менше 99,99 ваг. % у вакуумованих кварцевих контейнерах в електричній муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30. Максимальна температура синтезу становила 1370 К. Гомогенізуючий відпал відбувався за температури 770 К протягом 500 годин. Рентгенофазовий аналіз здійснювали за дифрактограмами, які були зняті на дифрактометрі ДРОН-4-13 в межах 2Θ = 10 - 80° (CuKα – випромінювання, крок сканування – 0.05°, експозиція у кожній точці – 4 с). Обробка даних та визначення кристалічної структури виконані за допомогою пакету програм CSD [10]

#### Основні результати дослідження.

Згідно з результатами ідентифікації в дослідженій системі за температури 770 К, сполука SnS<sub>2</sub> кристалізується в тригональній сингонії, ПГ  $\bar{P}3m1$ ; La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – у ромбічній сингонії, ПГ *Pnma*; Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – в моноклінній сингонії ПГ *P2*<sub>1</sub>/*c*. В обмежуючих бінарних системах дослідженої квазіпотрійної системи за температури 770 К підтверджено існування лише однієї тернарної сполуки La<sub>2</sub>SnS<sub>5</sub>, ПГ *Pbam*. Зважаючи на наведені в таблиці кристалографічні характеристики сполук, доречно розглянути будову їх елементарних комірок.

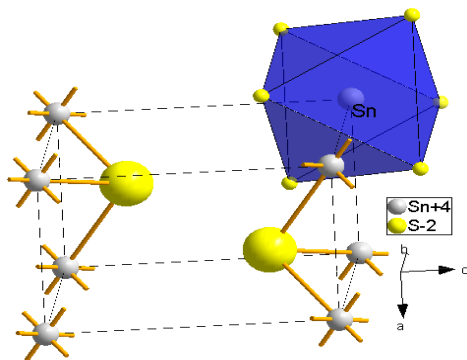


Рис.1 Координаційний многогранник атома Стануму

Сполука SnS<sub>2</sub> кристалізується в тригональній сингонії, ПГ  $\bar{P}3m1$ , яка характеризується інверсійною віссю 3-го порядку. Атом Стануму зосереджений в центрі октаедра, утвореного атомами Сульфуру (Рис. 1).

Сполука Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> кристалізується в моноклінній сингонії, ПГ *P2*<sub>1</sub>/*c*. Розміщення атомів в комірниці і укладка катіонних многогранників зображена на рис. 2. В комірниці є шість атомів Ітрію. Атоми Y3, Y4, Y5 мають октаедричне оточення атомами Сульфуру, а Y1, Y2 і Y6 – розміщені в тригональних призмах із двома додатковими атомами Сульфуру

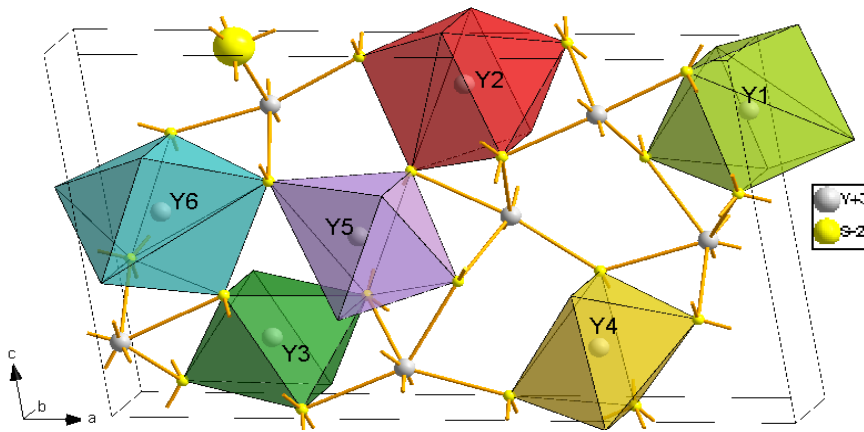


Рис. 2 Координаційні многогранники атомів Ітрю

Сполука  $\text{La}_2\text{S}_3$  кристалізується у ромбічній сингонії, ПГ  $Pnma$ . У комірці (Рис. 3) є 2 типи атомів Лантану: La1 утворює тригональну призму з одним додатковим атомом, а La2 – з двома Сульфуру.

У квазібінарній системі  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{SnS}_2$  існує сполука  $\text{La}_2\text{SnS}_5$ , яка кристалізується в ромбічній сингонії, ПГ  $Pbam$ , і її комірка представлена на рис. 4. Атоми La в структурі цієї сполуки розміщені в центрі тригональної призми з двома додатковими атомами Сульфуру, а атоми Sn мають октаедричне оточення.

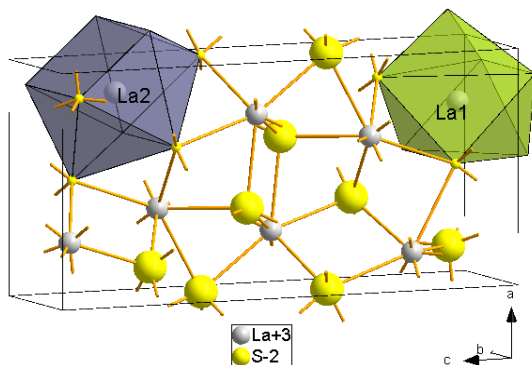


Рис. 3 Координаційні многогранники атомів Лантану

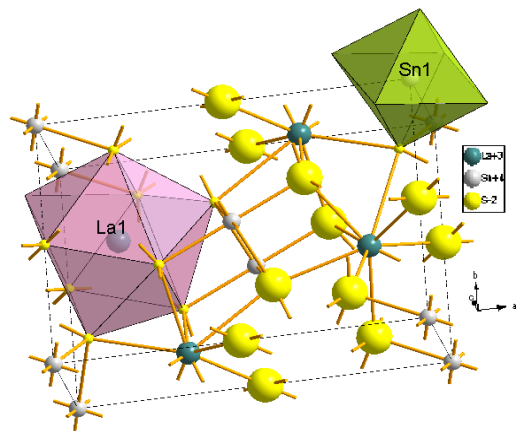


Рис. 4 Координаційні многогранники атомів Лантану і Стануму

Існування тернарної сполуки  $\text{YLaS}_3$  за температури 770 К не підтверджено. Сплави зі складом 25, 50 та 75 мол. %  $\text{La}_2\text{S}_3$  в квазібінарній системі  $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  є двофазними. В квазібінарній системі  $\text{SnS}_2 - \text{La}_2\text{S}_3$  за температури дослідження також не встановлено існування сполуки  $\text{La}_3\text{Sn}_{1.25}\text{S}_7$ . Сплав відповідного складу має дві фази:  $\text{La}_2\text{SnS}_5$  та  $\text{La}_2\text{S}_3$ .

Комплекс проведених досліджень дав змогу побудувати ізотермічний переріз системи  $\text{SnS}_2 - \text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  за температури 770 К (рис. 5). У цій системі тетрарні сполуки не утворюються. Виявлена розчинність на основі вихідних компонентів та тернарної сполуки є незначною ( $\approx 2 - 3$  мол. %).

За температури відпау зразків у дослідженій системі існують чотири однофазних поля, що відповідають трьом бінарним і одній тернарній сполукам, п'ять двофазних та два трифазних поля (таблиця 3).

Таблиця 3.

Фазові поля системи  $\text{SnS}_2 - \text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  за температури 770 К

однофазні	двофазні	трифазні
1 – $\text{SnS}_2$	5 – $\text{SnS}_2 + \text{Y}_2\text{S}_3$	10 – $\text{SnS}_2 + \text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$
2 – $\text{Y}_2\text{S}_3$	6 – $\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{S}_3$	11 – $\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$
3 – $\text{La}_2\text{S}_3$	7 – $\text{La}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$	
4 – $\text{La}_2\text{SnS}_5$	8 – $\text{SnS}_2 + \text{La}_2\text{SnS}_5$	
	9 – $\text{Y}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{SnS}_5$	

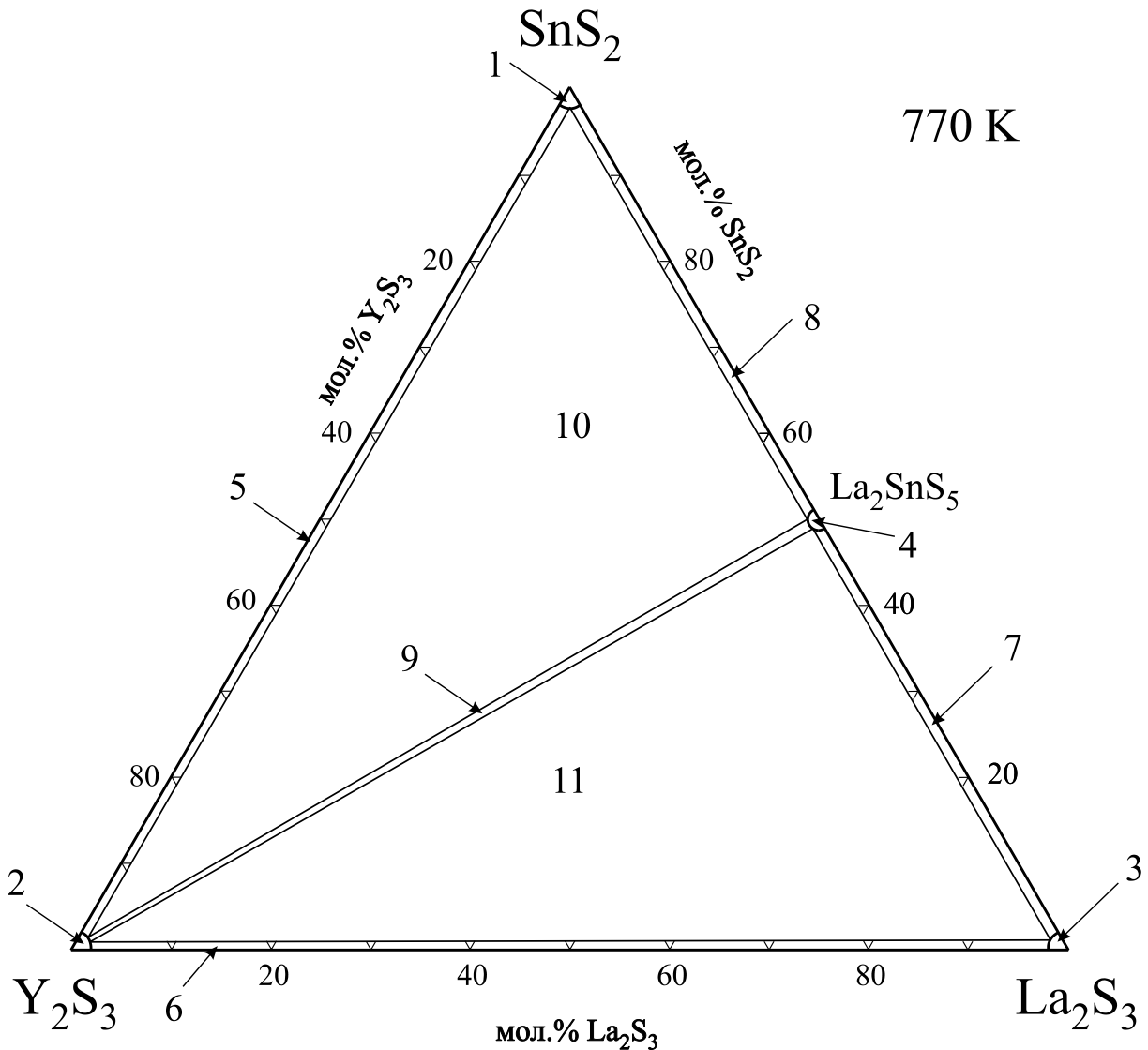


Рис. 5 Ізотермічний переріз системи  $\text{SnS}_2 - \text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  за температури 770 К

**Висновки.**

У роботі досліджено взаємодію між компонентами квазіпотрійної системи  $\text{SnS}_2 - \text{Y}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ . Шляхом побудови ізотермічного перерізу встановлено фазові рівноваги в цій системі за температури 770 К. Існування нових тетраарних сполук не встановлено.

Аналізуючи рівноваги в дослідженій системі, зауважено що вони існують між сполуками, просторові групи яких належать до відповідних нижчих та середніх категорій. При взаємодії таких бінарних сполук можливе утворення тернарних сполук, просторова група яких належить до нижчої категорії.

**Цитована література.**

- [1]. Guenter J. R. Neue polytype Form von Zinn(IV)-sulfid / J. R. Guenter, H. R. Oswald // Naturwissenschaften. – 1968. – V.55. – P.177-177.
- [2]. Arora S. K. Microtopographical Characterization of Vapour-grown SnS<sub>2</sub> Single Crystals / S. K. Arora, D. H. Patel, M. K. Agarwal // Crystal Research and Technology. – 1993. – V.28(5). – P.623-627.
- [3]. Eppelsheimer D. Praeparative und pulverroentgenographische Untersuchungen am System / D. Eppelsheimer // Zeitschrift fuer Kristallographie. – 1985. – V.170. – P.29-32.
- [4]. Range K. J. Hochdruckmodifikationen der Lanthaniden(III)sulfide Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln = Lu - Ho, Y) mit U<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Struktur/ K. J. Range, R. Leeb // Z. Naturforschung B. – 1975. –Bd.30. – S.889-895.
- [5]. Schleid T. Crystal structure of D-Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> / T. Schleid // European Journal of Solid State Inorganic Chemistry. – 1992. – Vol.29. – P.1015-1028.
- [6]. Besancon P. Sur la variete alpha des sulfures de terres rares/ P. Besancon, P. Laruelle // Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques. – 1969. – V.48. – P.48-53.
- [7]. Jaulmes S. Structure cristalline du sulfure d'etain et de lanthane, La<sub>2</sub>SnS<sub>5</sub> / S. Jaulmes // Acta Crystallographica B. – 1974. – V.30. – P.2283-2285.
- [8]. Syntheses and single-crystal structures of La<sub>3</sub>AgSnS<sub>7</sub>, Ln<sub>3</sub>M<sub>x</sub>MS<sub>7</sub> (Ln= La, Ho, Er; M= Ge, Sn; ¼ ≤ x ≤ ½) / [Zeng Huiyi, Zheng Fakun, Guo Guocong, Huang Jinshun.] // Journal of Alloys Compd. – 2008. – V.458. – P.123-129.
- [9]. Vo Van Tien. Etude chimique et structurale des combinaisons LL'S<sub>3</sub> formees entre les sulfures L<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et L'<sub>2</sub>S<sub>3</sub> des lanthanides et d'yttrium, (L = La, Ce, Pr, Nd et L' = lanthanides et Y)/ Tien Vo Van, P. Khodadad // Bulletin de la Societe Chimique de France. – 1971. – V.10. – P.3454-3458.
- [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 12<sup>th</sup> European Crystallogr. Meet., Moscow, USSR, 20–28 August, – 1989. – Vol. 3. – P.155.

Стаття надійшла до редакції: 18.09.2015.