

*На правах рукописи*

Митрошин Олег Юрьевич

**ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ  $A^{II}S - Ln_2S_3$ ,  $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ,  $SrS - Sc_2S_3 - Ln_2S_3$  ( $A^{II} = Sr, Ba$ ;  $Ln = La - Lu, Y, Sc$ ), СТРУКТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ФАЗ.**

**02.00.04.-физическая химия**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

**Тюмень 2006**

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет на кафедре неорганической и физической химии».

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: *доктор химических наук,  
профессор **Андреев Олег Валерьевич***

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: *доктор химических наук,  
профессор **Жихарева Ирина Георгиевна***

*кандидат химических наук,  
доцент **Полещук Ирина Николаевна***

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: ***Институт химии твердого тела УрО  
РАН г. Екатеринбург.***

Защита диссертации состоится «14» декабря 2006 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета К 212.274.04 при Тюменском государственном университете по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, ауд. 118а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тюменского государственного университета.

Автореферат разослан «14» ноября 2006 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук

Котова Т.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) La – Lu, Y, Sc являются богатейшим резервом новых материалов. Простые и сложные сульфиды РЗЭ проявляют широкий диапазон свойств. На их основе созданы оптические, термоэлектрические, тензометрические материалы. Научной основой создания новых материалов являются фазовые диаграммы систем.

Системы  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ),  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y} - \text{Sc}$ ),  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ) перспективны в связи с образованием новых, сложных сульфидов. В системах  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  образуются сложные сульфиды  $\text{LnScS}_3$ , кристаллохимические сведения для которых не однозначны. Фазовые диаграммы систем не изучались. Монотонное сближение в ряду РЗЭ ионных радиусов  $r\text{Ln}^{3+}$  и  $r\text{Sc}^{3+}$  должно приводить к образованию в системах заметных областей твёрдых растворов. Внутренняя периодичность в ряду лантаноидов, как правило, приводит к образованию фазовых диаграмм различных типов.

Фазовые диаграммы  $\text{BaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  трансформируются от эвтектических систем с протяженной областью гомогенности на основе  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  до систем с образованием трёх соединений. Следует ожидать образование новых сложных сульфидов в системах  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  для РЗЭ четвёртой тетрады.

Термодинамический анализ фазовых диаграмм систем не проводился. Целесообразно сочетать проведение эксперимента с термодинамическим анализом фазовых диаграмм систем. Представляется перспективным попытаться, исходя из положения линий экспериментально построенных фазовых диаграмм, оценить термодинамические характеристики простых и сложных сульфидов, изменение которых в ряду систем позволяет прогнозировать и интерпретировать наличие или отсутствие новых фаз в системах.

**Цель работы состоит** в проведении термодинамического анализа систем  $\text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}; \text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ), построении фазовых диаграмм систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$ ),  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ), определении кристаллохимических и физико-химических характеристик образующихся фаз, установлении закономерностей фазовых равновесий в системах, изучении фазовых равновесий в системах  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$ ).

### **Задачами исследования явились:**

1. Определение условий проведения и продолжительности отжигов при температурах 770 К, 1070 К, 1670 К, 1770 К, обеспечивающих достижение равновесного состояния.
2. Проведение термодинамического анализа в системах  $\text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}; \text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ). Оценка теплот плавления простых и сложных сульфидов. Определение термодинамических характеристик расплава и прогнозирование фазообразования в конденсированном состоянии.

3. Экспериментальное построение зависимостей «состав – свойство», построение фазовых диаграмм систем  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ),  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ). Установление закономерностей фазовых равновесий в исследуемых системах.
4. Построение компьютерной модели трансформации фазовых диаграмм систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ), прогноз фазовых диаграмм малоизученных систем.
5. Изучение фазовых равновесий в системах  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$ ) при 1000 К.

#### **Научная новизна.**

1. Впервые экспериментально построены фазовые диаграммы систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ). Закономерности фазовых равновесий в системах коррелируют с соотношением ионных радиусов  $r\text{Sc}^{3+}$ ,  $r\text{Ln}^{3+}$  и внутренней периодичностью в ряду ПЗЭ. Выделено четыре типа диаграмм. В системах  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) образуются конгруэнтно плавящиеся соединения  $\text{LnScS}_3$  ромбической сингонии. В системах  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$ ) имеются соединения  $\text{LnScS}_3$ , плавящиеся инконгруэнтно,  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6 - \text{конгруэнтно}$ . В системе  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tm}_2\text{S}_3$  образуется один сложный сульфид  $\text{Tm}_3\text{ScS}_6$ , плавящийся конгруэнтно. Фазовая диаграмма системы  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Lu}_2\text{S}_3$  эвтектического типа. Пропорционально сближению ионных радиусов  $r\text{Ln}^{3+}$ ,  $r\text{Sc}^{3+}$  увеличивается протяженность твердых растворов на основе простых и сложных сульфидов с ортогональными структурами. Растворимость на основе  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  в системах с ПЗЭ  $\text{La} - \text{Nd} - \text{Gd}$  возрастает монотонно, на участке  $\text{Gd} - \text{Er} - \text{Lu}$  – экспоненциально. Заметных твердых растворов на основе соединений с моноклинными структурами  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}$ ) не обнаружено.
2. В системах  $\text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}; \text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ) по уравнению Ван Лаара оценены теплоты плавления сложных сульфидов, рассчитаны избыточные свободные парциальные и интегральные энергии Гиббса. Спрогнозированы и построены фазовые диаграммы систем  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ).
3. Образующиеся в системах сложные соединения  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  и  $\text{LnScS}_3$  отнесены к типу тиосолей. Соотношение кислотно-основных свойств простых сульфидов установлено из сравнения электроотрицательностей (ЭО) стронция и лантаноидов, скандия и лантаноидов, степени окисления элементов в сульфидах, соотношения ионных радиусов. В системах  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  с увеличением кислотности сульфидов  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  в ряду  $\text{Tb} - \text{Lu}, \text{Sc}$  монотонно увеличивается термическая стабильность соединения  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$ , возрастают вычисленные теплоты плавления сложных сульфидов. В ряду ПЗЭ в системах  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  увеличение ЭО атомов и уменьшение эффективного радиуса  $r\text{Ln}^{3+}$  приводит к усилению кислотных свойств соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , что вызывает уменьшение устойчивости соединений  $\text{LnScS}_3$ .
4. Установлено положение конод в системах  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$ ) при 1000 К. В системах в равновесии находятся фазы:  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrSc}_2\text{S}_4$ ,

$\text{SrSc}_2\text{S}_4 - \text{LaScS}_3$ ,  $\text{LaScS}_3 - \text{SrLa}_2\text{S}_4$ ;  $\text{SrLu}_2\text{S}_4 - \text{SrSc}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrSc}_2\text{S}_4 - (\text{Sc}_2\text{S}_3)$ ,  $(\text{Sc}_2\text{S}_3) - \text{SrLu}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrLu}_2\text{S}_4 - (\text{Lu}_2\text{S}_3)$ .

**Практическая значимость.** Установленные температуры и характер плавления соединений  $\text{LnScS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ),  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ) позволяют целенаправленно выбирать методы и условия получения образцов фаз в виде моно- и поликристаллов. В областях твердых растворов построенные зависимости «состав – свойство» создают основу для направленного формирования свойств образцов. Построенные фазовые диаграммы систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ),  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ),  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$ ) являются справочным материалом. Информация по фазовым диаграммам систем, структурам и свойствам фаз составляет новые знания по химии сульфидов s-, d-, 4f-элементов.

**На защиту выносятся:**

1. Результаты термодинамического анализа фазовых диаграмм систем  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{BaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ . Оцененные теплоты плавления простых и сложных сульфидов. Рассчитанные для расплава, избыточные свободные парциальные и интегральные энергии Гиббса, прогноз фазообразования в системах в конденсированном состоянии.
2. Фазовые диаграммы систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ). Закономерности фазовых равновесий. Типы фазовых диаграмм. Прогноз фазовых диаграмм систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Yb}$ ).
3. Прогноз и экспериментальное построение фазовых диаграмм систем  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ). Закономерности фазовых равновесий в системах  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}, \text{Sc}$ ).
4. Кристаллохимические характеристики сложных сульфидов. Изменения параметров элементарной ячейки (э.я.) и характеристик сульфидов в ряду РЗЭ. Зависимости «состав – свойство» для построенных фазовых диаграмм, областей твердых растворов.
5. Фазовые равновесия в системах  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$ ) при 1000 К.

**Достоверность результатов.** Использованы простые сульфиды, аттестованные на химический состав и фазовую однородность. Определены продолжительности отжигов, обеспечивающие достижение равновесного состояния. Фазовые диаграммы систем построены при условии согласованности данных комплекса независимых методов исследования. Использовано современное оборудование и расчётные программы.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на Семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и неорганические материалы» Новосибирск 2001; I Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН 2002»» Воронеж 2002; 6<sup>th</sup> International School – Conference «Phase Diagrams in Materials Science», Kiev, Ukraine 2001; XV Международной конференции «Математические методы в технике и технологиях» ММТТ – 15, Тамбов 2002; IV семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» Екатеринбург 2004; Всероссийской конференции «Менделеевские чтения»

Тюмень, 2005; VI Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» Кисловодск 2006; VI семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» Екатеринбург 2006.

**Работа выполнена** при финансовой поддержке гранта губернатора Тюменской области для молодых учёных, гранта РФФИ 01-03-33322а.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы статья в «Вестнике Тюменского государственного университета», статья в журнале «Journal of Equilibria and Diffusion», четыре статьи в трудах конференций, 8 тезисов опубликованных в материалах международных, всероссийских и региональных конференций.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, списка литературы. Работа изложена на 188 страницах, включает 85 рисунков и 46 таблиц. Список литературы насчитывает 122 наименования.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы, научная новизна, практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

**Глава 1. Фазовые равновесия в системах  $A^{II} - S$  ( $A^{II} - Sr, Ba$ ),  $Ln - S$  ( $Ln = La - Lu, Y, Sc$ ),  $A^{II}S - Ln_2S_3$  ( $A^{II}S = Sr, Ba$ ;  $Ln = La - Lu, Y, Sc$ ),  $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$  ( $Ln = La - Lu, Y$ ).** Структура и свойства образующихся фаз. В главе обобщены литературные данные по фазовым равновесиям в системах  $SrS - Ln_2S_3$  ( $Ln = Y, Tm, Lu, Sc$ ),  $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$  ( $Ln = La, Nd, Gd, Dy, Er, Tm, Lu$ ), по структуре и свойствам образующихся в этих системах соединений. Рассмотрены модели термодинамического расчёта диаграмм состояния.

**Глава 2. Аппаратура и методики эксперимента. Методы физико-химического анализа.**

Использованы стандартные методики для получения простых сульфидов. Полуторные сульфиды P3Э и Sc получены из оксидов марки «В» и «Г» в потоке сульфидирующих агентов  $CS_2$  и  $H_2S$  при температуре 1270 К – 1370 К.  $SrS$  получен из  $SrSO_4$  марки «хч» в потоке  $CS_2$  и  $H_2S$  при температуре 1200 К. Методом РФА установлена фазовая однородность порошков сульфидов. В пределах ошибок химического анализа состав сульфидов соответствовал стехиометрическому.

Образцы в системах  $SrS - Ln_2S_3$ ,  $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ,  $SrS - Sc_2S_3 - Ln_2S_3$  ( $Ln = La - Lu, Y, Sc$ ) получены сплавлением полуторных сульфидов P3Э, скандия и моносульфида стронция в графитовых тиглях в парах серы или инертной атмосфере при температурах 1800 – 2300 К. Необходимые температуры достигались воздействием токов высокой частоты на материал контейнера – графит. Полученные охлаждением из расплава литые образцы отжигались при различных температурах. При низкотемпературном отжиге в интервале 770 – 1070 К время выдержки составляло в среднем 1000 – 500 часов, при высокотемпературном 1670 – 1770 К 60 – 40 минут.

## Методы физико-химического анализа (ФХА).

Рентгенофазовый анализ (РФА) применялся для определения фазового состава образцов, идентификации фаз, определения кристаллохимических параметров элементарной ячейки. РФА порошкообразных проб проводился при комнатных условиях на дифрактометре «ДРОН-6» в кобальтовом фильтрованном излучении (Co K $\alpha$  – излучение, Fe – фильтр). Параметры элементарных ячеек фаз со структурами типа Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>, NaCl определены из рефлексов в области углов  $\theta = 50^\circ - 80^\circ$  с точностью  $\pm 0.0001$  нм. Для большинства исходных и сложных сульфидов, имеющих более низкую симметрию, параметры э.я. определяли с точностью  $\pm 0.001 - 0.003$  нм. При идентификации фаз и расчете параметров элементарных ячеек фаз использовались программные комплексы Powder 2.0 и PDWin 4.0. Микроструктурный (МСА) и дюрOMETрический (ДМА) анализы применялись для идентификации фаз, определения фазового состава образцов, определения последовательности кристаллизации фаз, установления границ твёрдых растворов, размера зёрен первичных и эвтектических кристаллов, установления макродефектов, для измерения микротвёрдости фаз в гомогенных и многофазных образцах и построения зависимостей «состав – микротвёрдость». Исследования проведены на полированных и протравленных шлифах на микроскопе МЕТАМ РВ – 22, микротвёрдомере ПМТ – 3М. Измерения микротвёрдости проведены по стандартной методике. Ошибка измерений составляет до 5 – 7 % от измеряемой величины. Дифференциально-термический (ДТА), визуально-политермический (ВПТА) анализы использовались для построения диаграмм плавкости систем, установления температур фазовых превращений в твердом состоянии (ДТА). Все расчёты выполнены с помощью созданного комплекса компьютерных программ «Thermogram Analyser». Ошибка в методах ДТА составляет 2 – 5 К, в ВПТА до 0,5 % от значения температуры.

Термодинамический анализ экспериментально построенных фазовых диаграмм систем проводился для оценки теплот плавления простых и сложных сульфидов, оценки отклонений реальных систем от идеальных, прогноза образования фаз в конденсированном состоянии. Системы разбивали на подсистемы эвтектического типа. Составы жидкой и твердой фаз, находящиеся в равновесии, определяли по положению конод в нисходящих к эвтектике ветвях линий ликвидуса и солидуса. Для минимизации погрешности математической аппроксимации преимущественно использовали экспериментальные данные по температурам ликвидуса и солидуса. По уравнению Ван Лаара (1) из коэффициентов регрессии его линеаризованной формы (1а) определяется  $\Delta H_{пл}$  исходных и образующихся в системах фаз.

$$\ln \frac{x^L}{x^S} = \frac{\Delta H_{пл}}{R} \left( \frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T} \right) \quad (1) \qquad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_{пл}} + \frac{R}{\Delta H_{пл}} \left( \ln \frac{x^S}{x^L} \right) \quad (1a)$$

Исходя из оцененных теплот плавления рассчитываются избыточные свободные парциальные (3) и интегральные (4) энергии Гиббса, энергии обмена (в эвтектиках) (5).

$$\bar{G}^E = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}}(T - T_{пл}) + RT \ln \frac{x^S}{x^L} \quad (2) \quad G^E = \sum_i x_i \bar{G}_i^E \quad (3) \quad A_G = \frac{G^E}{x_1 x_2} \quad (4)$$

$T_{пл}$ ,  $\Delta H_{пл}$  – температура и теплота плавления соединения;  $X^L$  и  $X^S$  составы жидкой и твердой фаз (мольное содержание соединения) при температуре  $T$  [2].

**Глава 3. Термодинамический анализ фазовых диаграмм систем  $A^{II}S - Ln_2S_3$  ( $A^{II} = Sr, Ba$ ;  $Ln = La - Lu, Y, Sc$ ). Фазовые диаграммы систем  $SrS - Ln_2S_3$  ( $Ln = Tm, Lu, Sc$ ), закономерности фазовых равновесий в системах  $SrS - Ln_2S_3$  ( $Ln = Tb - Lu, Sc$ ).**

**Термодинамический анализ систем  $BaS - Ln_2S_3$ .** Известны фазовые диаграммы систем  $BaS - Ln_2S_3$  ( $Ln = La, Pr, Sm, Gd, Tb, Er, Lu$ ) [1]. В ряду РЗЭ происходит постоянная трансформация диаграмм, что определяет актуальность сопоставления экспериментально установленных изменений диаграмм и вычисленных термодинамических характеристик, позволяет сделать прогноз образования фаз в конденсированном состоянии и оценить достоверность прогнозов.

Соединения  $BaLn_2S_4$  ( $Ln = Sm - Lu$ ) плавятся конгруэнтно. Выделены подсистемы  $BaS - BaLn_2S_4$ ,  $BaLn_2S_4 - Ln_2S_3$ . Из положения линий ликвидуса и солидуса, нисходящих от температуры плавления  $BaS$ , вычислена теплота плавления  $BaS$ , составляющая 80 кДж/моль (подсистема  $BaS - Sm_2S_3$ ), 69 кДж/моль (подсистема  $BaS - Gd_2S_3$ ).

Рассчитанные теплоты плавления соединений  $BaLn_2S_4$  (табл. 1) от  $Lu$  к  $Sm$  уменьшаются (исключение составляет  $BaTb_2S_4$ ), что позволяет прогнозировать отсутствие фазы  $BaLn_2S_4$  для РЗЭ начала ряда.

В системе  $BaS - Pr_2S_3$  расплав характеризуется отрицательным отклонением от идеальности. В эвтектике избыточная интегральная свободная энергия Гиббса  $G^E = -5,9$  кДж/моль, а энергия обмена  $A_G = -28,4$  кДж/моль. Устойчивое положительное отклонение расплава от идеальности в районе 35 – 50 мол. %  $Pr_2S_3$  говорит о невозможности образования наиболее характерной для таких систем фазы состава  $BaLn_2S_4$  при любых условиях, что подтверждается экспериментально. Соединение  $BaLn_2S_4$  для  $La - Pr$  не образуются.

**Таблица 1**

**Вычисленные по уравнениям (1, 1а) теплоты плавления  $SrLn_2S_4$ ,  $BaLn_2S_4$  и  $Ln_2S_3$**

$A^{II}Ln_2S_4$	$\Delta H_{пл.}(A^{II}Ln_2S_4)$ кДж/моль	$Ln_2S_3$	$\Delta H_{пл.}(Ln_2S_3)$ кДж/моль
$SrTb_2S_4$	36	$Pr_2S_3$	94
$SrDy_2S_4$	96	$Sm_2S_3$	88
$SrEr_2S_4$	130	$Gd_2S_3$	60
$BaSm_2S_4$	84	$Tb_2S_3$	88
$BaGd_2S_4$	94	$Dy_2S_3$	96
$BaTb_2S_4$	358	$Er_2S_3$	152
$BaEr_2S_4$	264		



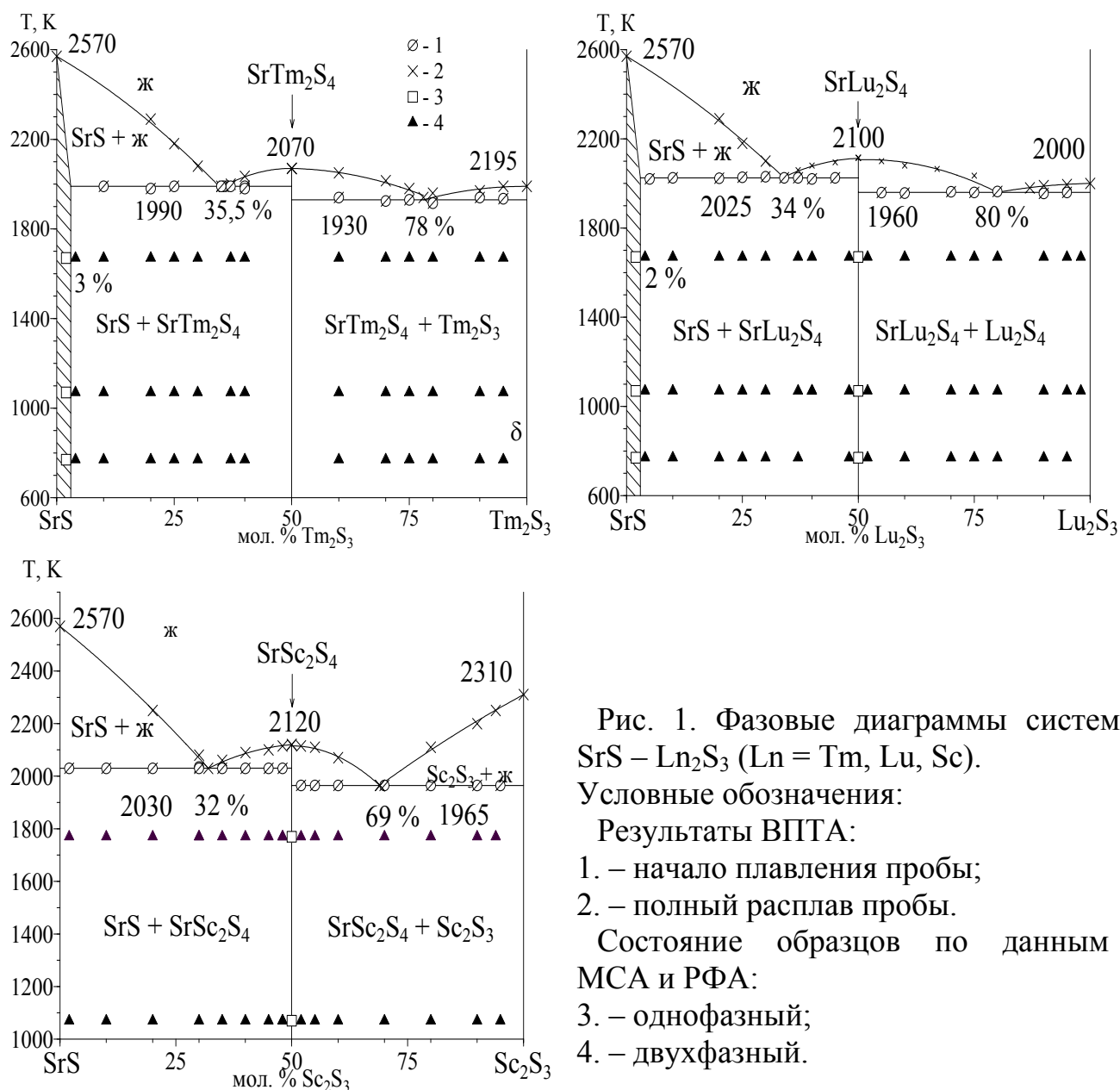


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ).

Условные обозначения:

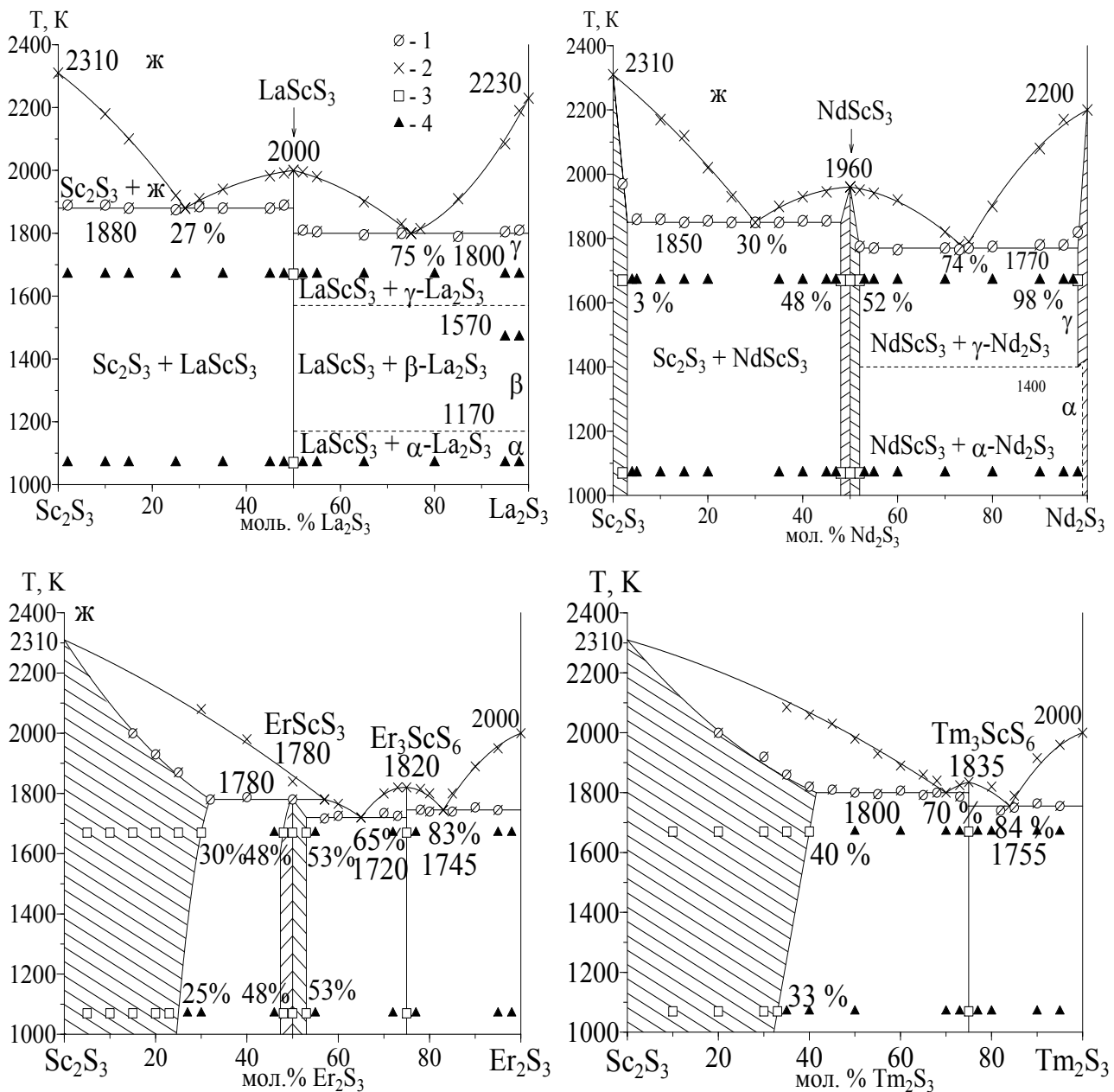
Результаты ВПТА:

1. – начало плавления пробы;
2. – полный расплав пробы.

Состояние образцов по данным МСА и РФА:

3. – однофазный;
4. – двухфазный.

В подсистемах  $\text{BaS} - \text{BaLn}_2\text{S}_4$  расплавы характеризуются положительным отклонением от идеальности. Избыточные интегральные свободные энергии Гиббса  $G^E$  и энергии взаимнообмена  $A_G$  в эвтектиках подсистем  $\text{BaS} - \text{BaLn}_2\text{S}_4$  равны:  $\text{BaS} - \text{BaSm}_2\text{S}_4$   $G^E = 2,9$ ;  $A_G = 13,6$ ;  $\text{BaS} - \text{BaGd}_2\text{S}_4$   $G^E = 1,9$ ;  $A_G = 8,4$  кДж/моль соответственно. Уменьшение положительного отклонения от идеальности при переходе от системы с  $\text{Sm}$  к системе с  $\text{Gd}$  позволяет прогнозировать образование промежуточных фаз в системах  $\text{BaS} - \text{BaLn}_2\text{S}_4$  для последующих РЗЭ. Предпочтительный состав сложных сульфидов становится понятным из анализа хода изменения  $\bar{G}^E(\text{BaS})$  в системе  $\text{BaS} - \text{BaGd}_2\text{S}_4$ . Расплав системы  $\text{BaS} - \text{Gd}_2\text{S}_3$  в интервале 100 – 75 мол. %  $\text{BaS}$  практически идеален. При дальнейшем уменьшении содержания  $\text{BaS}$  наблюдается резкое увеличение  $\bar{G}^E(\text{BaS})$ . Для образующихся новых сложных сульфидов наиболее вероятен состав  $\text{BaS} : \text{BaLn}_2\text{S}_4 = 3 : 1$ . Соединения  $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{S}_6$  (75 мол. %  $\text{BaS}$ ) образуются для  $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}$  [1].



Общее снижение  $G^E$  и  $A_G$  в ряду подсистем  $\text{BaLn}_2\text{S}_4 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  для Gd – Tb – Er позволяет прогнозировать существование промежуточных фаз для последующих РЗЭ. В системе  $\text{BaLn}_2\text{S}_4 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) образуется сложный сульфид  $\text{BaLn}_8\text{S}_{13}$  [1].

Закономерное изменение вычисленных термодинамических характеристик фаз в системах  $\text{BaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  согласуется с трансформацией фазовых диаграмм систем, что свидетельствует о достоверности термодинамических оценок.

#### Термодинамический анализ систем $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$ ).

Ранее построены фазовые диаграммы систем  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) [1]. Соединения  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  плавятся конгруэнтно, выделены подсистемы  $\text{SrS} - \text{SrLn}_2\text{S}_4$  и  $\text{SrLn}_2\text{S}_4 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ . Теплоты плавления  $\text{SrS}$ , вычисленные из различных подсистем  $\text{SrS} - \text{SrLn}_2\text{S}_4$ , имеют удовлетворительную сходимость и составляют  $\Delta H_{\text{пл}} = 81$  кДж/моль ( $\text{SrS} - \text{SrDy}_2\text{S}_4$ ),  $\Delta H_{\text{пл}} = 83$  кДж/моль ( $\text{SrS} - \text{SrEr}_2\text{S}_4$ ),  $\Delta H_{\text{пл}} = 85$

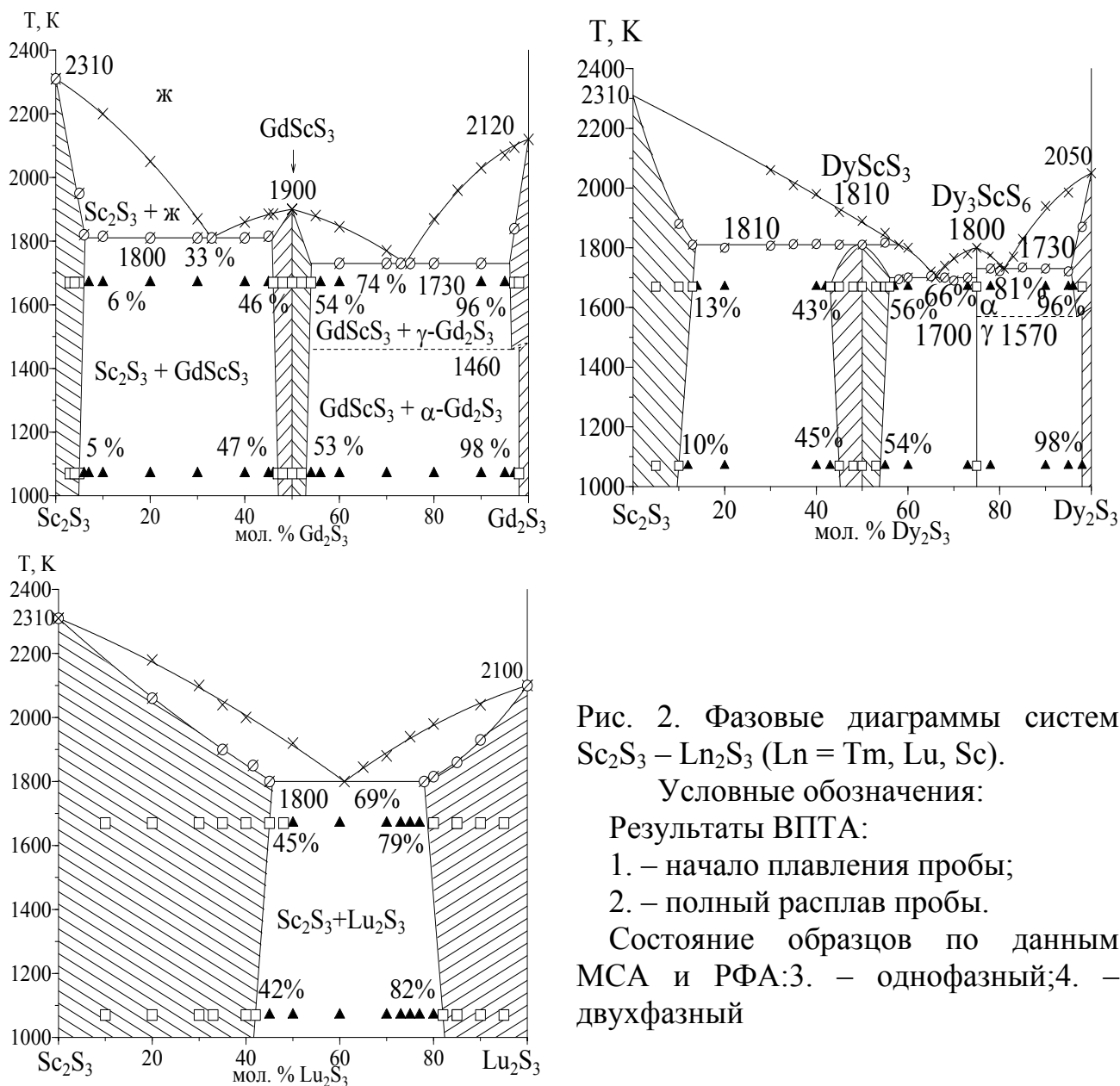


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ).

Условные обозначения:

Результаты ВПТА:

1. – начало плавления пробы;
2. – полный расплав пробы.

Состояние образцов по данным МСА и РФА: 3. – однофазный; 4. – двухфазный

кДж/моль ( $\text{SrS} - \text{SrTm}_2\text{S}_4$ ). Порядок вычисленных теплот плавления для  $\text{SrS}$ ,  $\text{BaS}$ , учитывая ориентировочную погрешность до 50 %, согласуется с теплотами плавления для  $\text{MgS}$   $\Delta H_{\text{пл}} = 62.7 \pm 12.6$  кДж/моль ( $2227^\circ\text{C}$ ), для  $\text{CaS}$   $\Delta H_{\text{пл}} = 66.9 \pm 20.9$  кДж/моль ( $2450^\circ\text{C}$ ).

Постоянное увеличение вычисленных теплот плавления соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  коррелирует с увеличением ковалентной составляющей химической связи (табл. 1).

Постоянное уменьшение  $\Delta H_{\text{пл}}$  ( $\text{SrLn}_2\text{S}_4$ ) в ряду  $\text{Tm} - \text{Tb}$  (табл. 1) позволяет прогнозировать отсутствие фазы  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  с ромбической структурой уже в системе  $\text{SrS} - \text{Gd}_2\text{S}_3$ , что и подтверждается экспериментально. Соединение  $\text{SrGd}_2\text{S}_4$  имеет структуру типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , плавится инконгруэнтно [1].

В подсистемах  $\text{SrS} - \text{SrLn}_2\text{S}_3$  расплав, в целом, характеризуется отрицательным отклонением от идеальности, особенно заметным в области  $\text{SrS} : \text{Ln}_2\text{S}_3 = 3 : 1$ . Закономерное снижение значений  $G^E$  и  $A_G$  в ряду систем  $\text{Tb} (0,2;$

1.7) – Dy (-0,4; -2,3) – Er (-1,1; -5,9) – Tm (-1,6; -8 кДж/моль) позволяет прогнозировать возможность образования фазы  $\text{Sr}_3\text{Ln}_2\text{S}_6$  для РЗЭ окончания ряда. (Ln = Yb, Lu). Прогноз также подтверждает анализ температурной зависимости  $\bar{G}^E$ .

В подсистемах  $\text{SrLn}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  расплав характеризуется положительным отклонением от идеальности, наиболее устойчивым на участках  $\text{SrLn}_2\text{S}_4 -$  эвтектика. На участках  $\text{Ln}_2\text{S}_3 -$  эвтектика картина неоднозначна. Для системы с Tb имеет место отрицательное отклонение расплава от идеальности, наиболее заметное в районе SrS:  $\text{Tb}_2\text{S}_3 = 1:3$ , хотя расплав характеризуется положительным отклонением от идеальности. На участке  $\text{Tm}_2\text{S}_3 -$  эвтектика в небольшом интервале по составу имеет место вначале резкое повышение, а потом еще более резкое снижение.  $\bar{G}^E$  ( $\text{Tm}_2\text{S}_3$ ). Зависимость может быть вызвана образованием в расплаве устойчивых ассоциаций типа SrS:  $\text{Tm}_2\text{S}_3=1:4$  и/или SrS :  $\text{Tm}_2\text{S}_3 = 1 : 3$  и позволяет прогнозировать существование в системах  $\text{SrLn}_2\text{S}_4 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  (Ln = Yb, Lu) промежуточных фаз  $\text{SrLn}_8\text{S}_{13}$  и  $\text{SrLn}_6\text{S}_{10}$ . На это же указывает закономерное снижение  $A_G$  в ряду систем с Tb – Dy – Tm:  $A_G(\text{SrTb}_2\text{S}_4 - \text{Tb}_2\text{S}_3) = 5,4$  кДж/моль,  $A_G(\text{SrDy}_2\text{S}_4 - \text{Dy}_2\text{S}_3) = 4,6$  кДж/моль,  $A_G(\text{SrTm}_2\text{S}_4 - \text{Tm}_2\text{S}_3) = 0,8$  кДж/моль.

Результаты термодинамического анализа позволяют прогнозировать образование в системах SrS –  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  сложных сульфидов для РЗЭ окончания ряда Tm – Lu, а также Sc, который в ряду РЗЭ располагается в соответствии с величиной ионного радиуса после Lu.

**Фазовые диаграммы систем SrS –  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Ln = Tm – Lu, Sc)** качественно подобны. В системах образуются сложные сульфиды  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  с ромбической структурой типа  $\text{CaFeO}_4$  (табл. 2), области твердого раствора на основе SrS для систем SrS –  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Ln = Tm, Lu). В каждой системе образуются две эвтектики (рис. 1).

**Закономерности фазовых равновесий в системах SrS –  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Ln = Tb – Lu, Sc).** Фазовые диаграммы всех систем SrS –  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Ln = Tb – Lu, Sc) однотипны. В системах образуется единственное конгруэнтно плавящееся соединение  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  с катионно упорядоченной структурой типа  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . В ряду Tb – Lu, Sc закономерно возрастают температуры и вычисленные теплоты плавления соединений:  $\text{SrTb}_2\text{S}_4$  1995 К, 36 кДж/моль;  $\text{SrDy}_2\text{S}_4$  1990 К, 96 кДж/моль;  $\text{SrEr}_2\text{S}_4$  2040 К, 130 кДж/моль;  $\text{SrTm}_2\text{S}_4$  2070 К, 188 кДж/моль;  $\text{SrLu}_2\text{S}_4$  2100 К, 190 кДж/моль;  $\text{SrSc}_2\text{S}_4$  2120 К, 206 кДж/моль. Проявляется тенденция возрастания микротвёрдости соединений. Исходя из представлений о кислотно-основном характере сульфидов соединения  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  следует рассматривать как тиосоли, образованные основным сульфидом SrS и более кислотным сульфидом  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ . Уменьшение  $r\text{Ln}^{3+}$  для Tb – Lu ввиду лантаноидного сжатия приводит к усилению кислотности соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , увеличению различий в кислотно-основных свойствах SrS и  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  и, как следствие, к возрастанию термической стабильности соединений  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$ .

В подсистемах SrS –  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$  и  $\text{SrLn}_2\text{S}_4 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  эвтектического типа, происходит закономерное изменение координат инвариантных точек.

Прогнозируемое образование в системах новых сложных сульфидов экспериментально не подтвердилось. Вероятно, различия в параметрах исходных сульфидов во всех системах не достигают необходимых пороговых значений, которые приводят к образованию новых фаз.

**Глава 4. Фазовые диаграммы систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$ ). Структура и характеристики образующихся фаз. Компьютерная модель. Оценка теплот плавления сложных сульфидов. Фазовые равновесия в системах  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ).**

В ряду систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  для изучения выбраны системы, образованные сульфидами РЗЭ  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ , которые являются представителями всех четырёх тетрад ряда РЗЭ. В системах  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  происходит постоянное сближение ионных радиусов  $r\text{Sc}^{3+}$  и  $r\text{Ln}^{3+}$ , оказывающее влияние на величины их взаимной растворимости и характер фазовых равновесий в системах. По количеству образующихся в системе фаз фазовые диаграммы систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  следует разбить на группы:  $\text{La} - \text{Gd}$ ;  $\text{Tb} - \text{Er}$ ;  $\text{Tm} - \text{Yb}$  и  $\text{Lu}$ .

**Фазовые диаграммы систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ )** качественно подобны и относятся к диаграммам дистектического типа. В системах образуются сложные сульфиды  $\text{LnScS}_3$ , плавящиеся без разложения (табл. 2). На основе исходных фаз и фазы  $\text{LnScS}_3$  в системах  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$ ) зафиксировано образование ограниченных областей растворимости (рис. 2).

В системах  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ ) фаза  $\text{LnScS}_3$  образует с исходными сульфидами эвтектики (рис. 2). Изменение координат эвтектик в системах согласуется с изменением температур плавления исходных и образующейся  $\text{LnScS}_3$  фаз.

Таблица 2

**Физико-химические и кристаллохимические характеристики соединений  $\text{SrLn}_2\text{S}_4, \text{LnScS}_3, \text{Ln}_3\text{ScS}_6$**

Соединение	Сингония	Параметры э.я.				Характер плавления	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$H, \text{МПа}$
		a, нм	b, нм	c, нм	$\beta, ^\circ$			
$\text{SrTm}_2\text{S}_4$	ромб.	1,180	1,417	0,394		конгр.	2070	3540
$\text{SrLu}_2\text{S}_4$	ромб.	1,171	1,409	0,390		конгр.	2100	3650
$\text{SrSc}_2\text{S}_4$	ромб.	1,163	1,366	0,378		конгр.	2065	3700
$\text{LaScS}_3$	ромб.	0,718	0,653	0,960		конгр.	2000	3200
$\text{NdScS}_3$	ромб.	0,712	0,646	0,952		конгр.	1960	3500
$\text{GdScS}_3$	ромб.	0,704	0,639	0,947		конгр.	1900	3800
$\text{DyScS}_3$	ромб.	0,700	0,637	0,943		инконгр.	1810	3800
$\text{ErScS}_3$	ромб.	0,697	0,633	0,942		инконгр.	1800	—
$\text{LuScS}_3$	ромб.	0,706	0,950	0,641		конгр.	1900	2890
$\text{Dy}_3\text{ScS}_6$	монокл.	1,118	1,262	0,354	94,7	конгр.	1800	2600
$\text{Er}_3\text{ScS}_6$	монокл.	1,113	1,258	0,353	94,5	конгр.	1800	2800
$\text{Tm}_3\text{ScS}_6$	монокл.	1,112	1,229	0,352	94,3	конгр.	1835	2940

**Фазовые диаграммы систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$ )** подобны. В системах протекают сложные химические взаимодействия, приводящие к образованию двух сложных сульфидов составов  $\text{LnScS}_3$  и  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$ , твердых растворов на основе фаз  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  и  $\text{LnScS}_3$ . В каждой системе образуются две эвтектики (рис. 2).

Сложные сульфиды  $\text{LnScS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$ ) кристаллизуются в ромбической сингонии пр.гр.  $\text{Pnma}$  (табл. 2). На основе фаз  $\text{LnScS}_3$  зафиксировано образование двухсторонней области гомогенности (рис. 2).

Соединения  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$ ) стабильны в интервале исследуемых температур от 1000 К до температуры конгруэнтного плавления (табл. 1), кристаллизуются в моноклинной сингонии СТ  $\text{Tm}_2\text{S}_3$ , пр.гр.  $\text{P2}_1/\text{m}$ .

На основе модификаций  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  и соединений  $\text{LnScS}_3$  обнаружено существование твердых растворов, протяженность которых уменьшается при понижении температуры (рис. 2).

**Фазовая диаграмма системы  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tm}_2\text{S}_3$**  представляет новый тип фазовых равновесий (рис. 2). В системе образуется одно соединение состава  $\text{Tm}_3\text{ScS}_6$ , кристаллизующееся в моноклинной сингонии СТ  $\text{Tm}_2\text{S}_3$  (табл. 2)

Растворимость на основе  $\text{Tm}_2\text{S}_3$  не зафиксирована. На основе  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  образуется обширная область гомогенности, достигающая при 1670 К 40 мол. %  $\text{Tm}_2\text{S}_3$ , а при 1070 К – 33 мол. %  $\text{Tm}_2\text{S}_3$  (рис. 3). Координаты эвтектик приняты равными 70 мол. %  $\text{Tm}_2\text{S}_3$ , 1800 К и 84 мол. %  $\text{Tm}_2\text{S}_3$ , 1755 К.

В системе  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tm}_2\text{S}_3$  в интервале температур от 1000 до 2000 К не обнаружено фазы состава  $\text{LnScS}_3$ . Образцы, отожженные при 1070 и 1670 К, состоят из кристаллов твердого раствора на основе  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  и фазы  $\text{Tm}_3\text{ScS}_6$ .

**Фазовая диаграмма системы  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Lu}_2\text{S}_3$**  эвтектического типа. Различие ионных радиусов  $r\text{Sc}^{3+}$  и  $r\text{Lu}^{3+} = 0.0848$  нм составляет 14 % и определяет образование в системе протяженных областей твердых растворов (рис. 2). Координаты эвтектики приняты равными 61 мол.%  $\text{Lu}_2\text{S}_3$ , 1800 К. В системах не обнаружены сложные сульфиды составов  $\text{LnScS}_3$  и  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$ . На дифрактограммах и микроструктуре проб образцов составов 50 и 75 мол. % присутствуют только фазы  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  и  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ .

**Закономерности фазовых равновесий в системах  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$ ). Компьютерная модель трансформации фазовых диаграмм.**

В ряду систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ) проявляются закономерности, характерные для РЗЭ и их соединений. По количеству образующихся в системе фаз фазовые диаграммы систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  следует разбить на группы:  $\text{La} - \text{Gd}$ ;  $\text{Tb} - \text{Er}$ ;  $\text{Tm} - \text{Yb}$  и  $\text{Lu}$ .

К первой группе относятся системы с образованием конгруэнтно плавящегося соединения состава  $\text{LnScS}_3$  ( $\text{La} - \text{Gd}$ ), кристаллизующиеся в ромбической сингонии структурного типа (пр. гр.  $\text{Pnma}$ ). Ко второй группе отнесены системы  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Er}$ ) с образованием двух соединений состава  $\text{LnScS}_3$  и  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$ . Фаза  $\text{LnScS}_3$ , кристаллизуется в ромбической сингонии (пр.гр.  $\text{Pnma}$ ), плавится инконгруэнтно. Фаза  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$  плавится без разложения и кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр.  $\text{P2}_1/\text{m}$ . К третьей группе отнесены системы  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}$ ),

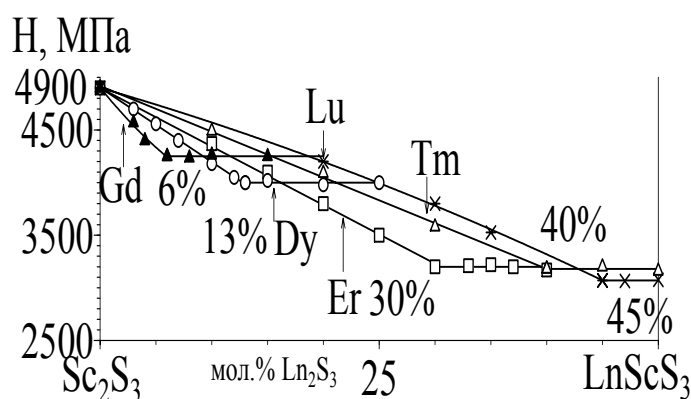
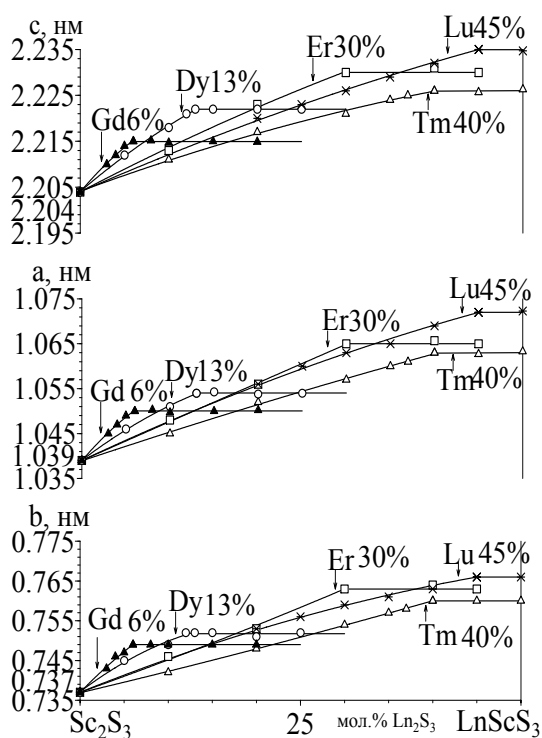


Рис. 3. Зависимости параметров э.я. от состава; микротвердости от состава в области твердого раствора на основе  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  для систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = 1 - \text{Dy}$ ; 2 - Er; 3 - Tm).

характеризующиеся наличием одной фазы  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$ , кристаллизующиеся в моноклинной сингонии, плавящиеся конгруэнтно. К четвертой группе относится система эвтектического типа  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Lu}_2\text{S}_3$ .

В системах образуются заметные области твердых растворов, протяженность которых зависит от структуры простых и сложных сульфидов и соотношения ионных радиусов  $r_{\text{Sc}^{3+}}$  и  $r_{\text{Ln}^{3+}}$ . Не зафиксировано образование заметных твердых растворов на основе соединений с моноклинной структурой  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$  и  $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}$ ). Протяженность твердых растворов на основе соединений  $\text{LnScS}_3$  и  $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$  с ромбической структурой,  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$  с кубической, увеличивается пропорционально сближению ионных радиусов  $r_{\text{Sc}^{3+}}$  и  $r_{\text{Ln}^{3+}}$ . В системах зафиксирован твердый раствор на основе  $\text{Sc}_2\text{S}_3$ , протяженность которого коррелирует с соотношением ионных радиусов  $r_{\text{Ln}^{3+}}$  и  $r_{\text{Sc}^{3+}}$ . С уменьшением различия в ионных радиусов  $r_{\text{Ln}^{3+}}$  и  $r_{\text{Sc}^{3+}}$  возрастает протяженность области гомогенности, уменьшается изменение параметров э.я. для изоформульных составов из области твердого раствора. Различия в радиусах  $r_{\text{Sc}^{3+}}$  и  $r_{\text{Ln}^{3+}}$  и изменения параметра э.я. от  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  до состава 5 мол. %  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  равны:  $r_{\text{Gd}^{3+}} = 0.0938$  нм, различие 22 %,  $\Delta a = 1.047$  нм;  $r_{\text{Dy}^{3+}} = 0.0908$  нм, различие 22 %,  $\Delta a = 1.046$  нм;  $r_{\text{Er}^{3+}} = 0.0881$  нм, различие 17 %,  $\Delta a = 1.044$  нм;  $r_{\text{Tm}^{3+}} = 0.0869$  нм, различие 16 %,  $\Delta a = 1.042$  нм;  $r_{\text{Lu}^{3+}} = 0.0848$  нм, различие 14 %,  $\Delta a = 1.044$  нм. Закономерное увеличение параметров э.я. в области твердого раствора, подчиняющееся закону Vegarda, коррелирует с монотонным уменьшением микротвердости (рис. 3).

В системах  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}$ ) образуется сложный сульфид  $\text{LnScS}_3$ . В ряду РЗЭ параметры э.я. соединений  $\text{LnScS}_3$  уменьшаются симбатно с изменением  $r_{\text{Ln}^{3+}}$ . Температура плавления и вычисленные теплоты плавления сложных сульфидов  $\text{LnScS}_3$  в ряду La - Er монотонно уменьшаются (табл. 2).

Характер плавления изменяется с конгруэнтного  $\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$  на инконгруэнтный  $\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Er}$ . Соединения  $\text{LnScS}_3$  отнесены к типу тиосолей, образованных кислотным сульфидом  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  и менее кислотными сульфидами  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ . Пошаговое сближение кислотно-основных свойств сульфидов  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sc}_2\text{S}_3$  определяет уменьшение различий и устойчивости соединений  $\text{LnScS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}$ ).

В системах  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Yb}$ ) образуются соединения состава  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$ , плавящиеся конгруэнтно и кристаллизующиеся в моноклинной сингонии (табл. 2). Структурным аналогом соединения является фаза  $\delta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ . Сближение в ряду РЗЭ ионных радиусов  $r\text{Sc}^{3+}$  и  $r\text{Ln}^{3+}$  определяет возможность изоморфного замещения в структуре  $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$  1/3 катионов лантаноидов на скандий. Меньшие по размеру ионы скандия занимают в моноклинной структуре  $\delta$ -фазы определенные катионные позиции, что и приводит к образованию соединений  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$ . Соединение относится к типу тиосолей. В ряду РЗЭ термическая стабильность соединений достаточно постоянна и особые тенденции не прослеживаются.

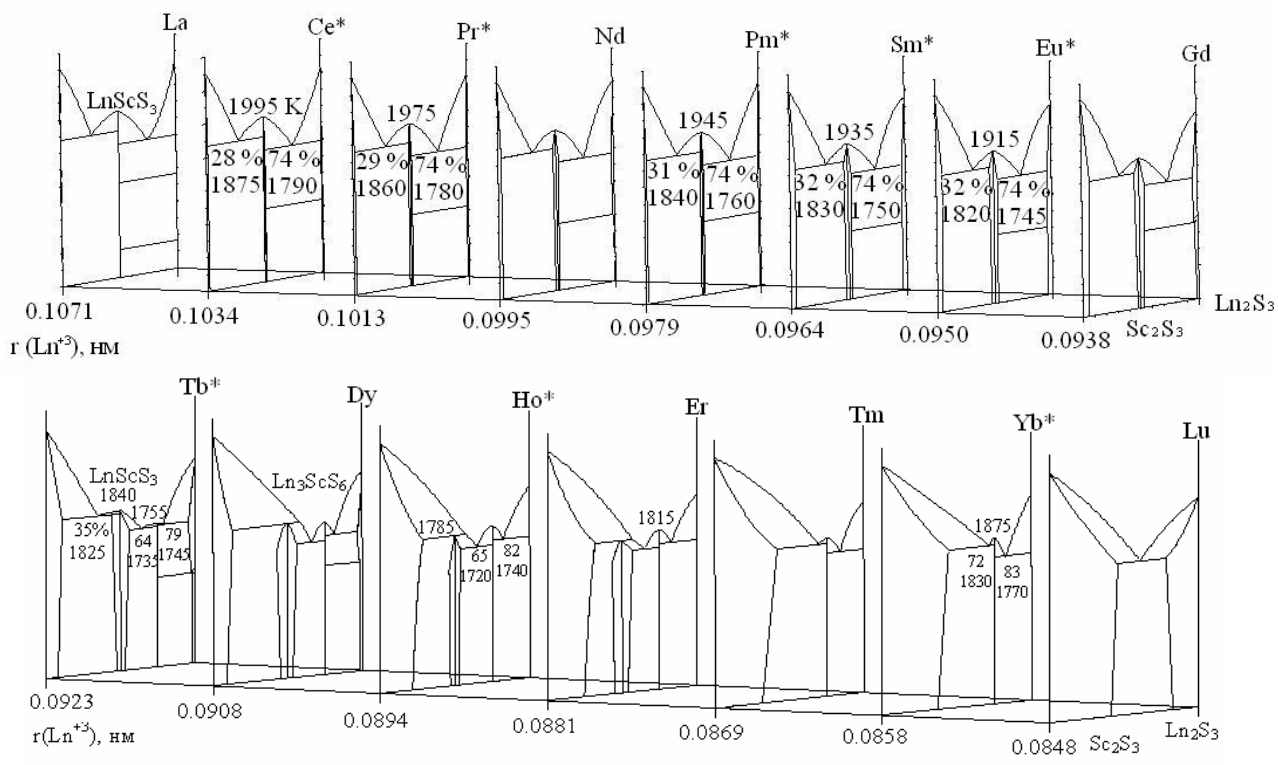


Рис. 4. Трансформация фазовых диаграмм систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ . Под астериском (\*) – спрогнозированные фазовые диаграммы, с указанием спрогнозированных температур плавления соединений  $\text{LnScS}_3$ , составов, температур эвтектик.

В программе Edstate T построена компьютерная модель трансформации фазовых диаграмм систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$ ) в зависимости от величины ионных радиусов. Закономерное изменение линий фазовых равновесий, инвариантных точек для систем на участке позволяет



спрогнозировать фазовые диаграммы малоизученных систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Yb}$ ) (рис. 5). Проверка адекватности прогноза проведена на примере системы  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Sm}_2\text{S}_3$ . В системе экспериментально изучены образцы составов: 32, 50, 74 мол. %  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ . Температура конгруэнтного плавления соединения  $\text{SmScS}_3$  определена как 1950 К, а спрогнозированное значение составляет 1935 К. Погрешность между температурами плавления варьируется около одного процента, что согласуется с погрешностью метода ВПТА. Координаты и температуры плавления эвтектик по данным эксперимента составляют 32 мол. %  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ , 1820 и 74 мол. %  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ , 1755 К и согласуются с теоретически полученными данными, принятыми равными 32 мол. %  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ , 1830 и 74 мол. %  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ , 1750 К.

**Фазовые равновесия в системах  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$ ).** Фазовые диаграммы, лежащие на сторонах концентрационного треугольника  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ , характеризуются образованием сложных сульфидов  $\text{SrSc}_2\text{S}_4$ ,  $\text{LnScS}_3$ ,  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$ , что позволяет предполагать о возможности образования новых соединений в тройных системах. Для установления характера фазообразования в системах для всего ряда РЗЭ в качестве объекта изучения выбраны системы для  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$ .

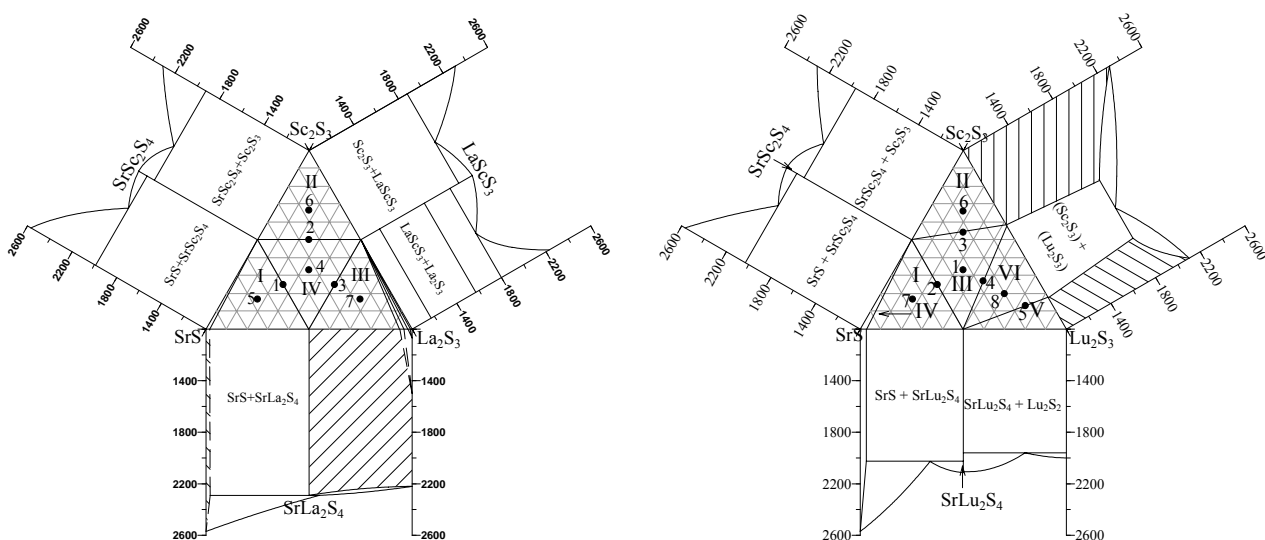


Рис. 6. Положение конод в системах  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$ ) при 1070 К.

В системе  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  при температуре 1000 К в равновесии находятся следующие фазы  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrSc}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrSc}_2\text{S}_4 - \text{LaScS}_3$ ,  $\text{LaScS}_3 - \text{SrLa}_2\text{S}_4$  (рис. 6). Между фазами, находящимися в равновесии, проведены коноды, положение которых позволяет выделить в системе  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$  три разреза:  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrSc}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrSc}_2\text{S}_4 - \text{LaScS}_3$ ,  $\text{LaScS}_3 - \text{SrLa}_2\text{S}_4$  и четыре подчиненных треугольника:  $\text{SrS} - \text{SrSc}_2\text{S}_4 - \text{SrLa}_2\text{S}_4$ ;  $\text{SrSc}_2\text{S}_4 - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LaScS}_3$ ;  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{LaScS}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ ;  $\text{SrLa}_2\text{S}_4 - \text{SrSc}_2\text{S}_4 - \text{LaScS}_3$ . В каждом из подчиненных треугольников синтезированы образцы и отождествлены при 1000 К. Во всех случаях в равновесии находятся только простые и сложные сульфиды, образующие данный треугольник. Новых фаз в системе  $\text{SrS} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Sc}_2\text{S}_3$  не образуется. Отсутствие

химического взаимодействия в подчиненных треугольниках позволяет их считать симплексными.

В системе  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Lu}_2\text{S}_3$  при температуре 1000 К в равновесии находятся следующие фазы  $\text{SrLu}_2\text{S}_4 - \text{SrSc}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrSc}_2\text{S}_4 - (\text{Sc}_2\text{S}_3)$ ,  $(\text{Sc}_2\text{S}_3) - \text{SrLu}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrLu}_2\text{S}_4 - (\text{Lu}_2\text{S}_3)$  (рис. 6). Между фазами, находящимися в равновесии, проведены коноды. Положение конод позволяет выделить в системе  $\text{SrS} - \text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Lu}_2\text{S}_3$  четыре разреза:  $\text{SrSc}_2\text{S}_4 - \text{SrLu}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrSc}_2\text{S}_4 - (\text{Sc}_2\text{S}_3)$ ,  $(\text{Sc}_2\text{S}_3) - \text{SrLu}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrLu}_2\text{S}_4 - (\text{Lu}_2\text{S}_3)$ , и пять подчиненных треугольников:  $\text{SrS} - \text{SrSc}_2\text{S}_4 - \text{SrLu}_2\text{S}_4$ ;  $\text{SrSc}_2\text{S}_4 - \text{Sc}_2\text{S}_3 - (\text{Sc}_2\text{S}_3)$ ;  $\text{SrLu}_2\text{S}_4 - (\text{Sc}_2\text{S}_3) - (\text{Lu}_2\text{S}_3)$ ;  $\text{SrLu}_2\text{S}_4 - (\text{Lu}_2\text{S}_3) - \text{Lu}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SrLu}_2\text{S}_4 - \text{SrSc}_2\text{S}_4 - (\text{Sc}_2\text{S}_3)$ . Во всех треугольниках изучены составы, находящиеся во внутренней концентрационной части, и установлено, что в системе  $\text{SrS} - \text{Lu}_2\text{S}_3 - \text{Sc}_2\text{S}_3$  новых фаз не образуется.

## ВЫВОДЫ

1. Проведен термодинамический анализ фазовых диаграмм систем  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$ ),  $\text{BaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Lu}$ ),  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ). По уравнению Ван Лаара оценены теплоты плавления простых и сложных сульфидов. По отклонению избыточных парциальных энергий Гиббса компонентов в расплаве от идеальности сделан прогноз фазообразования в системах в твердом состоянии. В системах  $\text{BaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  происходит отрицательное отклонение от идеальности, что согласуется с трансформацией фазовых диаграмм в ряду РЗЭ от протяженного твердого раствора до системы с тремя сложными сульфидами.

2. Впервые экспериментально построены фазовые диаграммы систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ). По количеству образующихся сложных сульфидов выделено четыре типа диаграмм. В системах  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ ) образуются конгруэнтно плавящиеся соединения  $\text{LnScS}_3$ . В системах  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Er}$ ) образуются два соединения  $\text{LnScS}_3$  и  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$ . Фаза  $\text{LnScS}_3$  кристаллизуется в ромбической сингонии (пр.гр.  $\text{Pnma}$ ), плавится инконгруэнтно. Фаза  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$  плавится конгруэнтно, кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр.  $\text{P2}_1/\text{m}$ . Системы  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}$ ), характеризующиеся наличием одной фазы  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$ , плавятся конгруэнтно. Система  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Lu}_2\text{S}_3$  эвтектического типа. Со сближением ионных радиусов  $r_{\text{Ln}^{3+}}$  и  $r_{\text{Sc}^{3+}}$  увеличивается протяженность твердых растворов на основе простых и сложных сульфидов с ромбической структурой. Заметных твердых растворов на основе соединений с моноклинными структурами  $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}$ ) и  $\text{Ln}_3\text{ScS}_6$  не обнаружено. В ряду РЗЭ монотонно уменьшается температуры и вычисленные теплоты плавления соединений  $\text{LnScS}_3$ . Спрогнозированы фазовые диаграммы малоизученных систем  $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Yb}$ ).

3. Спрогнозированы и впервые экспериментально построены фазовые диаграммы систем  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Sc}$ ). Системы  $\text{SrS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb} - \text{Lu}, \text{Sc}$ ) однотипны. В системах образуются конгруэнтно плавящиеся соединения  $\text{SrLn}_2\text{S}_4$ . В ряду  $\text{Tb} - \text{Lu}, \text{Sc}$  температуры и вычисленные теплоты плавления соединений закономерно возрастают:  $\text{SrTb}_2\text{S}_4$  1995 К, 36 кДж/моль;

SrDy<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 1990 К, 96 кДж/моль; SrEr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 2040 К, 130 кДж/моль; SrTm<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 2070 К, 188 кДж/моль; SrLu<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 2100 К, 190 кДж/моль; SrSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 2120 К, 206 кДж/моль.

4. Сложные сульфиды SrLn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (Ln = Tb – Lu, Sc) и LnScS<sub>3</sub> отнесены к типу тиосолей. Усиление кислотности соединений Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в ряду РЗЭ приводит к увеличению различия кислотно-основных свойств SrS и Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, сближению для Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Устойчивость соединений SrLn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (Ln = Tb – Lu, Sc) повышается, возрастают температуры плавления и вычисленные теплоты плавления. Температуры плавления и вычисленные теплоты плавления для соединений LnScS<sub>3</sub> (Ln = La – Er) понижаются. Изменяется характер плавления соединений с конгруэнтного для Ln = La – Tb, на инконгруэнтный для Ln = Dy – Er.

5. В системах SrS – Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln = La, Lu) при 1000К в равновесии находятся фазы: SrLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – SrSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, SrSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – LaScS<sub>3</sub>, LaScS<sub>3</sub> – SrLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; SrLu<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – SrSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, SrSc<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – (Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), (Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) – SrLu<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, SrLu<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – (Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Новых сложных сульфидов в системах не образуется.

#### **Список цитированной литературы**

1. Андреев О.В. Химия простых и сложных сульфидов в системах с участием s - (Mg, Ca, Sr, Ba), d - (Fe, Cu, Ag, Y), f - (La – Lu) элементов: Дис ... д-ра. хим. наук: 02.00.04. – Тюмень, 1999. – 430 с.
2. Термодинамика фазовых превращений в системах MgS – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln = La, Gd, Dy) / Н.А. Хритохин, О.В. Андреев, Т.М. Бурханова и др. // Журн. неорганической химии. – 2002. – Т. 47. – № 1. – С. 129 – 131.

#### **Основные результаты по теме диссертации опубликованы в работах**

1. Митрошин О.Ю. Трансформация фазовых диаграмм в ряду систем Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln = La – Lu) / Митрошин О.Ю., Разумкова И.А. // Вестник Тюменского государственного университета – 2006. – № 7. – С.200 – 204.
2. Thermodynamics of Phase Changes in Systems BaS-Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln = Pr, Sm, Gd, Tb, Er, Lu) / N.A. Khritohin, O.V. Andreev, O.Yu. Mitroshin. // Journal of Equilibria and Diffusion. – 2004. – vol. 25. – №. 6. – P. 515-519.
3. Model of transformation of the phase diagrams in system A<sup>II</sup>S – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (A<sup>II</sup> = Ca, Sr, Ba; Ln = La – Lu) / O.V. Andreev, N. Parshukov, O.Yu. Mitroshin // Phase Diagrams in Materials Science: 6 – th International School-Conference 14 – 20 Oktober. Ukraine – Kiev, 2001, IPM. – P. 51 – 52.
4. Computer Modeling and Experimental Plotting of the Phase Diagram of the SrS – Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> System / O.V. Andreev, A.A. Zaharov, O.Yu. Mitroshin // Phase Diagrams in Materials Science: 6 – th International School-Conference. – Kiev, IPM – Materials Science International Services, GmbH, Stuttgart, Germany, 2004. – P. 182 – 185.
5. Термодинамика фазовых превращений в системах BaS – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Y, Er, Lu) / О.Ю. Митрошин, А.С. Коротков, О.А. Алфёрова и др. // Студент и научно-технический прогресс: тез. XL Междунар. науч. студ. конф. апрель, 2002. – Новосибирск, 2002. – С. 12 – 13.
6. Закономерности фазовых равновесий в системах A<sup>II</sup>S-Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (A<sup>II</sup> = Ca, Sr, Ba; Ln = La, Y) / О.В. Андреев, О.Ю. Митрошин, Н.В. Сикерина и др.// Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных

- границах «ФАГРАН – 2002»: тез. докл. Всеросс. конф. Ноябрь 2002. – Воронеж, 2002. – С. 266.
7. Компьютерные программы в физико-химическом анализе / Л.Л. Котомин, О.В. Андреев, О.Ю. Митрошин и др. // Математические методы в технике и технологиях: тез. докл. XV Междунар. конф. – Тамбов, 2002. – С. 79.
  8. Термодинамика фазовых превращений в системах SrS–Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln = Tb, Dy, Er, Tm) / Н.А. Хритохин, О.В. Андреев, О.Ю. Митрошин // Семинар СО РАН – Уро РАН «Термодинамика и неорганические материалы» Октябрь 2001 – Новосибирск, 2001. – С. 166.
  9. Термодинамическая оценка теплот плавления сульфидов ЩЗМ и РЗМ / Н.А. Хритохин, О.В. Андреев, О.Ю. Митрошин и др. // тез. докл. I Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2002». – Воронеж, 2002. – С. 369.
  10. О.Ю. Митрошин. Фазовые равновесия в системах Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln = La – Er) / О.Ю. Митрошин, И.А. Разумкова // Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004: тез. докл. Всеросс. конф. IV семинар СО РАН – Уро РАН «Термодинамика и материаловедение» – Екатеринбург, 2004. – С. 269.
  11. О.Ю. Митрошин. Закономерности фазовых равновесий в системах Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln = La – Tm) / О.Ю. Митрошин, И.А. Разумкова, О.В. Андреев // тез. докл. VI Междунар. науч. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» г. Кисловодск 17-22.09.2006. – Кисловодск, 2006. – с. 186 – 187.
  12. О.Ю. Митрошин. Фазовые диаграммы систем Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln= Dy, Er, Tm) / О.Ю. Митрошин, И.А. Разумкова // тез. докл. VI Междунар. науч. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». г. Кисловодск 17-22.09.2006. – Кисловодск, 2006. – С. 194 – 196.
  13. О.Ю. Митрошин. Компьютерная модель трансформации фазовых диаграмм систем Sc<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> / О.Ю. Митрошин, И.А. Разумкова // тез. докл. VI семинара СО РАН – Уро РАН «Термодинамика и материаловедение». г. Екатеринбург 17-19.10.2006. – Екатеринбург, 2006. – С. 108.
  14. О.Ю. Митрошин. Закономерности взаимодействия в системах SrS – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln = Tb – Lu, Y, Sc) / О.Ю. Митрошин, Н.А. Хритохин, И.А. Разумкова // тез. докл. VI семинара СО РАН – Уро РАН «Термодинамика и материаловедение». г. Екатеринбург 17-19.10.2006. – Екатеринбург, 2006. – С. 109.