

УДК 544.344.015.3

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-6>**Олександр СМІТЮХ**

кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0003-1632-5849**Олег МАРЧУК**

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

**ORCID:** 0000-0002-5618-7156**Бібліографічний опис статті:** Смітюх, О., Марчук, О. (2021). Фазові рівноваги в системі  $PbS-Pr_2S_3-Er_2S_3$ . *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 38–42, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-6>**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ  $PbS-Pr_2S_3-Er_2S_3$** 

У цій роботі проведений теоретичний аналіз структурних особливостей вихідних фаз квазіпотрійної системи  $PbS-Pr_2S_3-Er_2S_3$ . Важливо зазначити, що вони характеризуються конгруентним типом плавлення і можуть виступати вихідними компонентами вище зазначеної квазіпотрійної системи. Структура  $PbS$  і  $Er_2S_3$  описується октаедричними багатограниками атомів катіонів, а в структурі  $Pr_2S_3$ , за рахунок збільшення радіусу атома  $Pr$  в порівнянні з радіусом атома  $Er$ , зростає координаційне число до 8. Таким чином, отримується призма з двома додатковими атомами. При переході до тернарних фаз спостерігаємо деякі зміни в координаційному оточенні атомів  $Pb$  і  $Pr$ . У структурі  $Er_2PbS_4$  координаційне оточення атомів  $Er$  залишається октаедричним, але в атомів  $Pb$  стає призматичним з одним додатковим атомом. У структурі  $Pr_2PbS_4$  утворюється щільна упаковка атомів і як наслідок формується суміш атомів  $\{0.667 La + 0.333 Pb\}$ , що займає правильну систему точок 12a. Такий мотив координаційних переходів завершується утворенням тільки тернарних фаз у квазіпотрійній системі  $PbS-Pr_2S_3-Er_2S_3$ . Окрім того, було отримано більше, ніж 40 зразків і проведено їх рентгенофазовий аналіз. Згідно з його результатами, підтверджено існування тернарних фаз  $Er_2PbS_4$  та  $Pr_2PbS_4$ . Максимальна температура синтезу становила 1323 К. Синтез вихідних зразків системи проводився з використанням твердофазних реакцій у вакуумованих кварцевих ампулах при залишковому тиску  $10^{-2}$ . Наявність нових тернарних фаз не встановлено. Проведені експериментальні дослідження вказують на існування квазібінарних рівноваги  $Er_2PbS_4-Pr_2PbS_4$  та досить об'ємної двофазної області  $Er_2S_3 + Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$  ( $x = 0 \div 0,54$ ). За результатами дослідження побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $PbS-Pr_2S_3-Er_2S_3$  за температури 770 К.

**Ключові слова:** кристалічна структура, координаційне оточення, ізотермічний переріз, квазібінарна рівновага.

**Oleksandr SMITIUKH**

PhD in Chemistry, Senior Assistant at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0003-1632-5849**Oleg MARCHUK**

PhD in Chemistry, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

**ORCID:** 0000-0002-5618-7156

**To cite this article:** Smitiukh, O. & Marchuk, O. (2021). Fazovi rivnovahy v systemi  $PbS-Pr_2S_3-Er_2S_3$ . [The phase equilibria of the  $PbS-Pr_2S_3-Er_2S_3$  system]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 38–42, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-6>

**THE PHASE EQUILIBRIA OF THE  $PbS-Pr_2S_3-Er_2S_3$  SYSTEM**

In this work the theoretical analysis of structural features of initial phases of quasi-ternary system  $PbS-Pr_2S_3-Er_2S_3$  is carried out. It is important to note that they are characterized by a congruent type of melting and can use as components

of the above pointed quasi-binary system. The crystalline structure of  $PbS$  and  $Er_2S_3$  is described by octahedral polyhedra of cations, and in the structure of  $Pr_2S_3$ , due to the increase in the radius of the  $Pr$  atom compared to the radius of the  $Er$  atom, the coordination number increases to 8. Thus, a prism with two additional atoms is obtained. During the transition to ternary phases, we observe some changes in the coordination numbers of  $Pb$  and  $Pr$  atoms. In the structure of  $Er_2PbS_4$ , the coordination number of  $Er$  atoms remains octahedral, but in  $Pb$  atoms it becomes prismatic with one additional atom. In the structure of  $Pr_2PbS_4$ , a dense packing of atoms is formed and as a result a mixture of atoms  $\{0.667 La + 0.333 Pb\}$  is formed, which occupies the site 12a. This motif of coordination transitions ends with the formation of only ternary phases in the quasi-ternary system  $PbS - Pr_2S_3 - Er_2S_3$ . In addition, more than 40 samples were synthesized and their X-ray phase analysis was performed. According to its results, the existence of ternary phases  $Er_2PbS_4$  and  $Pr_2PbS_4$  was confirmed. The maximum synthesis temperature was 1323 K. The synthesis of the initial samples of the system was carried out using solid-phase reactions in vacuum quartz ampoules at a residual pressure of  $10^{-2}$ . The presence of new ternary phases has not been established. Experimental studies point to the existence of quasi-binary equilibria  $Er_2PbS_4 - Pr_2PbS_4$  and a sufficiently bulky two-phase region  $Er_2S_3 + Pr_{2+2,3x}Pb_{1-x}S_4$  ( $x = 0 \div 0.54$ ). According to the results of the study, an isothermal section of the quasi-ternary system  $PbS - Pr_2S_3 - Er_2S_3$  at a temperature of 770 K was constructed.

**Key words:** crystalline structure, coordinate setting, isothermal section, quasi-binary section.

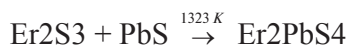
Пошук нових перспективних матеріалів зумовлюється насамперед розвитком технологічного обладнання. Серед великої палітри матеріалів чималу частку складають халькогеніди, які проявляють великий діапазон фізичних характеристик: електронних [1-2], термальних [3], оптичних [4], напівпровідникових [5,6], магнітних [7] і т.д.

Вивчення закономірностей взаємодії компонентів у системі  $PbS - Pr_2S_3 - Er_2S_3$  є одним із етапів систематичного дослідження взаємодії халькогенідів рідкісноземельних металів, свинцю та елементів ІІІВ групи Періодичної системи [8].

Вихідні фази мають евтектичний тип плавлення. Їх діаграми стану зображені на рис. 1-2.

Діаграма стану системи  $Er - S$  не побудована. З метою більш детального аналізу кристалічної структури наведемо проекції їх елементарних комірок, у яких включено координаційне оточення для катіонів.

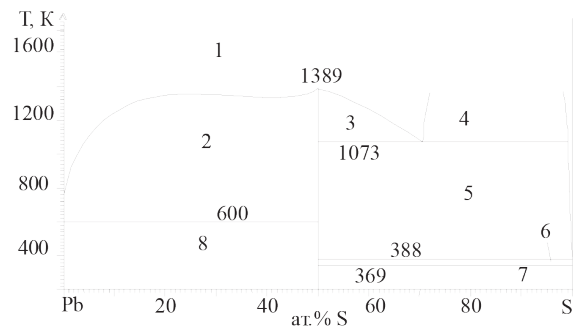
Тернарна фаза  $Er_2PbS_4$  утворюється на перерізі  $Er_2S_3 - PbS$ . У структурі  $PbS$  і  $Er_2S_3$  катіони мають октаедричне оточення з аніонів. Сполука  $Er_2PbS_4$  отримана за рахунок твердофазної хімічної реакції (синтез проводився у вакуумованих кварцевих ампулах до залишкового тиску  $10^{-2}$  Па):



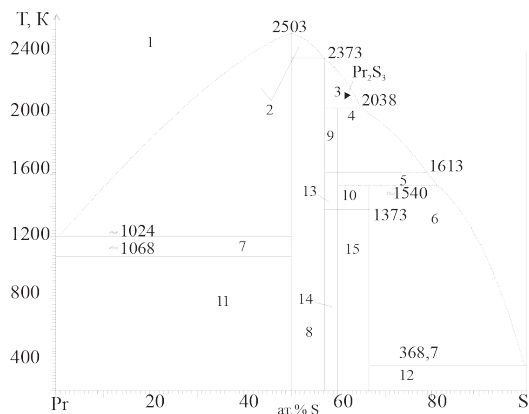
Синтезована фаза має також октаедричне наповнення навколо атомів  $Er$ , але атоми Сульфору утворюють призматичне оточення з одним додатковим атомом навколо атомів  $Pb$ .

Тернарна фаза  $Pr_2PbS_4$  утворюється на перерізі  $Pr_2S_3 - PbS$ . Вихідна фаза  $PbS$  описується октаедричним наповненням. Це зрозуміло з тих міркувань, що для атомів  $Pb$  характерним є координаційне число, що є рівним 6. А от координаційне оточення атомів Празеодиму у структурі сполуки  $Pr_2S_3$  зростає до 8 і опи-

сується тригональною призмою з двома додатковими атомами. Сполука  $Pr_2PbS_4$  отримується в результаті твердофазного синтезу за температури 1323 K:



**Рис. 1. Діаграма стану системи:  $Pb - S$  [15]: 1 - L, 2 - L + PbS, 3 - L + PbS, 4 - L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub>, 5 - L + PbS, 6 - PbS +  $\beta$ -S, 7 - PbS +  $\alpha$ -S, 8 - Pb + PbS**



**Рис. 2. Діаграма стану системи  $Pr - S$  [16]: 1 - L, 2 - L + PrS, 3 - L + Pr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, 4 - L +  $\gamma$ -Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 5 - L +  $\beta$ -Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 6 - L + PrS<sub>2</sub>, 7 -  $\beta$ -Pr + PrS, 8 - PrS + Pr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, 9 - Pr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> +  $\gamma$ -Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 10 -  $\beta$ -Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + PrS<sub>2</sub>, 11 -  $\alpha$ -Pr + PrS, 12 - PrS<sub>2</sub> + S, 13 - Pr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> +  $\beta$ -Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 14 - Pr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> +  $\alpha$ -Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 15 - PrS<sub>2</sub> +  $\alpha$ -Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.**

Структура тернарної фази описується об'ємно-центрованою елементарною коміркою в кубічній сингонії. Окрім того, у позиції 12a локалізована суміш атомів Pb і La {0.667 Pr + 0.333 Pb}. Координаційне число зростає до 9 і описується тригональною призмою з трьома додатковими атомами.

Комплекс проведених експериментальних досліджень дозволив побудувати ізотермічний переріз квазіпотрійної системи  $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$  за температури 770 К.

У квазіпотрійній системі  $Er_2S_3 - Pr_2S_3 - PbS$  [17] синтезовано 47 зразків. Результати фазового аналізу представлено на рис. 3.7a, а ізотермічний переріз системи за температури 770 К – на рис. 3.7б. За результатами ідентифікації за температури 770 К встановлено існування бінарної рівноваги  $Er_2PbS_4 - Pr_2PbS_4$  (поле 8) та двофазної області  $Er_2S_3 + Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$  ( $x = 0 \div 0,54$ ) (поле 10).

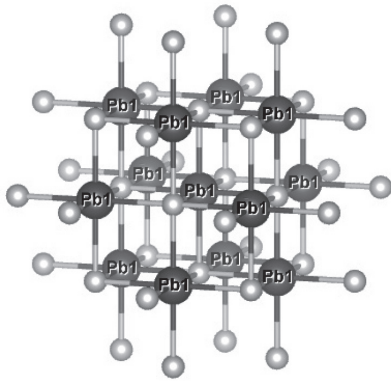


Рис. 3. Елементарна комірка PbS

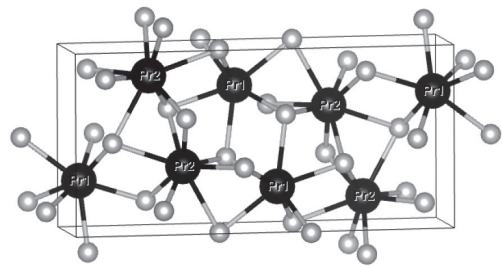


Рис. 5. Елементарна комірка  $Pr_2S_3$

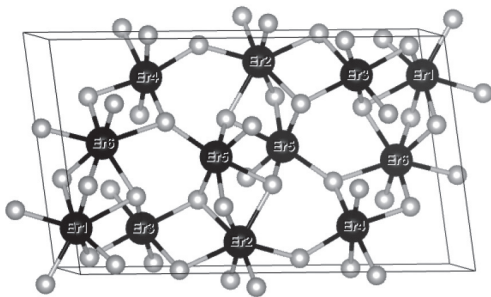


Рис. 4. Елементарна комірка  $Er_2S_3$

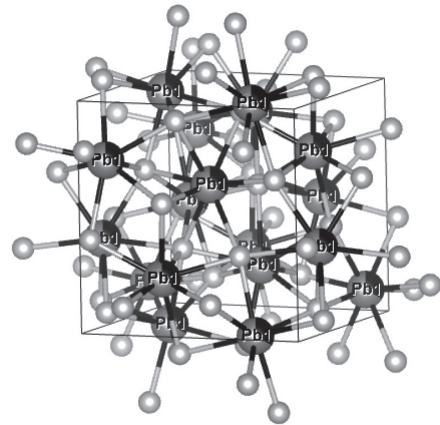


Рис. 6. Елементарна комірка  $Pr_2PbS_4$

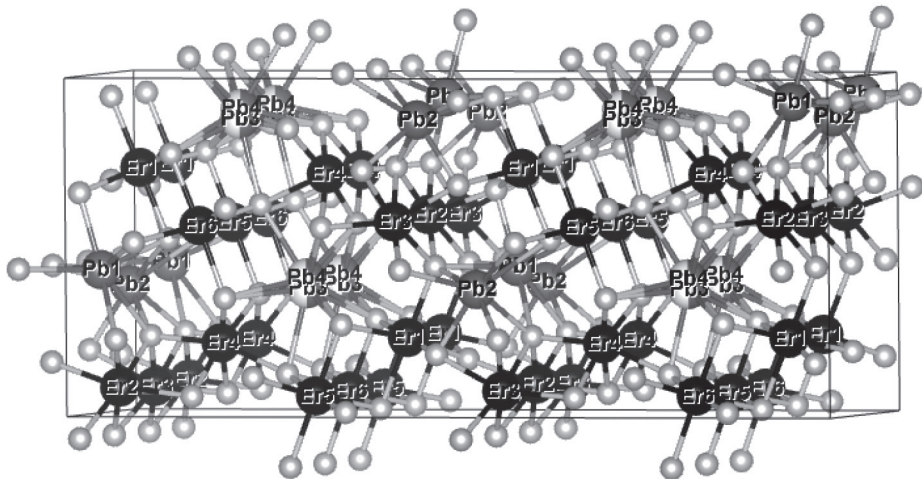
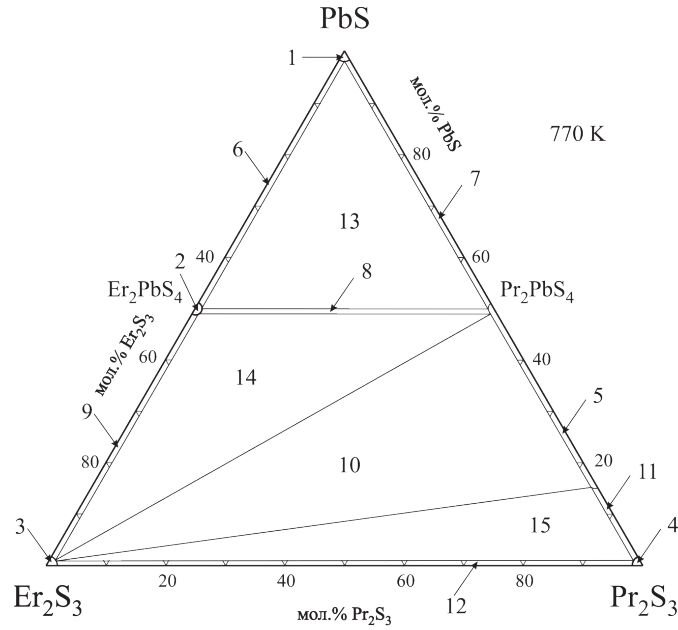


Рис. 7. Елементарна комірка  $Er_2PbS_4$



**Рис. 8. Ізотермічний переріз системи  $Er_2S_3 - Pr_2S_3 - PbS$  за температури 770 К:**  
 1 –  $PbS$ , 2 –  $Er_2PbS_4$ , 3 –  $Er_2S_3$ , 4 –  $Pr_2S_3$ ,  
 5 –  $Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$  ( $x = 0 \div 0,78$ ), 6 –  $PbS + Er_2PbS_4$ ,  
 7 –  $PbS + Pr_2PbS_4$ , 8 –  $Er_2PbS_4 + Pr_2PbS_4$ , 9 –  $Er_2S_3 + Er_2PbS_4$ ,  
 10 –  $Er_2S_3 + Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$  ( $x = 0 \div 0,78$ ),  
 11 –  $Pr_2S_3 + Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$  ( $x = 0,78$ ), 12 –  $Er_2S_3 + Pr_2S_3$ ,  
 13 –  $PbS + Er_2PbS_4 + Pr_2PbS_4$ , 14 –  $Er_2S_3 + Er_2PbS_4 + Pr_2PbS_4$ ,  
 15 –  $Er_2S_3 + Pr_2S_3 + Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$  ( $x = 0,78$ )

Таблиця 1

**Кристалграфічні характеристики бінарних та тернарних сполук  $PbS$ ,  $Pr_2S_3$ ,  $Er_2S_3$ ,  $Er_2PbS_4$  та  $Pr_2PbS_4$**

Сполука	ПГ	Періоди комірки, нм			Літ-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$PbS$	$Fm\bar{3}m$	5.9297 Å	–	–	[9]
$PbS$	$Fm\bar{3}m$	5.934 Å	–	–	[10]
$Er_2S_3$	$P2_1/m$	17.4418 Å	$3.9822 \text{ Å}$ $\beta = 98,688^\circ$	10.1013 Å	[11]
$Pr_2S_3$	$Pnma$	7.49 Å	4.10 Å	15.69 Å	[12]
$Er_2PbS_4$	$Cmc2_1$	7.863 Å	28.525 Å	11.995 Å	[13]
$Pr_2PbS_4$	$I\bar{4}3d$	8.675 Å	–	–	[14]

**ЛІТЕРАТУРА:**

1. Kolobov A.V., Tominaga J., Chalcogenides: metastability and phase change phenomena. *Springer Science & Business Media*. 2012. vol. 164.
2. Fu L., Kane C.L., Mele E.J., Topological insulators in three dimensions, *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98.
3. Tritt T.M. Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications. *Springer Science & Business Media*. 2005. P. 105-121.
4. Eggleton B.J., Luther-Davies B., Richardson K. Chalcogenide photonics. *Nat. Photon.* 2011. V.5. P. 141-148.
5. Mizuguchi Y., Takano Y. Review of Fe chalcogenides as the simplest Fe-based super-conductor. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2010. V. 79.

6. Si Q., Yu R., Abrahams E. High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* 2016. V. 1.
7. Spaldin N.A. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press. 2010. Second edition.
8. Марчук О.В., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги у системах  $\text{La}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{SiX}_2$  (X – S, Se) за температури 770 К. *Наук. вісн. ВНУ, серія "Хімічні науки"*. 2012. № 17(242). С. 93-97.
9. Noda Y. Masumoto K., Ohba S. Temperature Dependence of Atomic Thermal Parameters of Lead Chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe. *Acta Cryst.* 1987. V. 43. P. 1443-1445
10. Skums V.F., Pink R.L., Allasov M.R. Solid solutions of the PbSe – PbS system at high pressures. *Inorg. Materials (USSR)*. 1991. V. 27. P. 1336-1340
11. Schleid T., Lissner F. Einkristalle von A-Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, U-Ho<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, D-Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und E-Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> durch Oxidation reduzierter Chloride der Lanthanide mit Schwefel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992. V. 615. P. 19–26
12. Schleid T., Lissner F. A-Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, D-Ho<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und E-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Synthese und Einkristalluntersuchungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1968. V. 7. P. 2282–2288
13. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Shemet V.Ya., Olekseyuk I.D. Crystal structure of the R<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub>Se<sub>11</sub> (R = Y, Dy and Ho) compounds. *J. Alloys Compd.* 2005. V. 403. P. 206-210
14. Marchuk O.V., Gulay L.D., Shemet V.Ya., Olekseyuk I. D. Investigation of the Pr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – Cu<sub>2</sub>Se – PbSe and Pr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – Ag<sub>2</sub>Se – PbSe systems. *J. Alloys Compd.* 2006. V. 416. P. 106-109
15. Sharma R.C., Lin J.C., Chang Y.A. Metall. Trans. Data Base of Diagrams. *Inst. of Chem. Materials Problems*. 1999. V. 237. P. 1987
16. Okamoto H. Pr – S (Praseodymium – Sulfur). *J. Phase Equilib.* 1991. V. 12, № 5. P. 618-619.
17. Смітюх О.В., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги в системі PbS – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> за температури 770 К. Матеріали XIV всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. Дніпропетровськ: 24-26 травня 2016 р., Маторина К.В. Дніпропетровськ: ЛІРА, 2016. С. 90.

#### REFERENCES:

1. Kolobov, A.V., Tominaga, J. (2012). Chalcogenides: metastability and phase change phenomena. *Springer Science & Business Media*. vol. 164 [in English].
2. Fu, L., Kane, C.L., Mele, E.J. (2007). Topological insulators in three dimensions, *Phys. Rev. Lett.* V. 98 [in English].
3. Tritt, T.M. (2005). Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications. *Springer Science & Business Media*, 105-121 [in English].
4. Eggleton, B.J., Luther-Davies, B., Richardson, K. (2011). Chalcogenide photonics. *Nat. Photon*, 5, 141-148 [in English].
5. Mizuguchi, Y., Takano, Y. (2010). Review of Fe chalcogenides as the simplest Fe-based super-conductor. *J. Phys. Soc. Jpn*, 79 [in English].
6. Si, Q., Yu, R., Abrahams, E. (2016). High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat. Rev. Mater*, 1 [in English].
7. Spaldin, N.A. (2010). *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press. Second edition [in English].
8. Marchuk, O.V., Hulai, L.D. (2012). Fazovi rivnovahy u systemakh  $\text{La}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{SiX}_2$  (X – S, Se) za temperatury 770 K. *Nauk. visn. VNU, seriia "Khimichni nauky"*. 17(242). 93–97 [In Ukrainian].
9. Noda, Y. Masumoto, K., Ohba, S. (1987) Temperature Dependence of Atomic Thermal Parameters of Lead Chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe. *Acta Cryst.* 43. 1443-1445 [in English].
10. Skums, V.F., Pink, R.L., Allasov, M.R. (1991). Solid solutions of the PbSe – PbS system at high pressures. *Inorg. Materials (USSR)*. 27. 1336-1340 [in English].
11. Schleid, T., Lissner, F. (1992) Einkristalle von A-Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, U-Ho<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, D-Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und E-Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> durch Oxidation reduzierter Chloride der Lanthanide mit Schwefel. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 615, 19-26 [in English].
12. Schleid, T., Lissner, F. (1968). A-Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, D-Ho<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und E-Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Synthese und Einkristalluntersuchungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 7, 2282-2288 [in English].
13. Gulay, L.D., Daszkiewicz, M., Shemet, V.Ya., Olekseyuk, I.D. (2005). Crystal structure of the R<sub>6</sub>Pb<sub>2</sub>Se<sub>11</sub> (R = Y, Dy and Ho) compounds. *J. Alloys Compd.*, 403, 206-210 [in English].
14. Marchuk, O.V., Gulay, L.D., Shemet, V.Ya., Olekseyuk, I.D. (2006). Investigation of the Pr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – Cu<sub>2</sub>Se – PbSe and Pr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – Ag<sub>2</sub>Se – PbSe systems. *J. Alloys Compd.*, 416, 106-109 [in English].
15. Sharma, R.C., Lin, J.C., Chang, Y.A. (1999). Metall. Trans. Data Base of Diagrams. *Inst. of Chem. Materials Problems*, 237, 1987 [in English].
16. Okamoto H. (1991). Pr – S (Praseodymium – Sulfur). *J. Phase Equilib.* V. 12, 5. 618-619 [in English].
17. Smiutiukh, O.V., Marchuk, O.V., Olekseyuk, I.D., Hulai, L.D. (2016) *Fazovi rivnovahy v systemi PbS – Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> za temperatury 770 K. Materialy XIV vseukrainskoi konferentsii molodykh vchenykh ta studentiv z aktualnykh pytan sushasnoi khimii. Dnipropetrovsk: 24-26 travnia [Phase equilibria in the system PbS - Er<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> at a temperature of 770 K. Proceedings of the XIV All-Ukrainian Conference of Young Scientists and Students on topical issues of modern chemistry. Dnipropetrovsk: May 24-26], Matoryna K. V. D.: LIRA, 2016. S. 90. [in Ukrainian].*