

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.016.2(546.42'221.1+546.682'221.1)

### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ SrS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

© 2019 г. А. В. Кертман<sup>1</sup>, \*<sup>1</sup>Тюменский государственный университет, Россия, 625003 Тюмень, ул. Семакова, 10

\*e-mail: akertman@utmn.ru

Поступила в редакцию 05.02.2018 г.

После доработки 07.05.2018 г.

Принята к публикации 04.07.2018 г.

Установлено, что система SrS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> эвтектического типа с инконгруэнтно плавящимся соединением состава SrIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и ограниченными областями твердых растворов на основе полиморфных модификаций In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Соединение SrIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Fddd*) с параметрами элементарной ячейки  $a = 2.090$ ,  $b = 2.113$ ,  $c = 1.302$  нм. Температура инконгруэнтного плавления SrIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> составляет 1220 К, микротвердость  $H = 2650$  МПа. Состав эвтектики – 73 мол. % In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $t_{пл} = 1170$  К. Растворимость SrS в  $\alpha$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при 1070 К достигает 6 мол. % SrS.

**Ключевые слова:** сульфиды AlIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (А – щелочноземельный металл), фазовая диаграмма, эвтектика, твердый раствор

DOI: 10.1134/S0044457X19010136

#### ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды состава AlIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (А – щелочноземельный металл), образующиеся в системах AS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, в последние годы вызывают повышенный интерес, так как обладают специфическими (оптическими и электрофизическими) свойствами и используются в качестве материалов инфракрасной и нелинейной оптики [1, 2].

Ранее [1, 3] были изучены фазовые равновесия в системе SrS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в концентрационном диапазоне 50–100 мол. % In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. В литературе имеются сведения о том, что в системе при эквимольном соотношении исходных сульфидов образуется соединение состава SrIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, кристаллизующееся в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки (э. я.):  $a = 2.0901(7)$ ,  $b = 2.1120(7)$ ,  $c = 1.3020(6)$  нм,  $V = 5.7474$  нм<sup>3</sup>,  $Z = 32$ , пр. гр. *Fddd* [3]. По данным [1], соединение SrIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> плавится конгруэнтно при температуре 1343 К, между фазами SrIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> образуется эвтектика состава 73 мол. % In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с температурой плавления 1223 К. Сульфид стронция SrS плавится конгруэнтно при 2590 К, кристаллизуется в кубической сингонии типа NaCl с параметром э. я.  $a = 0.6015$  нм, пр. гр. *Fm3m*, микротвердость  $H = 2070$  МПа [4]. Температура конгруэнтного плавления In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, по данным разных авторов, составляет 1360 [5] и 1370 К [6].

Несмотря на многочисленные исследования, фазовая диаграмма системы In–S характеризуется противоречивой информацией по общему ко-

личеству фаз, их стехиометрии и полиморфизму [7–14].

Авторы [7, 8] указывают на низкотемпературную модификацию  $\alpha$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, кристаллизующуюся в кубической сингонии типа сфалерита с параметром э. я.  $a = 0.5360$  нм, которая при 573 К переходит в  $\beta$ -модификацию тетрагональной сингонии с параметрами э. я.  $a = 0.762$  и  $c = 3.232$  нм (пр. гр. *I4<sub>1</sub>/amd*), сохраняющуюся до 1023 К.

Согласно [9–11], In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> существует в низкотемпературной модификации тетрагональной сингонии, которая при 688 К распадается по твердофазной реакции  $\text{In}_2\text{S}_3 \leftrightarrow L_{(\text{на основе серы})} + \text{In}_{3-x}\text{S}_4$ . Высокотемпературная модификация In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> фиксируется от 1023 К до температуры плавления. Между этими модификациями существует широкоомогенное соединение In<sub>3-x</sub>S<sub>4</sub> с кубической структурой типа шпинели, пр. гр. *Fd3m*.

В [12–14] описаны три полиморфные модификации In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Низкотемпературная  $\beta$ -модификация кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами э. я.  $a = 0.76231(4)$  и  $c = 3.2358(3)$  нм, пр. гр. *I4<sub>1</sub>/amd*. При  $717 \pm 5$  К  $\beta$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> переходит в среднетемпературную модификацию  $\alpha$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> кубической сингонии с параметром э. я.  $a = 1.08315(2)$  нм, пр. гр. *Fd3m*. При температуре 1084 К наблюдается переход  $\alpha$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в высокотемпературную модификацию  $\gamma$ -In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> тригональной (гексагональной, по данным [13, 14]) сингонии с параметрами э. я.  $a = 0.38656(2)$ ,  $c = 0.91569(5)$  нм,

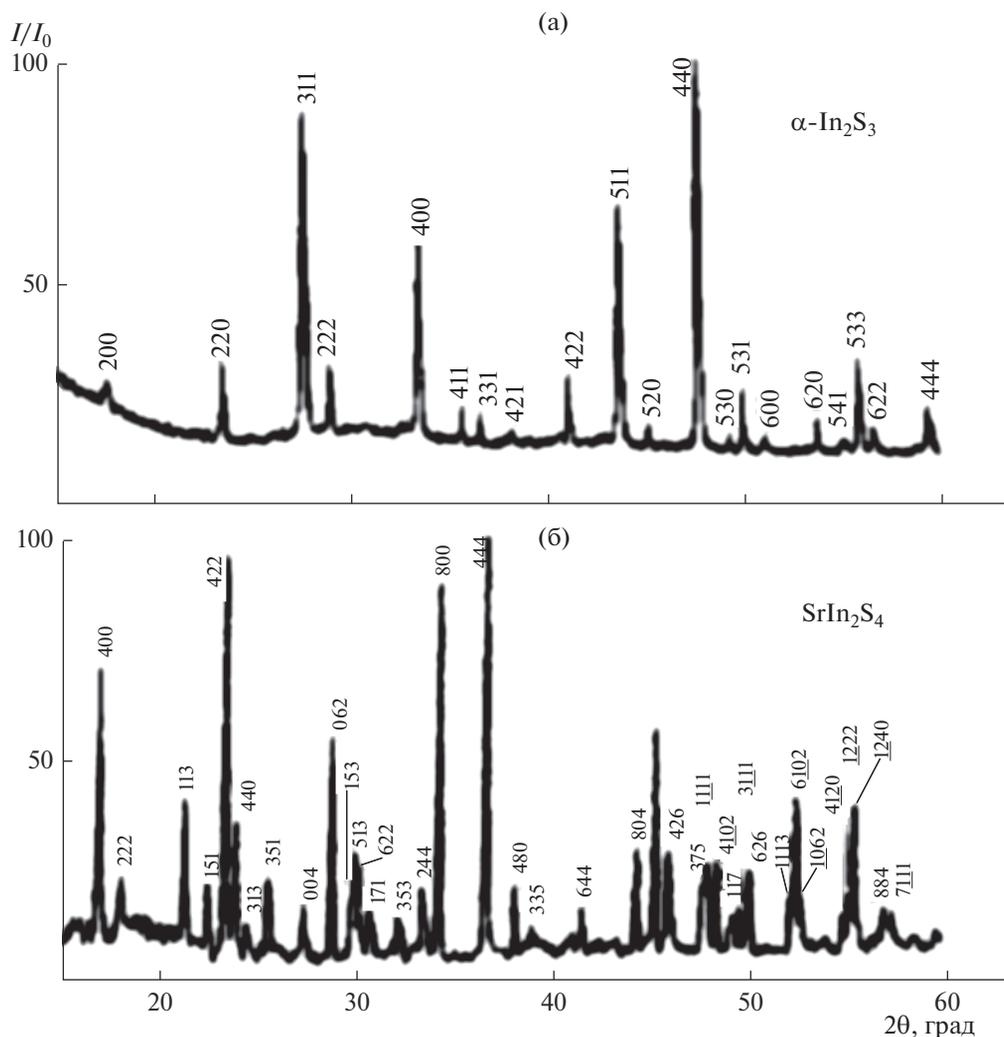


Рис. 1. Рентгенограммы образцов состава: а –  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{S}_3$  (кубическая сингония), б –  $\text{SrIn}_2\text{S}_4$  (ромбическая сингония), закаленных от 1070 К (дифрактометр ДРОН-3М,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

$\gamma = 120^\circ$ , пр. гр.  $P\bar{3}m1$  [12]. В настоящей работе использованы обозначения полиморфных модификаций  $\text{In}_2\text{S}_3$ , принятые в [12–14].

Цель настоящей работы – изучение равновесий и построение фазовой диаграммы системы  $\text{SrS}-\text{In}_2\text{S}_3$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для построения фазовой диаграммы системы  $\text{SrS}-\text{In}_2\text{S}_3$  использовали бинарные сульфиды  $\text{SrS}$  и  $\text{In}_2\text{S}_3$ , синтезированные по стандартным методикам [15–17] и идентифицированные при помощи химического и рентгенофазового анализа. Сульфид стронция был получен восстановлением порошка  $\text{SrSO}_4$  марки “х. ч.” в потоке водорода при 1070 К в течение 15–20 ч. Сульфид индия  $\text{In}_2\text{S}_3$  синтезировали из соответствующего оксида в потоке

$\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CS}_2$  при 1270 К. По данным рентгенофазового анализа (РФА), синтезированные сульфиды однофазны, в пределах погрешности химического анализа ( $\pm 0.2$  мас. %) имеют стехиометрический состав. Полученный  $\text{In}_2\text{S}_3$  кристаллизуется в среднетемпературной  $\alpha$ -модификации кубической сингонии (рис. 1а) с параметром э. я.  $a = 1.0729$  нм.

В системе  $\text{SrS}-\text{In}_2\text{S}_3$  было синтезировано 14 образцов различного химического состава. Литые образцы получали плавлением в парах серы соответствующих смесей порошков исходных сульфидов, находящихся в графитовых тиглях. Для получения гомогенных образцов использовали метод отжига и закалки. Гомогенизирующий отжиг плавленных образцов проводили в вакуумированных до остаточного давления 0.13–0.013 Па и запаянных кварцевых ампулах по двум изотермическим сечениям при температурах 1070 и 870 К.

Время отжига составляло 700 и 1000 ч соответственно. Температуру отжига в муфельной печи задавали с точностью  $\pm 5$  К при помощи терморегулятора “Термолюкс”. На основании результатов микроструктурного (МСА) и рентгенофазового анализа образцов в процессе отжига сделан вывод о достижении равновесного состояния образцов.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на установке с термопарой ВР 5/20 при скорости нагрева образца 15 град/мин и нахождении пробы в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле с погрешностью 0.4% от измеряемой величины. Визуальный термический анализ (ВТА) выполняли на термопаре ПП-1 при нахождении пробы в молибденовом тигле. Погрешность определения температуры составляла 0.7% от измеряемой величины. Порошковые рентгенографические данные получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении (Ni-фильтр). Параметры э. я. в отожженных образцах для веществ с кубической сингонией определены с точностью  $\pm 0.0001$  нм, а с более низкой сингонией – с точностью  $\pm 0.001$  нм с помощью программы POWDER2 и рентгенометрической картотеки PDF-2. МСА проводили на полированных и протравленных шлифах на металлографическом микроскопе МЕТАМ ЛВ 31, дюрOMETрический анализ (ДМА) – на микротвердометре ПМТ-3М методом Виккерса с погрешностью определения величины микротвердости 5–7%, нагрузка на индентор составляла 0.02 кг.

Графические построения выполнены с использованием программы Edstate 2D.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

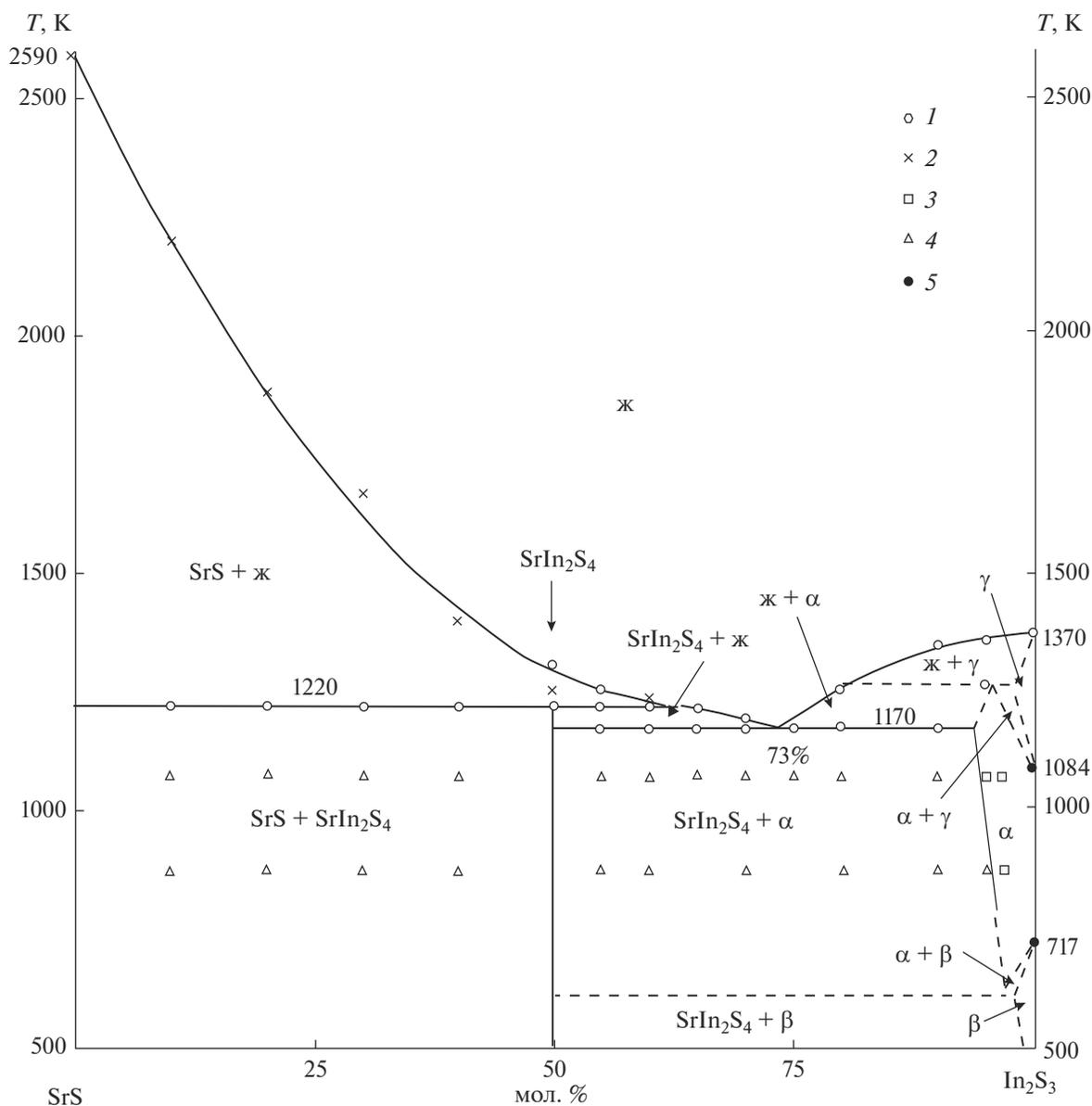
Фазовая диаграмма системы SrS– $\text{In}_2\text{S}_3$  (рис. 2) построена с применением комплекса методов физико-химического анализа и характеризуется наличием инконгруэнтно плавящегося соединения состава  $\text{SrIn}_2\text{S}_4$ , эвтектики между фазами  $\text{SrIn}_2\text{S}_4$  и  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ , ограниченной области твердого раствора на основе  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ . Вследствие полиморфизма полуторного сульфида индия на представленной диаграмме возможно существование узких областей гомогенности на основе  $\beta$ - и  $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ , которые выделены на диаграмме пунктирными линиями. Наличие полиморфных превращений  $\beta \leftrightarrow \alpha$  и  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  также должно привести к реализации трехфазных равновесий, что позволяет считать данный разрез вблизи координаты  $\text{In}_2\text{S}_3$  неквазибинарным.

В системе SrS– $\text{In}_2\text{S}_3$  при эквимольном соотношении исходных сульфидов образуется индивидуальное соединение состава  $\text{SrIn}_2\text{S}_4$ , что подтверждают данные рентгенофазового, микро-

структурного и дюрOMETрического анализа. На рентгенограмме (рис. 1б) образцов состава 50 мол. % SrS–50 мол. %  $\text{In}_2\text{S}_3$ , отожженных и закаленных от 870 и 1070 К, наблюдаются рефлексы фазы  $\text{SrIn}_2\text{S}_4$ , кристаллизующейся в ромбической сингонии (пр. гр. *Fddd*) с параметрами  $a = 2.090$ ,  $b = 2.113$ ,  $c = 1.302$  нм (рис. 3). Рефлексов фаз SrS и  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ , а также непроиндицированных рефлексов не обнаружено. На микроструктуре образца данного состава наблюдали однородное светло-серое поле одной фазы без посторонних включений.

В настоящей работе, в отличие [1], определен инконгруэнтный характер плавления соединения  $\text{SrIn}_2\text{S}_4$ , что подтверждается данными термического анализа, а также микроструктурой образцов из области существования фаз SrS и  $\text{SrIn}_2\text{S}_4$ . При МСА образца, содержащего 50 мол. % SrS и 50 мол. %  $\text{In}_2\text{S}_3$ , охлажденного из расплава, обнаружены микровключения фазы SrS, которые исчезают при гомогенизирующем отжиге. На шлифах образцов из области 10–40 мол. %  $\text{In}_2\text{S}_3$ , отожженных при 870 и 1070 К, присутствуют овальные зерна коричневого цвета фазы SrS ( $H = 2070$  МПа), расположенные в поле светло-серой фазы  $\text{SrIn}_2\text{S}_4$  ( $H = 2650$  МПа, (рис. 4)). На термограммах указанных выше образцов фиксируются остановки нагрева, что, как установлено визуально при проведении ВТА, вызвано интенсивным плавлением основной части пробы. Температура начала протекания реакции инконгруэнтного плавления проб образцов, содержащих 10–50 мол. %  $\text{In}_2\text{S}_3$ , определенная по результатам ДТА, остается практически постоянной и составляет 1220 К. Все свойства (параметры э. я. и микротвердость) сопряженных фаз – SrS и  $\text{SrIn}_2\text{S}_4$  – в области двухфазности остаются постоянными (рис. 3, 4).

Образование эвтектики между соединениями  $\text{SrIn}_2\text{S}_4$  и  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  подтверждается характерным для эвтектических смесей видом дифференциальных термических кривых и микроструктурой образцов из области составов 55–90 мол. %  $\text{In}_2\text{S}_3$ . По данным МСА двухфазных образцов, состав эвтектической смеси приходится на 73 мол. %  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Это подтверждается построением треугольника Таммана. Определенный нами состав эвтектической смеси в системе хорошо совпадает с литературными данными [1]. На шлифах образцов, содержащих от 55 до 70 мол. %  $\text{In}_2\text{S}_3$ , наблюдаются светло-серые зерна соединения  $\text{SrIn}_2\text{S}_4$ , микротвердость которых равна 2650 МПа (рис. 4), и эвтектика, представленная мелкодисперсной смесью кристаллов фаз, находящихся в равновесии. В образцах, содержащих 75–90 мол. %  $\text{In}_2\text{S}_3$ , присутствуют светло-желтые зерна твердого раствора на основе  $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$  (закалка от 1070 К), микротвердость которых равна 2620 МПа (рис. 4), и эвтек-



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма системы SrS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: 1 – результаты ДТА, 2 – ВТА; состояние образцов по результатам РФА, МСА, ДМА: 3 – однофазный, 4 – двухфазный, 5 – данные [12].

тика. Пересечение кривых ликвидуса с линией эвтектики также происходит в интервале составов 72–74 мол. % In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Температура плавления эвтектики определена на основании результатов, полученных методами ДТА и ВТА, и составляет 1170 К.

Вблизи координаты In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при температурах закали образцов обнаружена узкая область существования ограниченного твердого раствора на основе α-модификации полуторного сульфида индия. По данным МСА и РФА, при 1070 К в α-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> растворяется до 6 мол. % SrS. При этом, согласно соотношению радиусов катионов  $r(\text{Sr}^{2+})/r(\text{In}^{3+}) = 0.120/0.092 = 1.3$  [18], с увеличе-

нием содержания SrS в α-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> происходит закономерное увеличение параметров кубической э. я. α-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> от  $a = 1.0729$  до  $a = 1.0761$  нм ( $\Delta V = +0.011$  нм<sup>3</sup>) (рис. 3) и уменьшение микротвердости образцов от 2800 до 2630 МПа ( $\Delta H = -180$  МПа) (рис. 4) вследствие заполнения катионных вакансий в структуре α-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. С понижением температуры растворимость SrS в α-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> закономерно уменьшается и при 870 К составляет 4 мол. % SrS. Ограниченность твердого раствора подчиняется правилу Юм–Розери. Твердых растворов на основе β- и γ-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при указанных выше температурах отжига образцов не обнаружено. Для построения более точной картины фазовых равновесий

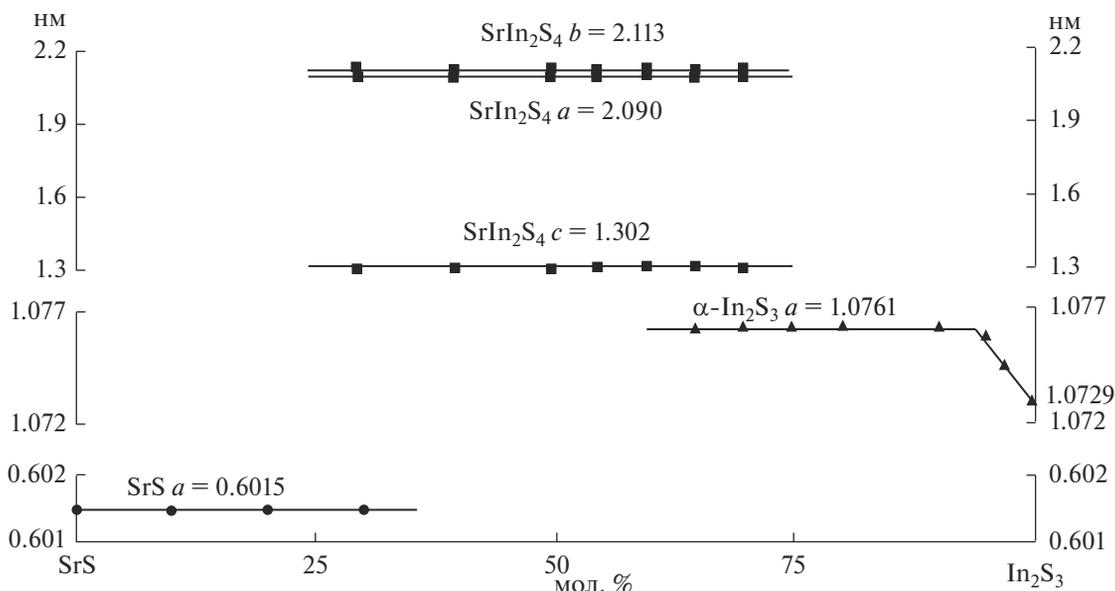


Рис. 3. Зависимость параметров э. я. фаз от состава образцов в системе SrS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, закаленных от 1070 К. SrS – кубическая структура типа NaCl, SrIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – ромбическая структура типа EuGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, α-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – кубическая структура типа шпинели.

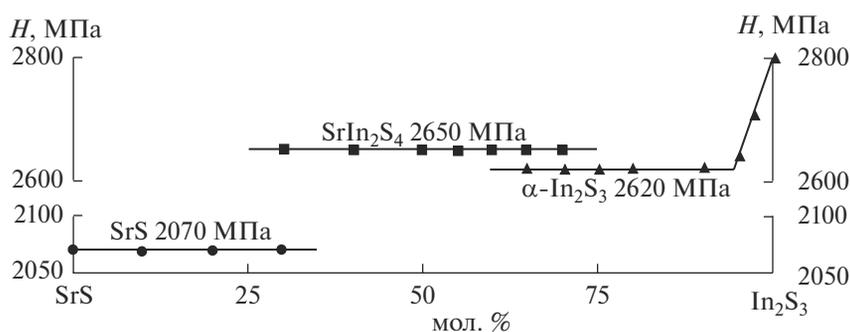


Рис. 4. Зависимость состав–микротвердость образцов системы SrS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, закаленных от 1070 К. Нагрузка 0.020 кг.

вблизи координаты In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и определения областей гомогенности на основе β- и γ-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> требуются дополнительные исследования.

В системе также не обнаружено образования твердого раствора на основе SrS.

Ликвидус системы SrS–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> состоит из трех ветвей первичной кристаллизации фаз SrS, SrIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и твердых растворов на основе α- и γ-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и построен по результатам методов ДТА и ВТА, а вблизи координаты SrS – по результатам ВТА. Температура ликвидуса определена методом ВТА. За данную величину принята температура полного плавления пробы. Экстраполяцией линии ликвидуса, нисходящей от координаты SrS, на экспериментальные данные определена фигуративная точка пересечения инконгруэнтной горизонтали с линией ликвидуса. В области кон-

центраций 0–64 мол. % In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> линия ликвидуса соответствует первичному выделению кристаллов SrS, в интервале 64–73 мол. % In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> из расплава выделяются первичные кристаллы фазы SrIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, а в области концентраций >73 мол. % In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – кристаллы твердого раствора на основе In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takizawa T., Kubo M., Hidaka C. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. 433.
2. Moldovyan N.A. // Inorg. Mater. 1992. V. 23. № 3. P. 670.
3. Eisenmann B., Hofmann A. // Z. Kristallogr. 1991. V. 197. P. 167.
4. Кертман А.В., Краева Н.В. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 8. С. 1359. [Kertman A.V.,

- Kraeva N.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 8. P. 1283].
5. *Stubbs M.X., Schule Y.A., Tornpson A.Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 1441.
6. *Кертман А.В.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1249. doi 10.7868/S0044457X17090161 [*Kertman A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 9. P. 1240. doi 10.1134/S003602361709008X].
7. *Медведева З.С.* Халькогениды элементов III Б подгруппы периодической системы. М.: Наука, 1968. 216 с.
8. *Steigmann G.A., Sutherland H.H., Goodyear J.* // Acta Crystallogr. 1965. V. 19. P. 967.
9. *Косяков А.В., Завражнов А.Ю., Наумов А.В.* // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 398 [*Kosyakov A.V., Zavrazhnov A.Yu., Naumov A.V.* // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 4. P. 343].
10. *Косяков А.В., Завражнов А.Ю., Наумов А.В., Сергеева А.В.* // Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2009. № 2. С. 28.
11. *Завражнов А.Ю., Наумов А.В., Аноров П.В. и др.* // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 12. С. 1420. [*Zavrazhnov A.Yu., Naumov A.V., Anorov P.V. et al.* // Inorg. Mater. 2006. V. 42. № 12. P. 1294].
12. *Pistor P., Merino Alvarez J.M., Leon M. et al.* // Acta Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2016. V. 72. Pt. 3. P. 410. doi 10.1107/S2052520616007058
13. *Li T., Zhang S., Meng S. et al.* // Royal Soc. Chem. 2017. V. 7. P. 6457. doi 10.1039/c6ra28560k
14. *Rodriguez-Hernandez P.E., Nieto-Zepeda K.E., Guillen-Cervantes A. et al.* // Chalcogenide Letters. 2017. V. 14. № 8. P. 331.
15. *Андреев О.В., Кертман А.В., Паришук Н.Н.* // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 7. С. 1223 [*Andreev O.V., Kertman A.V., Parshukov N.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1998. V. 43. № 7. P. 1127].
16. *Русейкина А.В., Соловьев Л.А.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 4. С. 504. doi 10.7868/S0044457X16040164 [*Ruseikina A.V., Solov'ev L.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 4. P. 482. doi 10.1134/S0036023616040161].
17. *Кертман А.В., Носов И.И., Андреев О.В.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 1. С. 132. [*Kertman A.V., Nosov I.I., Andreev O.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № 1. P. 126].
18. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. V. 32A. P. 751.