

*На правах рукописи*



Елышев Андрей Владимирович

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ  
 $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3, \text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ )**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тюмень – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Андреев Олег Валерьевич**

Официальные оппоненты: **Жихарева Ирина Георгиевна**  
доктор химических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Тюменский  
государственный нефтегазовый университет»,  
профессор кафедры общей и физической  
химии

**Митрошин Олег Юрьевич**  
кандидат химических наук,  
ООО «Тюменский нефтяной научный центр»,  
главный специалист

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии твердого  
тела Уральского отделения Российской  
академии наук

Защита состоится «28» июня 2013 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.274.11 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, аудитория 410.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан «28» мая 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук



Нестерова Н.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  являются перспективными оптическими материалами.  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  прозрачны в области спектра от 0,5 до 20-30 мкм, имеют ширину запрещенной зоны  $\Delta E_{\text{опт}} = 2,6 - 2,9$  эВ. Широкозонные, термостойкие соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , твердые растворы (ТР) в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$  в поликристаллическом виде устойчивы к воздействию кислорода воздуха, паров воды, прозрачны в видимой ИК-области. ТР  $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_3\text{S}_4$  перспективны для использования в качестве высокотемпературных термоэлектрических материалов.

Соединения  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$ , образованные 5s-, 4f- элементами, перспективны как лазерные материалы, не имеют полиморфных модификаций.  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ ) имеют кубическую структуру типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , плавятся инконгруэнтно, оптически прозрачны от 2,5 до 20 мкм,  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$ ) имеют ромбическую структуру типа  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , плавятся конгруэнтно. Близость ионных радиусов редкоземельный элемент (РЗЭ) предопределяет образование в системах  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ ) протяженных областей ТР, что создает возможность формирования в матричных структурах ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$ ) необходимых концентраций ионов редкоземельных активаторов. Оптические характеристики ТР могут быть изучены на порошках соединений, в связи с чем актуальна разработка методов получения порошков ТР в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$ . Получение кристаллов  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  является актуальной проблемой.

До настоящей работы, сведений по изучению фазовых равновесий в системах  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ ) в литературе не обнаружено. В системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$  изучены фазовые равновесия для единичных систем.

Тип фазовых диаграмм систем  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ ) зависит от структур исходных соединений, которые устойчивы в определенных интервалах значений  $r\text{Ln}^{3+}$ . Не обнаружены данные по прогнозированию протяженности ТР в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ ), для чего может быть использовано изменение средневзвешенного и приведенного радиуса катиона.

**Цель** работы состоит в прогнозе фазовых равновесий в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrS} - \text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ ), в построении фазовых диаграмм систем ( $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrNd}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrGd}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrDy}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ), в установлении последовательности образования фаз при получении порошков твердых растворов  $\text{Sr}(\text{NdGd})\text{S}_4$ ,  $\text{Sr}(\text{DyEr})\text{S}_4$ .

**Задачи** исследования:

1. Прогноз типа фазовых диаграмм в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ ), расчет протяженности твердых растворов на основе компонентов систем из изменений величины средневзвешенного и приведенного радиуса твердого раствора.

2. Установление методом синхронного термического анализа температур и энтальпий плавления соединений  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{S}_3$  и энтальпий фазовых превращений в системах  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ .

3. Построение фазовых диаграмм систем  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  от 800 К до расплава и установление закономерностей фазовых равновесий в системах  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$ ;  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Gd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Dy}_2\text{S}_3$ .

4. Построение фазовых диаграмм систем  $\text{SrNd}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ;  $\text{SrDy}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ;  $\text{SrGd}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$  и установление закономерностей фазовых равновесий в системах  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrNd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrGd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrY}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$ .

5. Установление последовательности образования фаз при сульфидировании исходной шихты  $\text{Sr}(\text{NdGd})\text{S}_4$ ,  $\text{Sr}(\text{DyEr})\text{S}_4$ . Получение поликристаллического образца состава  $\text{SrY}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{S}_4$ , путем направленной кристаллизации из расплава.

### **Научная новизна:**

В системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  на основе данных по структурам компонентов, значений средневзвешенного и приведенного радиуса спрогнозированы все основные типы фазовых диаграмм систем. Предложен способ вычисления протяженности твердых растворов в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$  (5 типов),  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  (3 типа), на основе изменения средневзвешенного и приведенного радиуса в твердом растворе.

Методом синхронного термического анализа определены температура и энтальпия плавления соединений:  $\text{Y}_2\text{S}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 1880$  К,  $\Delta H = 34 \pm 3,4$  кДж/моль);  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 1964$  К,  $\Delta H = 59 \pm 5,9$  кДж/моль).

Впервые изучены фазовые равновесия в 11 системах. В системах  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Gd}_2\text{S}_3$  образуются непрерывные твердые растворы между  $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$  и  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ , ограниченный твердый раствор на основе  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ . В системе  $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Dy}_2\text{S}_3$  образуются непрерывные твердые растворы между  $\alpha\text{-}$ ,  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ . Фазовые диаграммы систем  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  эвтектического типа с ограниченной растворимостью на основе  $\alpha\text{-}$ ,  $\gamma\text{-}$ ,  $\delta\text{-}$ модификации соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ .

Фазовые диаграммы систем  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrNd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrGd}_2\text{S}_4$  с непрерывными твердыми растворами типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ; в системах  $\text{SrDy}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrY}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$  имеются непрерывные твердые растворы типа  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . Фазовые диаграммы систем  $\text{SrNd}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrGd}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$  эвтектического типа с ограниченной растворимостью.

**Практическая значимость.** Впервые изученные фазовые равновесия систем  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Gd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrNd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrGd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrY}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$ , построенные фазовые диаграммы систем  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrNd}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrDy}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrGd}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$ , являются справочными данными и опубликованы в открытой печати. Метрические характеристики построенных фазовых диаграмм позволяют целенаправленно выбирать условия получения спеченных и литых образцов. Методом Багдасарова (горизонтально направленная кристаллизация) получен поликристаллический образец заданного состава  $\text{SrY}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{S}_4$ .

**На защиту выносятся:**

1. Прогноз типов фазовых диаграмм в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}'$ ,  $\text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ ), выполненный на основе данных по структурам исходных соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$ . Вычисленные протяженности твердых растворов в системах, исходя из изменения значения средневзвешенного и приведенного радиуса в области твердого раствора до значений устойчивости структурного типа соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  в ряду редкоземельных элементов.

2. Установленные методом синхронного термического анализа температуры конгруэнтного плавления, энтальпии плавления соединений  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{S}_3$ , энтальпии фазовых превращений в системах  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ .

3. Методами физико-химического анализа установленные фазовые равновесия в системах:  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$ ;  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Gd}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Dy}_2\text{S}_3$ ;  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrNd}_2\text{S}_4$ ;  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrGd}_2\text{S}_4$ ;  $\text{SrY}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$ , построенные фазовые диаграммы систем:  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ;  $\text{SrNd}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ;  $\text{SrDy}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ;  $\text{SrGd}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$ .

4. Метод получения порошков твердых растворов  $\text{Sr}(\text{NdGd})\text{S}_4$ ,  $\text{Sr}(\text{DyEr})\text{S}_4$  при сульфидировании шихты, полученной соосаждением, сокристаллизацией соединений РЗЭ и содержащей микро- и наноразмерные частицы. Условия получения поликристаллического образца состава  $\text{SrY}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{S}_4$ .

**Достоверность** определяется применением комплекса физико-химических методов анализа с использованием современного высокотехнологичного оборудования с программным обеспечением.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы представлены на Региональной научно-практической конференции «Нанотехнологии в Тюменской области: проблемы правовой охраны и коммерциализации» (Тюмень, 30-31 октября 2009); Международной научной конференции «XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Волгоград, 25-30 сентября 2011); Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 6 – 10 февраля 2012); Всероссийской научной конференции с международным участием «Первый Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ 9-13 июля 2012), Международной научно-практической конференции «21 век: фундаментальная наука и технологии» (Москва 24-25 декабря 2012), VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев 2013», Санкт-Петербург, 2013, XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 23-26 апреля 2013).

**Публикации.** Основные результаты исследований представлены в 11 публикациях, включая 3 статьи в рецензируемых научных журналах.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «САПОиН» при финансовой поддержке НИР государственного задания (шифр 3.3763. 2011 (7-12)), ФЦП

«Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» № 14.В37.21.1184 при финансовой поддержки государства в лице Минобрнауки РФ.

**Личный вклад автора** заключается в участии совместно с руководителем в постановке задач и выборе объектов исследования. Результаты, представленные в работе, получены самим автором, либо при его непосредственном участии.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (120 источников), приложения. Работа изложена на 157 страницах, включает 86 рисунка и 26 таблиц, приложение включает 12 таблиц.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы и практическая значимость диссертации, сформулирована цель работы, указаны основные научные результаты и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** обобщены литературные данные по фазовым диаграммам систем  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ), свойствам простых и сложных сульфидов, видам лазерных материалов на основе оксидов РЗЭ, получению нанопорошков оксидов РЗЭ, получению кристаллов простых и сложных сульфидных соединений РЗЭ, методам получения порошков фаз в микро- и наносостояниях.

**Вторая глава** посвящена описанию методов получения сульфидных соединений и физико-химических методов анализа систем. Сульфиды редкоземельных элементов получены из оксидов, которые готовили термическим разложением совместно закристаллизованных нитратов стронция и лантаноидов при 1000 - 1100 К. Сульфидирование проводили в потоке  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CS}_2$  при 1050-1100 К в течение 3-6 ч. до исчезновения на рентгенограммах рефлексов оксисульфидных фаз. В пределах погрешности химического анализа сульфиды имеют стехиометрический состав.

Полученные образцы заданных составов в системах  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  сплавляли в графитовых тиглях в течение 2 мин по 3 цикла на установке токов высокой частоты в атмосфере аргона и паров серы при давлении 1 атм. Образцы отжигались: в атмосфере аргона и паров серы при температуре 1670 К в течение 30 мин; в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 970 К в течение пяти месяцев.

**Физико-химические методы анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА)** проводили на дифрактометре «ДРОН – 7» с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  – излучения,  $\text{Ni}$  – фильтр. Для расчетов и построения зависимости «состав-параметр элементарной ячейки» применяли программный комплекс «PDWin 4.0». Порошковые образцы приготовлены путем растирания в агатовой ступке. Рентгенограммы сняты в интервале углов дифракции  $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ . Точность определения параметров элементарных ячеек фаз со структурами типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$  определялись с точностью  $\pm 0,0001$  нм, для структуры типа  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  с точностью  $\pm 0,0005 - 0,001$  нм. Для большинства исходных и сложных сульфидов, имеющих более низкую симметрию, параметры элементарной ячейки определяли с точностью  $\pm 0,001 - 0,003$  нм.

**Синхронный термический анализ (СТА)** применяли для построения линий ликвидуса, солидуса и определения температур фазовых превращений в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ . Для исследования методом СТА на установке STA 449 F3 Jupiter и хорошего теплового контакта между образцом и сенсором теплового потока, отбирались пробы образца массой 120-140 мг. Взвешивание образца происходит на внутренних аналитических весах с точностью  $\pm 0,01$  мг. В качестве газовой среды использован He 7,0 (99,99999%, соответствует ТУ 14299304-002-2000) со скоростью подачи газа 20 мл/мин.

Обсчет термограмм производили с использованием программного комплекса «Proteus-6», термопары W3%Re-W35% (рабочий интервал 295 – 2270 К). Точность задания температур 0,3 К.

**Визуально-политермический анализ (ВПТА)** использовали для определения температур плавления сложных сульфидов  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$ , температур солидуса, ликвидуса высокотемпературной области систем. ВПТА выполнен на оригинальной установке ТюмГУ, с термопарой ВР 5/20 при нахождении пробы в молибденовом тигле. Погрешность определения температуры до 1,5% от измеряемой величины.

**Микроструктурный и дюрометрический анализы (МСА и ДМА).** МСА проводили на полированных образцах с использованием оптических металлографических микроскопов: «МЕТАМ РВ – 22» и «Olympus GX – 71» для установления последовательности кристаллизации, характера плавления, количества фаз, границ ТР, размера зерен первичных и эвтектических кристаллов. ДМА проводили на приборе «ПМТ – 3М» методом Виккерса. Нагрузку на инденторе 20 – 40 г. Погрешность определения микротвердости до 5-7 % от измеряемой величины.

**Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)** применяли для сканирование пробы образца на растровом электронном микроскопе JSM-6510LV фирмы JEOL(Япония) при ускоряющем напряжении 30 кВ, с параметром SpotSize равным 50. Расстояние от поверхности образца до объективной линзы составляет 10 мм. Для снятия поверхностного заряда, поверхность образца покрывалась тонкой углеродной пленкой. Изображение формируется во вторичных или обратно-рассеянных электронах.

**Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ)** применяли для исследования микрорельефа и локальных свойств поверхности образцов систем  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$ , изменения формы и размера зерен в процессе получения в порошкообразном состоянии на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Aura.

**Графическое построение** двух- и трехкомпонентных систем выполнены в компьютерных программах «Edstate 2D» и «Edstate 3D». Ветви линии ликвидус и солидус построены при аппроксимации данных СТА и ВПТА полиномами второй и третьей степени в программе «Edstate 2D».

**Третья глава** посвящена прогнозу типов фазовых диаграмм систем  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ ), вычислению протяженности твердых растворов в системах на основе средневзвешенного и

приведенного радиуса катиона [2, 3]. Прогноз фазовых диаграмм необходим для: обоснования выбора систем, в которых будут изучаться фазовые равновесия и последующее построение фазовых диаграмм, выбора составов образцов и термических режимов их обработки, выбора методов исследования образцов систем  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ , условий проведения анализов позволяющих получать достоверную информацию.

**Прогноз типов фазовых диаграмм систем  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ ), расчет протяженности твердых растворов.** Вид фазовой диаграммы системы  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$  определяется типом структур соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , образующих систему. В случае изоструктурности исходных соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  или их модификаций в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ , следует ожидать образование непрерывных твердых растворов типа замещения, существование которых полностью согласуется с правилами Юм-Розери. Все РЗЭ относятся к одному семейству 4f-элементов. В изоформульных соединениях  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  атомы РЗЭ имеют валентность равную 3 (электроны  $5d^1 6s^2$  или один электрон с 4f уровня и  $6s^2$  электрон). Различие в радиусах катионов  $r\text{Ln}^{3+}$  для изоструктурных модификаций составляет менее 11 % ( $r\text{La}^{3+} = 0,1032$  нм -  $r\text{Dy}^{3+} = 0,0912$  нм) [4].

Прогнозируется образование непрерывных ТР между изоструктурными модификациями в системах  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce} - \text{Sm}$ ),  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{Ce} - \text{Dy}$ ) (рис. 1).

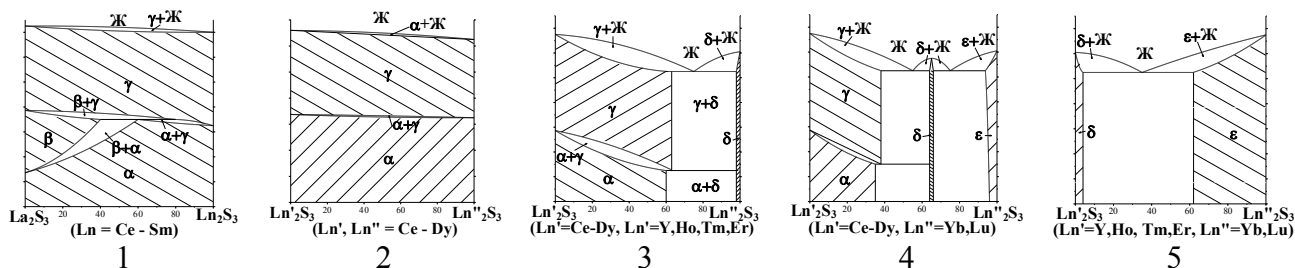


Рис. 1. Прогнозируемые типы фазовых диаграмм систем  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$ ).

Высказана рабочая гипотеза о возможности вычисления протяженности твердого раствора в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}' = \text{La} - \text{Gd}$ ,  $\text{Ln}'' = \text{Tb} - \text{Lu}$ ) на основе значений средневзвешенного радиуса  $r_{св}$ . В ТР значение средневзвешенного радиуса может изменяться в пределах значений радиусов в которых устойчивы структурные типы соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  в ряду редкоземельных элементов (табл. 1).

В системах выделенных для изучения спрогнозированные протяженности ТР составляют:  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$  ТР  $\beta$  от 0 до 25 мол. %  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ;  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Gd}_2\text{S}_3$  ТР  $\beta$  от 0 до 18 мол. %  $\text{Gd}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  ТР  $\alpha$  (0-61 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ), ТР  $\gamma$  (0-63 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ) и ТР  $\delta$  (95-100 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ );  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  ТР  $\alpha$  (0-40 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ , ТР  $\gamma$  (0-42 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ) и ТР  $\delta$  (98-100 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ).



В системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}' = \text{Ce} - \text{Dy}$ ,  $\text{Ln}'' = \text{Yb}, \text{Lu}$ ) в определенных интервалах концентраций значение  $r_{ce}$  оказывается в интервале устойчивости  $\delta$ -модификации, что должно приводить к образованию ТР  $\delta$ - $\text{Ln}'_{2-2x}\text{Ln}''_{2x}\text{S}_3$ .

Всего спрогнозировано пять основных типов фазовых диаграмм систем  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$ ) (рис. 1).

Таблица 1

Сингония, структурный тип, значения  $r\text{Ln}^{3+}$  для полиморфных модификаций соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  [5]

Структура	Сингония	Структурный тип	КЧ $\text{Ln}^{3+}$	Интервал значений $r\text{Ln}^{3+}$ нм в которых устойчив структурный тип соединений $\text{Ln}_2\text{S}_3$
$\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$ )	ромбическая	$\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$	6	0,1032 – 0,0912
$\beta\text{-La}_2\text{S}_3$	тетрагональная	$\beta\text{-La}_2\text{S}_3$	7	0,1100 (0.1070)
$\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$ )	кубическая	$\text{Th}_3\text{P}_4$	8	0,1160 – 0,1027
$\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ )	моноклинная	$\delta\text{-Ho}_2\text{S}_3$	6	0,0901 – 0,0880
$\varepsilon\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$ )	Ромбоэдр.	корунд	6	0,0868 – 0,0861

Теоретическая значимость метода вычисления протяженности твердого раствора из значения средневзвешенного (1) радиуса состоит в том, что метод позволяет спрогнозировать возможную протяженность твердого раствора в различных многокомпонентных системах, образованных соединениями  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , например для системы, образованной тремя соединениями  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (СТ  $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ ):

$$r_{ce} = \frac{x \cdot (r\text{Ln}'^{3+} (\text{КЧ}6)) + y \cdot (r\text{Ln}''^{3+} (\text{КЧ}6)) + z \cdot (r\text{Ln}''^{3+} (\text{КЧ}6))}{n} \quad (1)$$

где  $n$  - сумма стехиометрических коэффициентов катионов в формуле химического соединения,  $x + y + z = 2$ ,  $x, y, z > 0$

**Прогноз типов фазовых диаграмм систем  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ ), вычисление протяженности твердых растворов.** В системах  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  спрогнозировано 3 типа фазовых диаграмм: 2 типа с непрерывным твердыми растворами СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  и один с ограниченными твердыми растворами эвтектического типа (рис. 2).

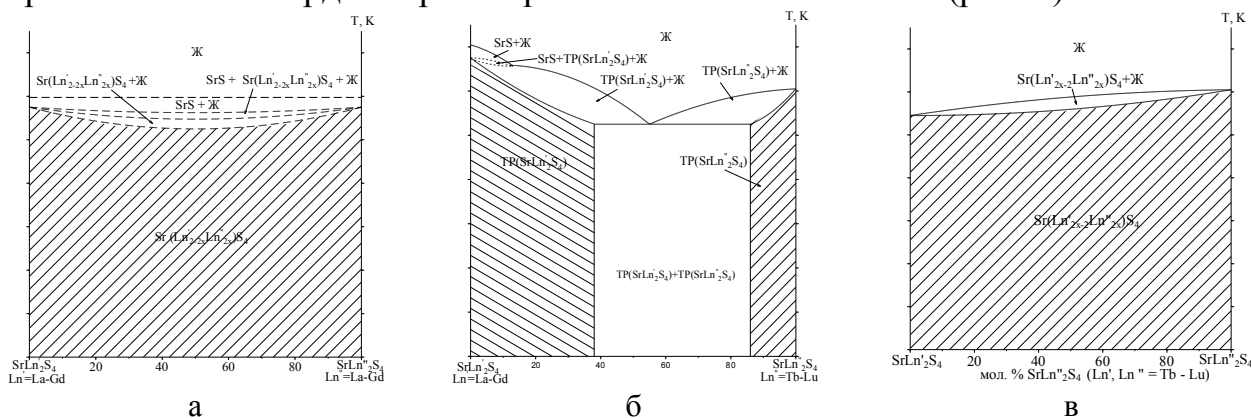


Рис. 2. Прогнозируемые типы фазовых диаграмм систем  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$ ).

В системах  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Gd}$ ) исходные соединения изоструктурны и имеют структуру типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . Максимальное различие в радиусах катионов РЗЭ, электроотрицательности элементов составляют:  $r\text{La}^{+3}(\text{КЧ8}) = 0,1160$  нм,  $r\text{Gd}^{3+}(\text{КЧ8}) = 0,1063$  нм,  $\Delta r = 8\%$ ;  $\chi(\text{La}) = 1,1$  и  $\chi(\text{Gd}) = 1,2$ ,  $\Delta\chi = 0,1$ . В соответствии с правилами Юм-Розери, положениями кристаллохимии для твердых растворов, следует ожидать образование в системах  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Gd}$ ) непрерывных ТР замещения (рис. 2.а).

Все соединения  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}, \text{Y}$ ) имеют СТ  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , плавятся конгруэнтно. Разрезы  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  отвечают требованиям образования квазибинарных разрезов. Максимальные различия в характеристиках РЗЭ их ионов составляют:  $r\text{Tb}^{+3}(\text{КЧ6}) = 0,0923$  нм,  $r\text{Lu}^{3+}(\text{КЧ6}) = 0,0861$  нм,  $\Delta r = 7\%$ ;  $\chi(\text{Tb}) = 1,1$  и  $\chi(\text{Lu}) = 1,27$ ,  $\Delta\chi = 0,17$ . Фазовые диаграммы систем  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{Tb} - \text{Lu}, \text{Y}$ ) с образованием непрерывных твердых растворов, наиболее вероятно будут соответствовать I типу диаграмм Розебома (рис. 2.в).

В системах в области твердых растворов на основе кубической структуры типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , ромбической структуры типа  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , изменение приведенного радиуса может происходить в интервалах значений, в которых структурные типы  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  устойчивы в рядах соединений  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$ . Значения приведенного радиуса составляют:

- $r_{\text{пр}} = (0,4773 - 0,4515)$  нм для  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ ) СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ;
- $r_{\text{пр}} = (0,4074 - 0,3909)$  нм для  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}, \text{Y}$ ) СТ  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

Выведены формулы (2), (3) для вычисления приведенного радиуса в области ТР в системах  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}' = \text{La} - \text{Gd}$ ,  $\text{Ln}'' = \text{Tb} - \text{Lu}$ ):

- для структуры типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ,  $n = 3$ :

$$r_{\text{пр}} = \frac{r\text{Sr}^{2+}(\text{КЧ8}) + (2 - 2x) \cdot (r\text{Ln}'(\text{КЧ8})) + 2x \cdot (r\text{Ln}''(\text{КЧ8}))}{n} z \quad (2)$$

- для структуры типа  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $n = 3$ :

$$r_{\text{пр}} = \frac{r\text{Sr}^{2+}(\text{КЧ7}) + (2 - 2x) \cdot (r\text{Ln}'(\text{КЧ6})) + 2x \cdot (r\text{Ln}''(\text{КЧ6}))}{n} z \quad (3)$$

$z$  - число формульных единиц в ячейке

Вычислены протяженности ТР в системах выделенных для изучения:  $\text{SrNd}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$  ТР  $\text{Th}_3\text{P}_4$  (0 – 35 мол. %  $\text{SrEr}_2\text{S}_4$ ), ТР  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (44 – 100 мол. %  $\text{SrEr}_2\text{S}_4$ );  $\text{SrGd}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$  ТР  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (42 – 100 мол. %  $\text{SrDy}_2\text{S}_4$ ).

Близость температур плавления соединений  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$ , образование взаимных ТР на основе соединений, позволяет прогнозировать в системах  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}' = \text{La} - \text{Gd}$ ,  $\text{Ln}'' = \text{Tb} - \text{Lu}$ ) эвтектический характер областей двухфазности. Наличие в системе инконгруэнтного плавящегося компонента  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}' = \text{La} - \text{Gd}$ ) определит наличие на диаграмме полей фазовых равновесий из тройной системы:  $\text{SrS} + \text{Ж}$ ;  $\text{SrS} + \text{ТР}(\text{Sr}(\text{Ln}'_{2-2x}\text{Ln}''_{2x})\text{S}_4) + \text{Ж}$  (рис. 2.б).

В четвертой главе представлены данные по построению градуировочной зависимости для установки STA 449 F3 Jupiter, температурам и энтальпиям плавления соединений  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{S}_3$  и энтальпиям фазовых превращений в

системах  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ , фазовым равновесиям в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}$ ), фазовые диаграммы которых ранее спрогнозированы. Определение последовательности фазовых превращений, изменение морфологии частиц при сульфидировании кислородосодержащей шихты до получения твердых растворов составов  $\text{Sr}(\text{NdGd})\text{S}_4$ ,  $\text{Sr}(\text{DyEr})\text{S}_4$ , получение поликристаллического образца состава  $\text{SrY}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{S}_4$ .

**Определение температуры и энтальпии плавления соединений  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{S}_3$ .** Градуировочная зависимость для установки STA 449 F3 Jupiter построена по реперным вещества, которые подобраны так, чтобы они имели физико-химические характеристики близкие к изучаемым соединениям  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{S}_3$ . Выбраны как типичные реперы Au, так и сульфиды, фториды металлов  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SrF}_2$  [6],  $\text{MnS}$ . Сульфидные и фторидные реперы получены по отработанным и многократно проверенным методикам при использовании исходных веществ и реактивов только марок ос.ч..

Исходные образцы получены в виде модификаций:  $\delta\text{-Y}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\delta\text{-Er}_2\text{S}_3$  (табл. 2).

Зафиксированные пики теплового эффекта плавления образцов соединений  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  (рис. 3.а),  $\text{Y}_2\text{S}_3$  (рис 3.б),  $\text{Er}_2\text{S}_3$  (рис 3.в) проанализированы на соответствие формы пика характеру плавления соединения конгруэнтный или инконгруэнтный, определены температуры и энтальпии плавления (табл. 3).

Соединения  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{S}_3$  плавятся конгруэнтно и образуют эвтектики с сопряженными фазами составов:  $\text{Dy}_2\text{S}_3 + \text{DyS}$  [7],  $\text{Er}_2\text{S}_3 + \text{Er}_5\text{S}_7$  [8]. Подобие фазовых равновесий в системах  $\text{ErS} - \text{Er}_2\text{S}_3$  и  $\text{YS} - \text{Y}_2\text{S}_3$  позволяет прогнозировать конгруэнтный характер плавления  $\text{Y}_2\text{S}_3$ .

Пики тепловых эффектов плавления образцов фаз  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  (рис. 3.б),  $\text{Y}_2\text{S}_3$  (рис. 3.а) имеет форму характерную для фазовых превращений, которым на диаграмме соответствует нонвариантные состояния фаз. Формы плавления образцов фаз  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{S}_3$  и реперных веществ подобны.

На пиках плавления пробы соединения  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  в явном виде выражен линейный участок, экстраполяция которого к базовой линии позволяет определить температуру плавления  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  - 1965 К. Различие в температурах начала плавления и окончания составляет  $\Delta t = 16$  К, что соизмеримо с  $\Delta t = 10$  К плавления пробы Au, учитывая различие в теплопроводностях металла и сульфидной соли. В процессе термической обработки уменьшение массы пробы составило 0,24 мг, 0, 12 % от исходной массы образца.

Линия участка теплопоглощения пика плавления  $\text{Y}_2\text{S}_3$  аппроксимируется параболой. Выделен температурный интервал от 1875 К до 1890 К в котором в зависимости от способа экстраполяции находится точка пересечения базовой линии и линии участка пика до максимума. За температуру плавления  $\text{Y}_2\text{S}_3$  принята температура  $1880 \text{ К} \pm 10 \text{ К}$ . Точность определения температуры  $\pm 10 \text{ К}$  перекрывает весь интервал возможных значений  $T_{\text{пл}}$  на соответствующем участке пика плавления соединения  $\text{Y}_2\text{S}_3$ .

Параметры э.я. соединений  $Dy_2S_3$ ,  $Y_2S_3$ ,  $Er_2S_3$  до и после СТА

Образец	До СТА			$\beta$	Образец	После СТА			$\beta$
	Параметры э.я., нм					Параметры э.я., нм			
	a	b	c			a	b	c	
$\gamma$ - $Dy_2S_3$	0,8299	-	-	98,94	$\gamma$ - $Dy_2S_{2,97}$	0,8292	-	-	98,88
$\delta$ - $Y_2S_3$	1,747	0,402	1,017	98,68	$\delta$ - $Y_2S_{2,99}$	1,7460	0,401	1,016	98,62
$\delta$ - $Er_2S_3$	1,742	0,398	1,010	98,67	$\delta$ - $Er_2S_{2,96}$	1,7400	0,397	1,008	98,60

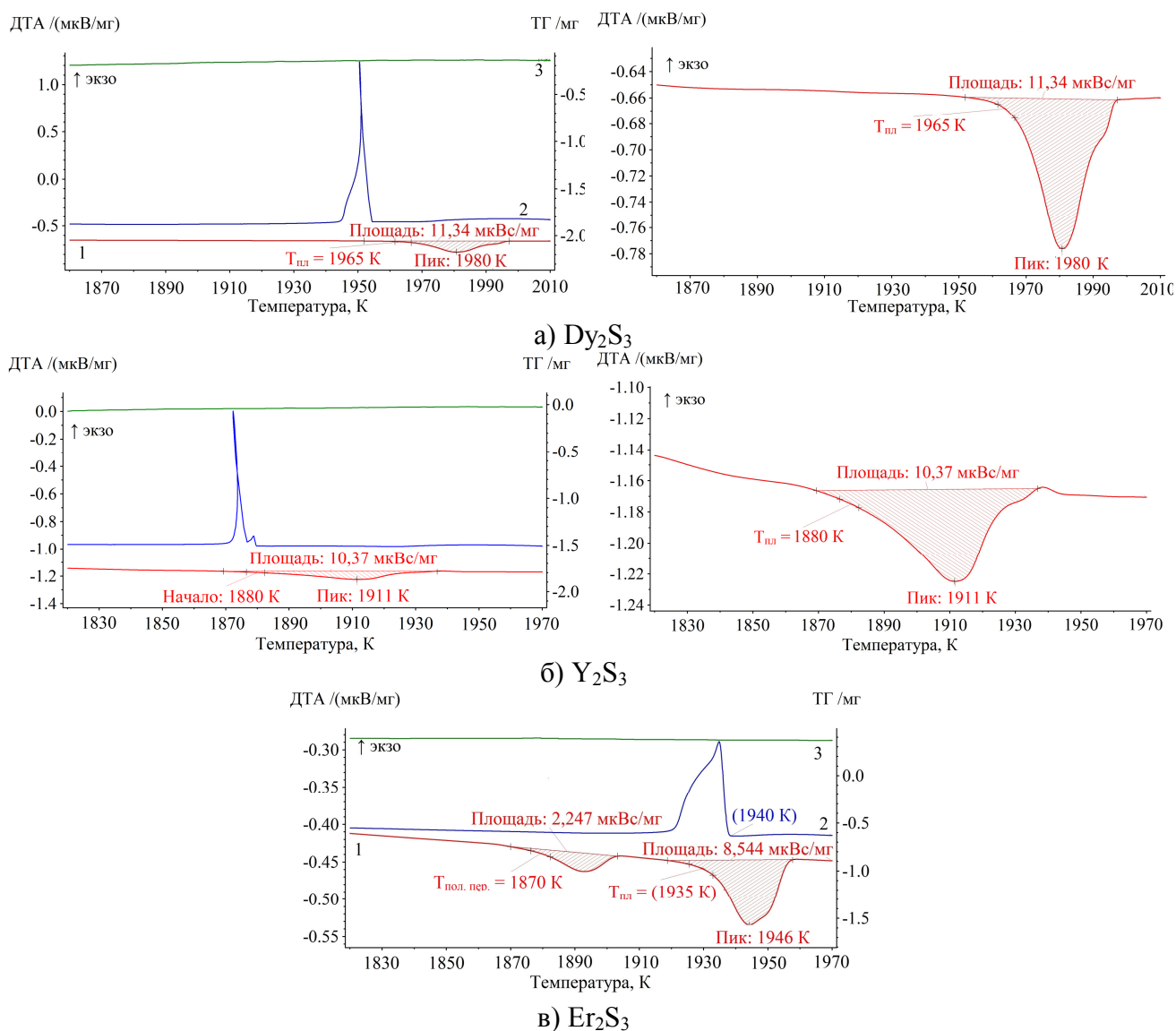


Рис. 3. Зависимость СТА образцов соединений: а)  $Dy_2S_3$   $m = 186$  мг, б)  $Y_2S_3$   $m = 114$  мг, в)  $Er_2S_3$   $m = 145$  мг. 1 – нагрев, 2- охлаждение, 3 – изменение массы пробы.

При охлаждении пик кристаллизации проявляется при 1875 К, и эта температура в пределах точности определения соответствует принятой температуры плавления  $Y_2S_3$  - 1880 К.

Присутствие на пике плавления  $Y_2S_3$  локального отклонения при 1930 К идентифицировано как результат локального взаимодействия образца с

графитовым тигелем. После СТА имелось локальное прилипание образца к тигелю.

После охлаждения образец имел овальную форму с зеренной структурой (МСА) сформированной из расплава. По данным РФА, МСА образец однофазный. Данные СТА, МСА, РФА позволяют заключить что характер плавления  $Y_2S_3$  конгруэнтный.

Энтальпия плавления, вычисленная из площади пика  $Y_2S_3$  составляет  $34 \pm 3,4$  кДж/моль,  $Dy_2S_3$  составляет  $59 \pm 5,9$  кДж/моль.

Потеря масс образцов  $Y_2S_3$  составляет 0,13 мг (11 % от исходной массы образца) и имеет две составляющие. Потеря массы происходит за счет десорбции газов атмосферы (молекул  $H_2O$ ,  $CO_2$ ), летучих сульфидных газов, оставшихся в образце после термических обработок. Уменьшение массы образца происходит также за счет термической диссоциации соединений  $Ln_2S_3$ , приводящего к потере части атомов серы до состава  $Ln_2S_{3-x}$ . Поскольку анализ выделяемых газов не проводился, уменьшение массы образцов отнесены к потере сульфидной серы и вычислен состав образцов после СТА (табл. 2, 3), хотя реальные потери серы должны быть меньше.

Таблица 3

Данные термического анализа проб образцов соединений  $Dy_2S_3$ ,  $Y_2S_3$ ,  $Er_2S_3$

Характеристики	Параметры			
	$\gamma$ - $Dy_2S_3$	$\delta$ - $Y_2S_3$	$\delta$ - $Er_2S_3$	$\delta$ - $Er_2S_3 \rightarrow \xi$ - $Er_2S_3$
Фазовый состав				
Масса пробы, мг	186	114	145	145
Уменьшение массы при термообработке $\Delta m$ , мг	0,24	0,13	0,28	0,28
Состав образцов после СТА при отнесении уменьшения массы за счет потери серы	$Dy_2S_{2,97}$	$Y_2S_{2,99}$	$Er_2S_{2,96}$	$Er_2S_{2,96}$
Принятое значение $T_{пл}$ , К	$1964 \pm 10$	$1880 \pm 10$	$1930 \pm 10$	-
Площадь пика S, мкВс/мг	11,34	10,37	8,544	2,247
Энтальпия плавления $\Delta H$ , Дж/г	141	120	112	-
Энтальпия плавления $\Delta H$ , кДж/моль	$59 \pm 5,9$	$34 \pm 3,4$	$45 \pm 4,5$	-
Температура полиморфного перехода $T_{пол. пер.}$ , К	-	-	-	1875
Энтальпия полиморфного перехода, $\Delta H$ , Дж/г	-	-	-	$26,5 \pm 2,65$
Энтальпия полиморфного перехода, $\Delta H$ , кДж/моль	-	-	-	$11,4 \pm 1,14$

Для образца  $Er_2S_3$  зафиксирован тепловой эффект при 1870 К  $\Delta H = 26.5$  Дж/г,  $\Delta H = 11.4$  кДж/моль. При нагреве образца до температур 1900 – 1920 К, при возвращении дифференциальной линии к квазистационарному ходу, образец остается в твердом состоянии, не зафиксированы какие-либо признаки появления в образце жидкой фазы. В форме пика при 1870 К имеется линейный участок,  $\Delta t = 17$  К соизмерима с таковыми значениями для реперных веществ.

Тепловой эффект идентифицирован как полиморфный переход  $\delta\text{-Er}_2\text{S}_3 \rightarrow \xi\text{-Er}_2\text{S}_3$ . При охлаждении пик полиморфного перехода переход  $\xi\text{-Er}_2\text{S}_3 \rightarrow \delta\text{-Er}_2\text{S}_3$  в явном виде не проявляется. После охлаждения образец имеет структуру  $\delta\text{-Er}_2\text{S}_3$ . Закалкой исходных образцов  $\delta\text{-Er}_2\text{S}_3$  из расплава, от температур выше температур полиморфного перехода высокотемпературная структура  $\xi\text{-Er}_2\text{S}_3$  не зафиксирована.

В системе  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  имеется понижение температуры полиморфного перехода  $\delta\text{-Er}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \xi\text{-Er}_2\text{S}_3$  до температуры эвтектоидного равновесия, что косвенно подтверждает природу теплового эффекта при 1870 К - полиморфный переход.

Пик плавления  $\text{Er}_2\text{S}_3$  имеет растянутую по температуре форму, возможно образец был частично диссоциированным. В пике плавления выделенная точка температуры плавления равная 1935 К. При охлаждении пик проявляется при температуре 1940 К. За температуру плавления принята температура  $t_1 = 1940 \pm 10$  К.

При повторной съемке термограмм образцов  $\delta\text{-Y}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\delta\text{-Er}_2\text{S}_3$ , температуры проявления пиков воспроизводятся с точностью  $\pm 2\%$ , различия в площади пиков не превышали  $\pm 1\%$ .

После плавления по данным РФА, МСА образцы являются гомогенными. Поскольку в образцах после СТА вторых фаз не обнаружено, сделано заключение о том, что состав образцов находится в области ТР на основе соединений  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\delta\text{-Y}_2\text{S}_3$ ,  $\delta\text{-Er}_2\text{S}_3$ .

**Фазовые равновесия в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ ).** Впервые изучены фазовые равновесия в системах  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Gd}_2\text{S}_3$ , построены фазовые диаграммы систем  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Dy}_2\text{S}_3$ . Спрогнозированный тип фазовых диаграмм для данных систем полностью подтвержден при экспериментальном построении диаграмм (рис. 4).

Фазовые равновесия в системах  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Gd}_2\text{S}_3$  качественно подобны. Образуются непрерывные твердые растворы:  $\alpha\text{-La}_{2-2x}\text{Ln}_{2x}\text{S}_3$  СТ  $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-La}_{2-2x}\text{Ln}_{2x}\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ ) СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . Протяженность ограниченного твердого раствора на основе  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$  (СТ  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ ) при 1270 К составляет 20 мол. %  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  в системе  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$  и 11 мол. %  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  в системе  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Gd}_2\text{S}_3$  соответственно. В системах протекает перитектоидная реакция, распада ТР  $\alpha\text{-La}_{2-2x}\text{Ln}_{2x}\text{S}_3$ , который разлагается на ТР  $\beta\text{-La}_{2-2x}\text{Ln}_{2x}\text{S}_3$  и ТР  $\gamma\text{-La}_{2-2x}\text{Ln}_{2x}\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ ).

Все линии в области фазовых равновесий полиморфных модификаций проведены так, чтобы они отвечали требованиям правила фаз Гиббса для двойных систем и «правилу о соприкасающихся пространствах состояния».

Впервые построены фазовые диаграммы систем  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  (рис. 4) которые являются диаграммами эвтектического типа с протяженными областями твердого раствора на основе соединений:  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  (0 – 40 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ );  $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$  (0 – 38 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ),  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  (0 – 45 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ );  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$  (0 – 42 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ), и твердым раствором на основе  $\delta\text{-Er}_2\text{S}_3$  (98 – 100 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ );  $\delta\text{-Er}_2\text{S}_3$  (99 – 100 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ) соответственно.

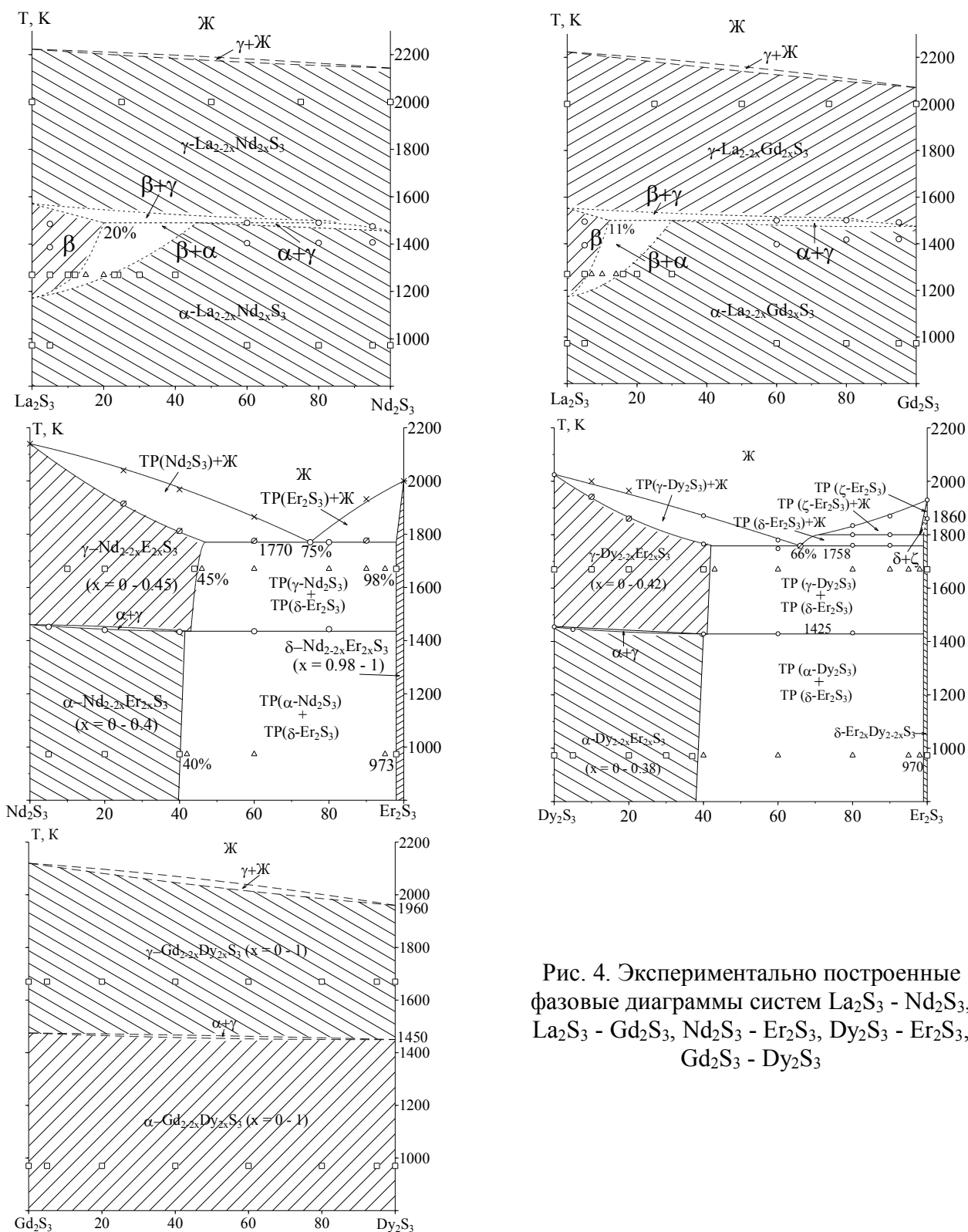


Рис. 4. Экспериментально построенные фазовые диаграммы систем  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Gd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Dy}_2\text{S}_3$

В системах  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  зафиксированы эвтектоидные и эвтектические превращения в TP (табл. 4). Величины эвтектоидных превращений соизмеримы с ошибками определений, в связи, с чем величины взяты в скобки. Величина растворимости на основе  $\alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3$  и  $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$  оказалась меньше спрогнозированных.

Таблица 4

Балансные уравнения эвтектоидных и эвтектических фазовых превращений в системах  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ .

Вид фазового превращения	Координаты нонвариантных точек		Уравнение фазовых превращений	$\Delta H$ , Дж/г
	Состав	Т, К		
<b>Система <math>\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3</math></b>				
Эвтектоидное превращение	42 мол. % $\text{Er}_2\text{S}_3$	1435 К	$0.98\text{TP } \alpha\text{-Nd}_2\text{S}_3 (0.41\text{Er}_2\text{S}_3; 0.59\text{Nd}_2\text{S}_3) + 0.02\text{TP } \delta\text{-Er}_2\text{S}_3 (0.98\text{Er}_2\text{S}_3; 0.02\text{Nd}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \text{TP } \gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3 (0.42\text{Er}_2\text{S}_3; 0.58\text{Nd}_2\text{S}_3)$	(5)
Эвтектическое плавление	75 мол. % $\text{Er}_2\text{S}_3$	1770 К	$0.44\text{TP } \gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3 (0.46\text{Er}_2\text{S}_3; 0.54\text{Nd}_2\text{S}_3) + 0.56\text{TP } \delta\text{-Er}_2\text{S}_3 (0.98\text{Er}_2\text{S}_3; 0.02\text{Nd}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \text{Ж} (0.75\text{Er}_2\text{S}_3; 0.25\text{Nd}_2\text{S}_3)$	$46 \pm 4,6$
<b>Система <math>\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3</math></b>				
Эвтектоидное превращение	40 мол. % $\text{Er}_2\text{S}_3$	1425 К	$0.98\text{TP } \alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3 (0.38\text{Er}_2\text{S}_3; 0.62\text{Dy}_2\text{S}_3) + 0.02\text{TP } \delta\text{-Er}_2\text{S}_3 (0.99\text{Er}_2\text{S}_3; 0.01\text{Dy}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \text{TP } \gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3 (0.4\text{Er}_2\text{S}_3; 0.6\text{Dy}_2\text{S}_3)$	(6)
Эвтектическое плавление	66 мол. % $\text{Er}_2\text{S}_3$	1758 К	$0.57\text{TP } \gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3 (0.41\text{Er}_2\text{S}_3; 0.59\text{Dy}_2\text{S}_3) + 0.43\text{TP } \delta\text{-Er}_2\text{S}_3 (0.99\text{Er}_2\text{S}_3; 0.01\text{Dy}_2\text{S}_3) \leftrightarrow \text{Ж} (0.66\text{Er}_2\text{S}_3; 0.34\text{Dy}_2\text{S}_3)$	$42 \pm 4,2$

Ход линии ликвидус в области 75 – 100 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$  в системе  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ , 66 – 100 мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$  в системе  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ , рассчитан по уравнению Шредера (4) и согласуется с экспериментальными данными (табл. 5) (пунктир, рис. 5).

Таблица 5

Расчетные и экспериментальные значения координат линии ликвидус в области эвтектика -  $\text{Er}_2\text{S}_3$

Система $\text{Nd}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$			Система $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$		
Т, К	$X^L$ эксп.	$X^L$ по ур-ю Шредера	Т, К	$X^L$ эксп.	$X^L$ по ур-ю Шредера
1950	93,7	93,3	1900	94,5	94,4
1900	87,9	86,7	1875	90,2	89,8
1850	82,5	80,3	1850	84,7	85,3
1800	77,6	74	1800	71,2	76,7
1770	75	70,4			

$$\ln(x^L) = \frac{\Delta H_{nl}}{R} \left( \frac{1}{T_{nl}} - \frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

В системе  $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Dy}_2\text{S}_3$  образуются непрерывные твердые растворы типа замещения между изоструктурными и изоформульными модификациями полупроцентных сульфидов  $\alpha\text{-Gd}_{2-2x}\text{Dy}_{2x}\text{S}_3$  ( $x = 0 - 1$ ) (СТ  $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ ) при 970 К,  $\gamma\text{-Gd}_{2-2x}\text{Dy}_{2x}\text{S}_3$  ( $x = 0 - 1$ ) (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) при 1670 К, что согласуется с различием в ионных радиусах для :  $r\text{Gd}^{3+}(\text{КЧ } 6) = 0,0938$  нм и  $r\text{Dy}^{3+}(\text{КЧ } 6) = 0,0912$  нм;  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ):  $r\text{Gd}^{3+}(\text{КЧ } 8) = 0,1193$  нм и  $r\text{Dy}^{3+}(\text{КЧ } 8) = 0,1167$  нм, составляющим 3% и 2% соответственно.



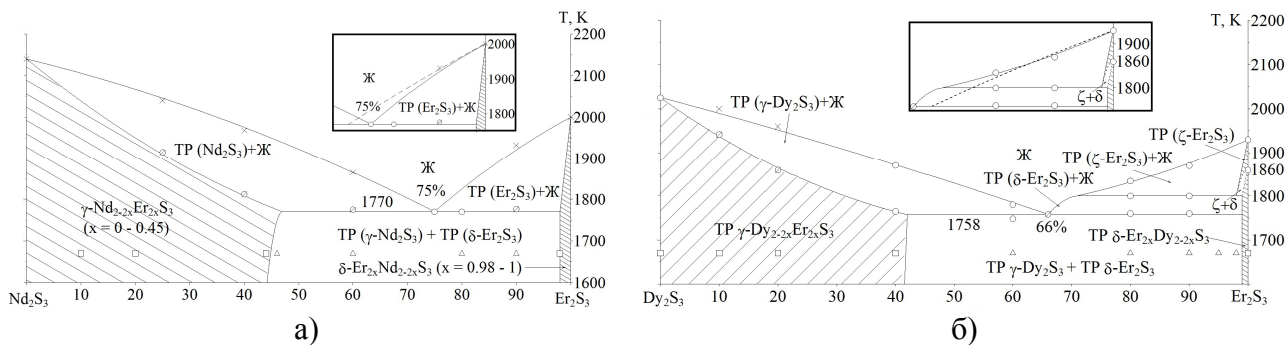


Рис. 5. Высокотемпературная область фазовой диаграммы системы: а)  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ; б)  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  и теоретический ход линии ликвидус, рассчитанный по уравнению Шредера (пунктир).

**Фазовые равновесия в системах  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ ).**  
 Впервые построены фазовые диаграммы систем  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrNd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrGd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrNd}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrDy}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrGd}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrY}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$  (рис. 6).

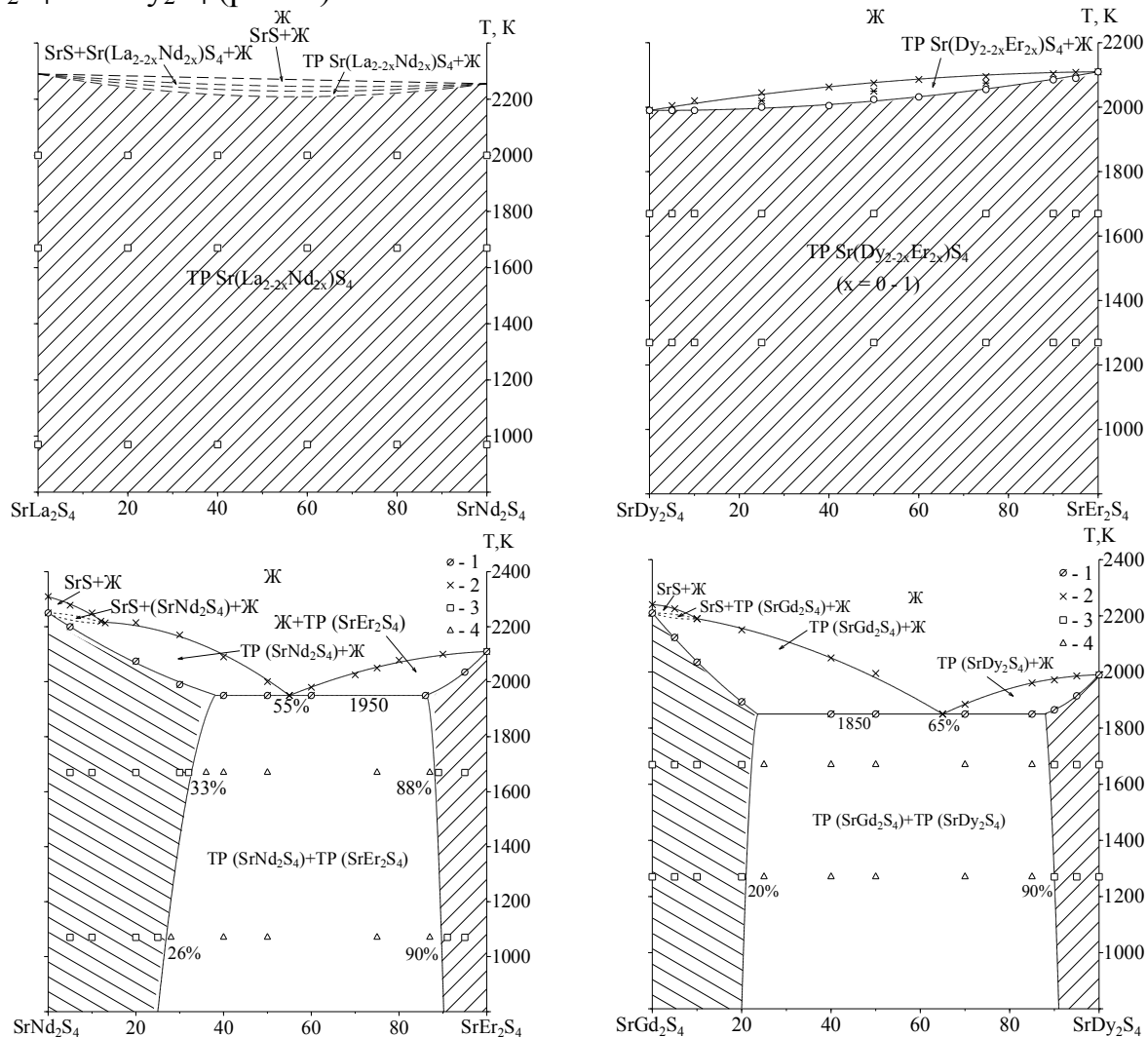


Рис. 6. Экспериментально построенные фазовые диаграммы систем  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrNd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrNd}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrDy}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrGd}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$ .

В системах  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrLn}_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ ) при нахождении фаз в конденсированном состоянии образуется непрерывный твердый раствор  $\text{Sr}(\text{La}_{2-2x}\text{Ln}_{2x})\text{S}_4$  (970 К) с кубической структурой типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ .

Вид солидусно – ликвидусной области на фазовой диаграмме с образованием непрерывных твердых растворов между двумя инконгруэнтно плавящимися соединениями в литературе не обнаружен. Предложена последовательность следования полей на диаграммах данного типа: TP  $\text{Sr}(\text{La}_{2-2x}\text{Ln}_{2x})\text{S}_4$ ; TP  $\text{Sr}(\text{La}_{2-2x}\text{Ln}_{2x})\text{S}_4 + \text{Ж}$ ;  $\text{SrS} + \text{TP} \text{Sr}(\text{La}_{2-2x}\text{Ln}_{2x})\text{S}_4 + \text{Ж}$ ;  $\text{SrS} + \text{Ж}$ ; Ж ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ ).

Фазовые диаграммы систем  $\text{SrNd}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrGd}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$  (рис. 6) являются диаграммами эвтектического типа с ограниченными областями твердых растворов на основе исходных фаз  $\text{SrNd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrGd}_2\text{S}_4$  (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ) и  $\text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrDy}_2\text{S}_4$  (СТ  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ).

По данным РФА и МСА, протяженность TP при 1670 К составила: в системе  $\text{SrNd}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$  (0 – 33 мол. %  $\text{SrEr}_2\text{S}_4$ ), в системе  $\text{SrDy}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$  (0 – 23 мол. %  $\text{SrDy}_2\text{S}_4$ ). Образование протяженных областей твердых растворов на основе  $\text{SrEr}_2\text{S}_4$  и  $\text{SrDy}_2\text{S}_4$  согласуется с правилами Юм – Розери.

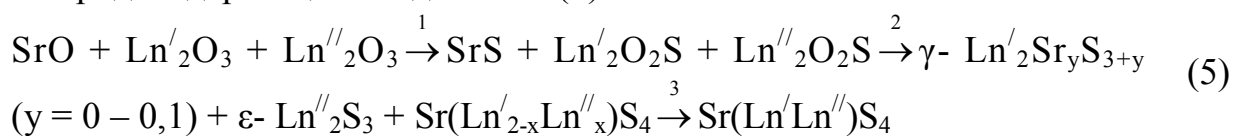
В системе  $\text{SrNd}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$  координата эвтектики 55 мол.%  $\text{SrEr}_2\text{S}_4$  с температурой плавления 1950 К, в системе  $\text{SrGd}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$  65 мол. %  $\text{SrDy}_2\text{S}_4$  1850 К. Экспериментально полученные и вычисленные по эмпирическим уравнениям Васильева (54,3 мол. %  $\text{SrEr}_2\text{S}_4$ , 63,2 мол. %  $\text{SrDy}_2\text{S}_4$ ), Ефимова-Воздвиженского (54,3 мол. %  $\text{SrEr}_2\text{S}_4$ , 63,2 мол. %  $\text{SrDy}_2\text{S}_4$ ), Кордеса (50,2 мол. %  $\text{SrEr}_2\text{S}_4$ , 70,1 мол. %  $\text{SrDy}_2\text{S}_4$ ), координаты эвтектики коррелируют в пределах ошибок эксперимента.

Системы  $\text{SrDy}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrY}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$  образованы изоформульными, изоструктурными соединениями, что определяет образование в системах непрерывных твердых растворов типа замещения.

В виду близости параметров э.я. соединений  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$ , в области твердого раствора их изменение аппроксимируется линейной зависимостью, что соответствует закону Вегарда.

**Последовательность образования фаз при получении порошков твердых растворов  $\text{Sr}(\text{Ln}'\text{Ln}'')\text{S}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Er}$ ) из различных видов шихты.** Шихту получали следующими методами: механическим перетиранием оксидов  $\text{SrO} + \text{Ln}'_2\text{O}_3 + \text{Ln}''_2\text{O}_3$ ; термическим разложением совместно закристаллизованных нитратов стронция и лантаноидов при 1170 и 1270 К на стенках кварцевого реактора (табл. 6).

Установлена последовательность превращений фаз при сульфидировании кислородосодержащих соединений (5):



Сульфидирование проводили при 1270 К, масса навески составляла 6 гр., при постоянной скорости подачи сульфидирующих газов  $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{S}$ .

Термическое разложение при 1270 К приводит к образованию до 30% частиц от 50 до 150 нм. Незначительное распределение частиц по размерам овальной формы. В процессе сульфидирования образуются плотные спеки.

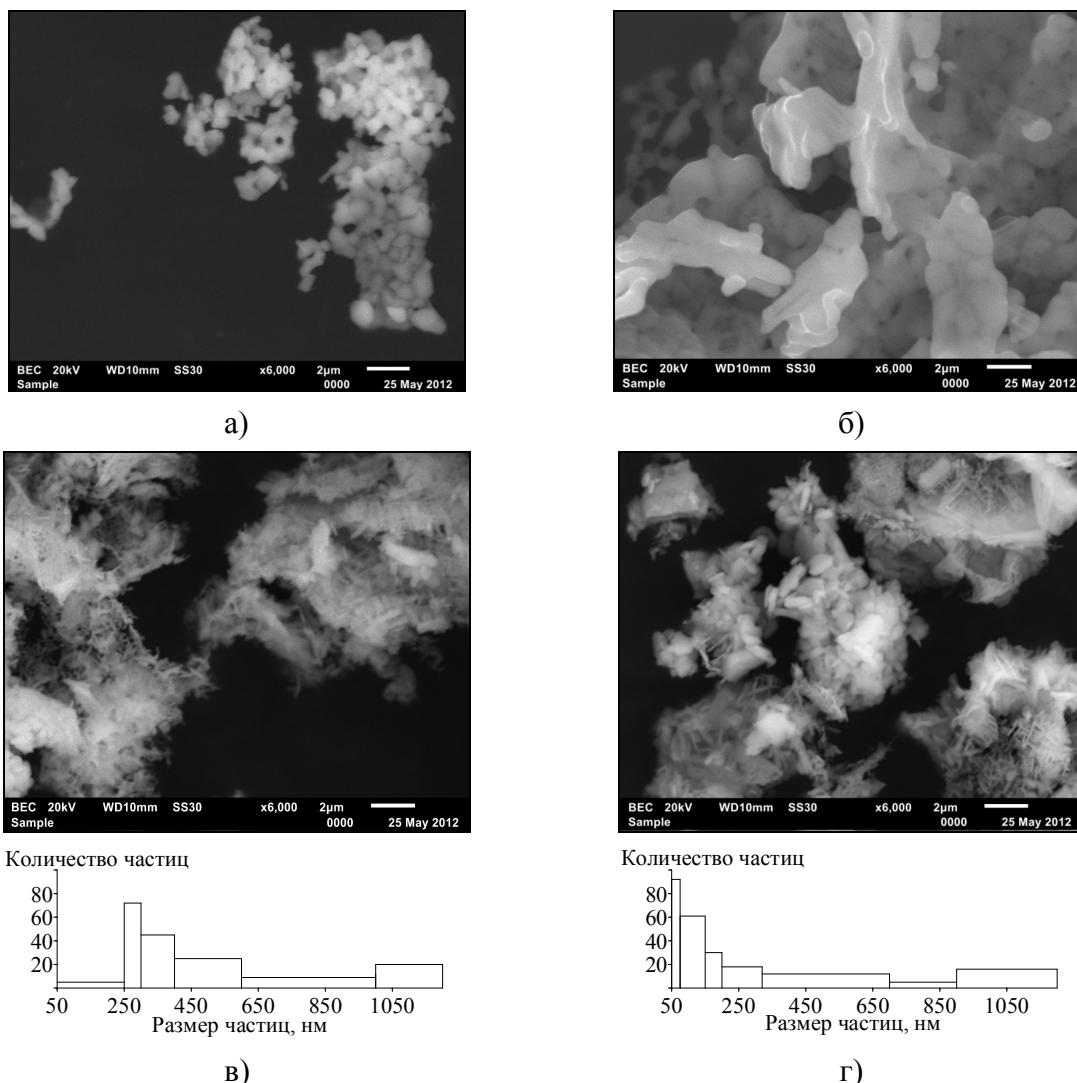


Рис. 7. Изображение частиц шихты во вторичных электронах (JSM-6510LV х6к): а) перетертые оксиды ( $\text{SrO} + \text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{Er}_2\text{O}_3$ ); б) частицы твердого раствора  $\text{Sr}(\text{DyEr})\text{S}_4$  полученного при сульфидировании шихты (г) в потоке  $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$  при 1270 К. Частицы шихты, полученные разложением водных растворов нитратов  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Dy}(\text{NO}_3)_3 + \text{Er}(\text{NO}_3)_3$  на стенках реактора при температурах: в) 1170 К, г) 1270 К; гистограммы распределения частиц по размерам.

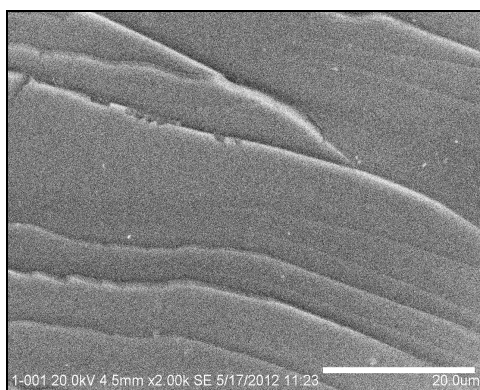
Полученный ТР  $\text{Sr}(\text{DyEr})\text{S}_4$  в потоке  $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$  по данным СЭМ преимущественно образован частицами с плотной зеренной структурой, образующими агломераты с размерами 1 – 3 мкм и 3 – 10 мкм (рис. 7.б). Продолговато-ажурные, объемные фигуры с усредненными размерами (4-7)х(1-10)х(3-7) мкм – представляющие собой основную зернистую составляющую порошка шихты.

Поликристаллический образец состава  $\text{SrY}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{S}_4$  ромбической структуры типа  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (табл. 7) получен путем направленной кристаллизации из расплава методом Багдасарова (горизонтальной направленной кристаллизации). Образец имеет плотную зеренную структуру, сформированную в виде слоев (рис. 8.а, б).

Таблица 6

Способ получения исходной кислородосодержащей шихты и продолжительность ее сульфидирования до получения однофазного порошка твердого раствора  $\text{Sr}(\text{DyEr})\text{S}_4$ .

№	Способ приготовления шихты	Хар-ки частиц исходной шихты	Прод. сульфидир-я, ч	Параметры э.я., ТР $\text{Sr}(\text{DyEr})\text{S}_4$	$t_1/t_i$
1	Механическое смешивание исходных оксидов $\text{SrO} + \text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{Er}_2\text{O}_3$ (перетертые порошки)	Овальная форма, 2 мкм и 3 – 4 мкм	50 ( $t_1$ )	$a = 1,1882$ $b = 1,4250$ $c = 0,3978$	1
2	Термическое разложение при 1170 К совместно закristализованных нитратов стронция, диспрозия, эрбия	Продолговатая овальная форма, 250 – 400 нм	25 ( $t_2$ )	$a = 1,1880$ $b = 1,4251$ $c = 0,3976$	2
3	Термическое разложение при 1270 К совместно закristализованных нитратов стронция, диспрозия, эрбия	Продолговатые частицы в форме иглы, 50 – 75 нм и 75 – 150 нм	15 ( $t_3$ )	$a = 1,1880$ $b = 1,4250$ $c = 0,3975$	3,3



а)



б)

Рис. 8. а) Изображение скола образца  $\text{SrY}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{S}_4$  во вторичных электронах  $\times 2.00\text{k}$  (Hitachi 3400 N EDX); б) поликристаллический образец состава  $\text{SrY}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{S}_4$ .

По данным сканирующей электронной микроскопии (Hitachi 3400 N EDX) элементный состав образца  $\text{SrY}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{S}_4$  практически совпадает с составом заданным массами навесок исходных оксидов (табл. 7).

Таблица 7

Результаты химического анализа образца состава  $\text{SrY}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{S}_4$  по данным СЭМ

Соединение	Элемент	Массовые, %		Параметры ромбической э.я. СТ $\text{CaFe}_2\text{O}_4$
		По заданным массам навесок оксидов	По данным СЭМ	
$\text{SrY}_{1.98}\text{Er}_{0.02}\text{S}_4$	S	32.44	32.43	$a = 1,1899$ нм $b = 1,4291$ нм $c = 1,3979$ нм
	Y	44.54	44.54	
	Sr	22.17	22.17	
	Er	0.85	0.85	

Методом выпиливания получены параллелепипеды  $5 \times 7 \times 7$  мм, которые отвечают требованиям к образцам для определения их электрофизических и оптических свойств.

## Выводы

1. Спрогнозировано пять основных типов фазовых диаграмм систем  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ , три основных типа диаграмм систем  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$ , три типа диаграмм тройных систем  $\text{SrS} - \text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}$ ). Предложен способ вычисления протяженности твердого раствора в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  на основе значения средневзвешенного и приведенного радиуса, который в твердом растворе изменяется до граничных значений устойчивости структурных типов соединений в ряду редкоземельных элементов:  $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$  (СТ  $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$ ),  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  и  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ),  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  (СТ  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ) ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ). Вычислены протяженности твердых растворов в системах  $\text{Ln}'_2\text{S}_3 - \text{Ln}''_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLn}'_2\text{S}_4 - \text{SrLn}''_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln}', \text{Ln}'' = \text{La} - \text{Lu}$ ).

2. Впервые изучены фазовые равновесия в системах:  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Nd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{Gd}_2\text{S}_3$  с непрерывным твердым раствором между модификациями  $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  и ограниченным твердым раствором на основе  $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{Dy}_2\text{S}_3$  с непрерывными твердыми растворами между  $\alpha$ -,  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ;  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrNd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrGd}_2\text{S}_4$  с непрерывным твердым раствором кубической структуры типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ;  $\text{SrY}_2\text{S}_4 - \text{SrDy}_2\text{S}_4$  с непрерывным твердым раствором ромбической структуры типа  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . Построены фазовые диаграммы систем  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$  эвтектического типа с ограниченным твердым раствором на основе  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -модификацией соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ;  $\text{SrDy}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$  с непрерывным твердым раствором ромбической структуры типа  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrNd}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrDy}_2\text{S}_4 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$  эвтектического типа с ограниченными областями твердых растворов. Составлены балансные уравнения и определены энтальпии фазовых превращений в системах  $\text{Nd}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ : эвтектическое плавление  $\Delta H = 46$  Дж/г и  $\Delta H = 42$  Дж/г, эвтектоидное превращение  $\Delta H = 5$  кДж/моль и  $\Delta H = 6$  Дж/г соответственно.

3. Методом синхронного термического анализа установлены энтальпии конгруэнтного плавления и энтальпии плавления следующих соединений:  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 1964 \pm 10$  К,  $\Delta H = 59 \pm 5,9$  кДж/моль);  $\text{Y}_2\text{S}_3$  ( $T_{\text{пл}} = 1880 \pm 10$  К,  $\Delta H = 34 \pm 3,4$  кДж/моль).

4. Установлена последовательность образования фаз при сульфидировании шихты из оксидов стронция и лантаноидов до образования твердых растворов  $\text{Sr}(\text{Ln}'\text{Ln}'')\text{S}_4$  ( $\text{Ln}' = \text{Nd}, \text{Gd}$ ;  $\text{Ln}'' = \text{Dy}, \text{Er}$ ):  $\text{SrO} + \text{Ln}'_2\text{O}_3 + \text{Ln}''_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SrS} + \text{Ln}'_2\text{O}_2\text{S} + \text{Ln}''_2\text{O}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-Ln}'_2\text{Sr}_y\text{S}_{3+y}$  ( $y = 0 - 0.1$ ) +  $\varepsilon\text{-Ln}''_2\text{S}_3 + \text{Sr}(\text{Ln}'_{2-x}\text{Ln}''_x)\text{S}_4 \rightarrow \text{Sr}(\text{Ln}'\text{Ln}''\text{Er})\text{S}_4$ . Образование в шихте, полученной термическим разложением совместно закристаллизованных нитратов стронция и лантаноидов при 1270 – 1470 К, наноразмерных частиц (50 - 70 нм), сокращает продолжительность образования твердого раствора до 8 раз (с 50 до 6 часов). Методом Багдасарова (горизонтальная направленная кристаллизация) получен поликристаллический образец состава  $\text{SrY}_{1,98}\text{Er}_{0,02}\text{S}_4$ .

### Список цитируемой литературы:

1. Бамбуров В.Г. Простые и сложные сульфиды щелочноземельных и редкоземельных элементов / В.Г. Бамбуров, О.В. Андреев // Журнал неорганической химии, – 2002. – Т. 47, – № 4, – С. 676 – 683.
2. Кузьмичева Г.М. Структурные особенности фаз  $(\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.5})\text{MO}_4$  и  $(\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.5})\text{MO}_4$ :  $\text{R}'$  ( $\text{R}=\text{Gd}, \text{La}$ ;  $\text{R}'=\text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ;  $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$ ) семейства шеелита / Г.М. Кузьмичева, А.В. Еремин,

В.Б. Рыбаков, К.А. Субботин, Е.В. Жариков // Журнал неорганической химии, – 2009. – Т. 54, – №6, – С. 918 – 927.

3. Кузьмичева Г.М. Структурная обусловленность свойств. Часть I. Кристаллохимия халькогенидов редкоземельных элементов / Г.М. Кузьмичева // Москва, – 2003. – 47 с.

4. Shannon R.D. Effective Ionic Radii / R.D. Shannon // Acta Cryst, – 1976. – A 32, – P. 751.

5. Ярембаш Я.И. Халькогениды редкоземельных элементов. / Я.И. Ярембаш, А.А. Елисеев // Москва: Наука, – 1975. – 260 с.

6. Пат. 2445269 Российская Федерация, МПК С 01 F 17/00. Способ получения трифторидов редкоземельных элементов / Андреев П.О., Федоров П.П., Михалкина О.Г., Бойко А.Н., заявитель и патентообладатель Тюм. Гос. Ун-т. – №2010126809/05; заявл. 30.06.10; опубл. 20.03.12. бюл. №8.

7. Васильева И.Г. Диаграмма фазовых превращений системы Dy S в области 50 - 60 ат. % S / И.Г. Васильева, В.В. Соколов, К.Е. Миронов // Изв. АН. СССР. Сер. «Неорганические материалы», – 1980. – Т. 16, – № 3, – С. 418 – 421.

8. Горбунова Л.Г. Физико-химический анализ систем Ln - S (Ln = Nd, Er): Дис. канд. хим. наук: Новосибирск, – 1990. – 212 с.

### **Основные публикации по теме диссертации:**

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах*

1. Елышев А.В. Получение порошков твердых растворов Sr(Nd,Gd)S<sub>4</sub>, Sr(Dy,Er)S<sub>4</sub> / А.В. Елышев, О.В. Андреев // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. – № 5. – С. 206 – 210.

2. Елышев А.В. Твердые растворы в системе SrS – La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в микро и нано-зеренном состоянии / А.В. Елышев, В.А. Табарин, Г.П. Ласкин // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – № 5. – С. 33 – 38.

3. Андреев П.О. Фазовые диаграммы систем SrEr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – SrLn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (Ln = Nd, Dy, Yb) / П.О. Андреев, А.В. Елышев, А.О. Солодовников // Журнал неорганической химии. – 2012. – №9. – Т. 57. – С. 1359 – 1362.

*Другие научные публикации*

4. Елышев А.В. Определение теплофизических характеристик наноматериалов / А.В. Елышев, О.В. Андреев // Региональная научно-практическая конференция «Нанотехнологии в Тюменской области: проблемы правовой охраны и коммерциализации». Тюмень, 2009. – С. 10.

5. Елышев А.В. Порошки и кристаллы твердых растворов Sr(Ln',Ln'')S<sub>4</sub> (Ln', Ln'' = La - Lu) / А.В. Елышев, О.В. Андреев. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т. 2 : тез. докл. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – С. 277.

6. Елышев А.В. Фазовые диаграммы систем SrEr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – SrLn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (Ln = Nd, Dy, Yb) / А.В. Елышев, О.В. Андреев // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург, 2012. – С. 53.

7. Елышев А.В. Твердый раствор типа Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> в системе SrS – La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в микро и нано-зеренном состоянии / А.В. Елышев, А.О. Солодовников, В.Б. Харитонцев, О.В. Андреев // Всероссийская научная конференция с международным участием «Первый Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ, 2012. – С. 30 – 31.

8. Андреев О.В. Кислотно-основные свойства простых сульфидов, как фактор определяющий тип фазовой диаграммы систем AS – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Mn, Fe; Ln = La – Lu) / О.В. Андреев, Л.Н. Моница, А.В. Елышев // «ФАГРАН – 2012». Воронеж, 2012. – С. 289 – 291.

9. Елышев А.В. Прогноз типов фазовых диаграмм систем Ln'<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ln''<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln', Ln'' = La – Lu) / Елышев А.В., Андреев О.В., Солодовников А.О., Хорин А.А. // Международная научно-практическая конференция «21 век: фундаментальная наука и технологии». М., 2012. – С. 257 – 261.

10. Елышев А.В. Прогноз протяженности в твердых растворах в системах Ln'<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ln''<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln', Ln'' = La – Lu) на основе значений приведенного радиуса / А.В. Елышев, О.В. Андреев, А.О. Солодовников, В.Б. Харитонцев // VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев 2013». С.-Пб., 2013. – С. 133 – 134.

11. Елышев А.В. Температуры и теплоты плавления соединений Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln = Dy, Y, Er) / А.В. Елышев, П.О. Андреев // XXIII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2013, – С. 245 – 246.