

УДК 544.34:542.22

Л. Д. Гулай – доктор хімічних наук, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки;

В. Я. Шемет – кандидат хімічних наук, доцент кафедри матеріалознавства та пластичного формування конструкцій машинобудування Луцького національного технічного університету

Дослідження систем $Dy_2S_3-Cu_2S-SnS_2$ та $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ при 870 К

Роботу виконано на кафедрі екології та охорони навколишнього середовища ВНУ ім. Лесі Українки та кафедрі матеріалознавства та пластичного формування конструкцій машинобудування ЛНТУ

Взаємодія між компонентами в системах $Dy_2S_3-Cu_2S-SnS_2$ та $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ при 870 К досліджена методами рентгенівської порошкової дифрактометрії. За температури відпалу в системах $Dy_2S_3-Cu_2S-SnS_2$ та $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ виявлено існування тетраарних сполук Dy_3CuSnX_7 (X – S, Se).

Ключові слова: халькогеніди, сполуки Dy, сполуки Cu, сполуки S, сполуки Se, ізотермічний переріз, кристалічна структура.

Гулай Л. Д., Шемет В. Я. Исследование систем $Dy_2S_3-Cu_2S-SnS_2$ и $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ при 870 К.

Взаимодействие между компонентами в системах $Dy_2S_3-Cu_2S-SnS_2$ и $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ при 870 К исследовано методами рентгеновской порошковой дифрактометрии. При температуре отпала в системах $Dy_2S_3-Cu_2S-SnS_2$ и $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ выявлено наличие тетраарных соединений Dy_3CuSnX_7 (X – S, Se).

Ключевые слова: халькогениды, соединения Dy, соединения Cu, соединения S, соединения Se, изотермический раздел, кристаллическая структура.

Gulay L. D., Shemet V. Ya. Investigation of the $Dy_2S_3-Cu_2S-SnS_2$ and $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ Systems at 870 K. The interactions between components in the $Dy_2S_3-Cu_2S-SnS_2$ and $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ systems at 870 K were determined using X-ray powder diffraction. The existence of the compounds with composition Dy_3CuSnX_7 (X – S, Se) was confirmed in the $Dy_2S_3-Cu_2S-SnS_2$ and $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ systems.

Key words: chalcogenides, Dy compounds, Cu compounds, S compounds, Se compounds, isothermal section; crystal structure.

Постановка наукової проблеми та її значення. Складні халькогеніди інтенсивно вивчають завдяки характерним їм термічним, електричним та оптичним властивостям. Їх можна використувати як матеріали в галузях інфрачервоної оптики, нелінійної оптики як напівпровідникові матеріали. Дослідження кристалічних структур нових складних халькогенідів – важливий крок у пошуку нових матеріалів із цікавими властивостями.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Існує декілька модифікацій складу Dy_2S_3 із різною структурою. У роботі [18] знайдено дві модифікації сполуки Dy_2S_3 : *a*- Dy_2S_3 (структурний тип La_2S_3 , просторова група $Pnma$, $a = 0,7284$ нм, $b = 0,3881$ нм, $c = 1,5143$ нм) та *b*- Dy_2S_3 (структурний тип Th_2S_3 , просторова група $Pnma$, $a = 1,0609$ нм, $b = 0,3864$ нм, $c = 1,0429$ нм). Кристалічну структуру сполуки *g*- Dy_2S_3 (структурний тип Th_3P_4 , просторова група $I\bar{4}3d$, $a=0,862$ нм) досліджено в роботі [3]. Установлено декілька модифікацій фаз зі складом, близьким до Cu_2S . Кристалічна структура сполуки $Cu_{31}S_{16}$ (структурний тип $Cu_{31}S_{16}$, просторова група $P2_1/n$, $a = 2,6897$ нм, $b = 1,5745$ нм, $c = 1,3565$ нм, $b = 90,13^\circ$) описана в роботі [8]. Низькотемпературний халькоцит Cu_2S (власний структурний тип, просторова група $P2_1/c$, $a = 1,5246$ нм, $b = 1,1884$ нм, $c = 1,3494$ нм, $b = 116,35^\circ$) досліджено також у роботі [8]. Високотемпературний халькоцит Cu_2S (власний структурний тип, просторова група $P6_3/mmc$, $a = 0,395$ нм, $c = 0,675$ нм) схарактеризовано в роботі [4]. Кубічна елементарна комірка визначена для високотемпературної модифікації $Cu_{1,8}S$ (структурний тип Cu_2Se , просторова група $Fm\bar{3}m$, $a = 0,5582$ нм) [26]. Кристалічна структура сполуки Cu_7S_4 (структурний тип Cu_7S_4 , просторова група $Pnma$, $a = 1,180$ нм, $b = 0,3982$ нм, $c = 0,4329$ нм) досліджена в роботі [17].

Установлено утворення декількох політипів сполуки SnS_2 . Визначено кристалічну структуру таких політипів $\text{SnS}_2 - 2\text{H}$ (просторова група $P\bar{3}m1$, $a = 0,3647$ нм, $c = 0,5899$ нм) [22], $\text{SnS}_2 - 4\text{H}$ (просторова група $P6_3mc$, $a = 0,3647$ нм, $c = 1,1811$ нм) [22], $\text{SnS}_2 - 6\text{H}$ (просторова група $P3m1$, $a = 0,3647$ нм, $c = 1,7683$ нм) [25], $\text{SnS}_2 - 18\text{R}$ (просторова група $R\bar{3}m$, $a = 0,3647$ нм, $c = 5,318$ нм) [22] та $\text{SnS}_2 - 18\text{R}$ (просторова група $P\bar{3}m1$, $a = 0,3643$ нм, $c = 5,305$ нм) [25].

Існує декілька модифікацій складу Dy_2Se_3 з різною структурою. Кристалічну структуру сполуки $\alpha\text{-Dy}_2\text{Se}_3$ (структурний тип U_2S_3 , просторова група $Pnma$, $a = 1,1077$ нм, $b = 0,4007$ нм, $c = 1,0912$ нм) досліджено в роботі [23]. У роботі [7] вивчено кристалічну структуру $\beta\text{-Dy}_2\text{Se}_3$ (структурний тип Th_3P_4 , просторова група $I\bar{4}3d$, $a = 0,862$ нм). Кубічну елементарну комірку визначено для $\gamma\text{-Dy}_2\text{Se}_3$ ($a = 0,579$ нм) [9]. Установлено утворення двох модифікацій сполуки Cu_2Se . Кристалічну структуру низькотемпературної модифікації не встановлено. Моноклінну елементарну комірку ($a = 1,4087$ нм, $b = 2,0481$ нм, $c = 0,4145$ нм, $\beta = 90,38^\circ$) запропоновано для низькотемпературної модифікації в роботі [19]. Кубічна елементарна комірка визначена для високотемпературної модифікації (структурний тип *анти*- CaF_2 , просторова група $Fm\bar{3}m$, $a = 0,5765$ нм [19] чи структурний тип Cu_2Se , просторова група $Fm\bar{3}m$, $a = 0,5787$ нм [26]). У роботі [21] досліджено кристалічну структуру сполуки SnSe_2 (просторова група $P\bar{3}m1$, $a = 0,8108$ нм, $c = 0,6141$ нм).

У системах $\text{Dy}_2\text{X}_3\text{-Cu}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) вивчено кристалічні структури таких сполук: DyCuS_2 (структурний тип YCuS_2 , просторова група $P2_12_12_1$, $a = 0,62532$ нм, $b = 1,3375$ нм, $c = 0,39641$ нм) [11], твердий розчин $\text{Dy}_{(2+x)/3}\text{Cu}_{2-x}\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 0,55$), структурний тип $\text{Er}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$, просторова група $P\bar{3}$, $a = 0,38827 - 0,39019$ нм, $c = 0,3705 - 0,62430$ нм) [14], DyCu_5X_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) (просторова група $P6/mmm$, $a = 1,165$ нм, $c = 0,654$ нм, для DyCu_5S_4 та $a = 1,188$ нм, $c = 0,671$ нм, для DyCu_5Se_4) [2], твердий розчин $\text{Dy}_{(2+x)/3}\text{Cu}_{2-x}\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, структурний тип $\text{Er}_{2/3}\text{Cu}_2\text{S}_2$, просторова група $P\bar{3}$, $a = 0,40328 - 0,40706$ (2) нм, $c = 0,65727 - 0,64485$ (5) нм) [15].

У системі $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-SnS}_2$ існує сполука Dy_2SnS_5 (структурний тип La_2SnS_5 просторова група $Pbam$, $a = 1,114$ нм, $b = 0,75$ нм, $c = 0,386$ нм) [10]. У системі $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2$ існують сполуки: Cu_4SnS_4 (власний структурний тип, просторова група $Pnma$, $a = 1,3558$ нм, $b = 0,7681$ нм, $c = 0,6412$ нм) [16], Cu_2SnS_3 (структурний тип Cu_2GeS_3 , просторова група Cc , $a = 0,6653$ нм, $b = 1,1537$ нм, $c = 0,6665$ нм, $\beta = 109,39^\circ$) [20], $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ (власний структурний тип, просторова група $R\bar{3}m$, $a = 0,7372$ нм, $c = 3,6010$ нм) [5]. У системі $\text{Dy}_2\text{Se}_3\text{-SnSe}_2$ потрібних сполук не виявлено. У системі $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$ існує сполука Cu_2SnSe_3 (структурний тип Cu_2GeS_3 , просторова група Cc , $a = 0,69670$ нм, $b = 1,20493$ нм, $c = 0,69453$ нм, $\beta = 109,19^\circ$) [6]. У системах $\text{Dy}_2\text{X}_3\text{-Cu}_2\text{X-SnX}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) виявлено існування тетраарних сполук $\text{Dy}_3\text{CuSnX}_7$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) (просторова група $P6_3$, $a = 0,97024$ нм, $c = 0,61694$ нм для $\text{Dy}_3\text{CuSnS}_7$ та $a = 1,01353$ нм, $c = 0,63809$ нм для $\text{Dy}_3\text{CuSnSe}_7$) [13, 12].

Предметом цього дослідження є ізотермічні перерізи систем $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-SnS}_2$ та $\text{Dy}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$ при 870 К.

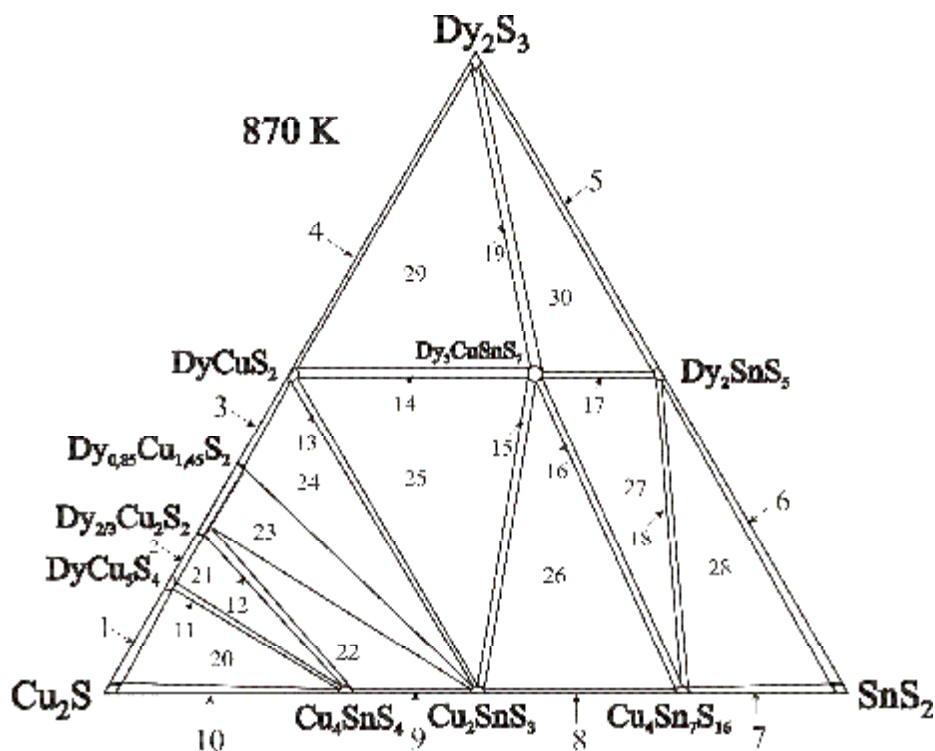
Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження

Експериментальна частина

Для дослідження фазових рівноваг у системах $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-SnS}_2$ та $\text{Dy}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$ синтезовано 36 та 25 зразків, відповідно. Зразки виготовляли сплавленням високочистих елементів (чистота є більшою, ніж 99,9 вагових %) у вакуумованих кварцевих ампулах. Синтез проводили в печі шахтного типу. Ампули нагрівали до максимальної температури 1420 К зі швидкістю 30 К/год. За максимальної температури зразки витримували 4 години. Гомогенізаційний відпал проводився за температури 870 К упродовж 240 годин. Після відпалу ампули зі зразками загартувували в холодній воді.

Дослідження системи $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-SnS}_2$

Результати фазового аналізу системи $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-SnS}_2$ при 870 К наведені на рис. 1 та в табл. 1. У цій системі утворюється тетраарна сполука $\text{Dy}_3\text{CuSnS}_7$.

Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Dy_2S_3 - Cu_2S - SnS_2 при 870 К

Таблиця 1

Фазові поля в системі Dy_2S_3 - Cu_2S - SnS_2 при 870 К

Фазове поле	Фази
1	$Cu_2S + DyCu_5S_4$
2	$DyCu_5S_4 + Dy_{2/3}Cu_2S_2$
3	$Dy_{0.85}Cu_{1.45}S_2 + DyCuS_2$
4	$DyCuS_2 + Dy_2S_3$
5	$Dy_2S_3 + Dy_2SnS_5$
6	$Dy_2SnS_5 + SnS_2$
7	$SnS_2 + Cu_4Sn_7S_{16}$
8	$Cu_4Sn_7S_{16} + Cu_2SnS_3$
9	$Cu_2SnS_3 + Cu_4SnS_4$
10	$Cu_4SnS_4 + Cu_2S$
11	$DyCu_5S_4 + Cu_4SnS_4$
12	$Dy_{2/3}Cu_2S_2 + Cu_4SnS_4$
13	$DyCuS_2 + Cu_2SnS_3$
14	$DyCuS_2 + Dy_3CuSnS_7$
15	$Dy_3CuSnS_7 + Cu_2SnS_3$
16	$Dy_3CuSnS_7 + Cu_4Sn_7S_{16}$
17	$Dy_3CuSnS_7 + Dy_2SnS_5$
18	$Dy_2SnS_5 + Cu_4Sn_7S_{16}$
19	$Dy_2S_3 + Dy_3CuSnS_7$
20	$Cu_2S + DyCu_5S_4 + Cu_4SnS_4$
21	$DyCu_5S_4 + Dy_{2/3}Cu_2S_2 + Cu_4SnS_4$
22	$Dy_{2/3}Cu_2S_2 + Cu_4SnS_4 + Cu_2SnS_3$
23	$Dy_{2/3}Cu_2S_2 + Dy_{0.85}Cu_{1.45}S_2 + Cu_2SnS_3$
24	$Dy_{0.85}Cu_{1.45}S_2 + DyCuS_2 + Cu_2SnS_3$
25	$DyCuS_2 + Dy_3CuSnS_7 + Cu_2SnS_3$
26	$Dy_3CuSnS_7 + Cu_2SnS_3 + Cu_4Sn_7S_{16}$
27	$Dy_3CuSnS_7 + Cu_4Sn_7S_{16} + Dy_2SnS_5$

28	$Cu_4Sn_7S_{16} + Dy_2SnS_5 + SnS_2$
29	$DyCuS_2 + Dy_3CuSnS_7 + Dy_2S_3$
30	$Dy_2S_3 + Dy_3CuSnS_7 + Dy_2SnS_5$

Дослідження системи $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$

Результати фазового аналізу системи $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ при 870 К наведені на рис. 2 та в табл. 2. У цій системі утворюється тетрарна сполука $Dy_3CuSnSe_7$.

Таблиця 2

Фазові поля в системі $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ при 870 К

Фазове поле	Фаза
1	2
1	$Cu_2Se + DyCu_5Se_4$
2	$DyCu_5Se_4 + Dy_{2/3}Cu_2Se_2$
3	$DyCuSe_2 + Dy_2Se_3$
4	$Dy_2Se_3 + SnSe_2$
5	$SnSe_2 + Cu_2SnSe_3$
6	$Cu_2SnSe_3 + Cu_2Se$
7	$DyCu_5Se_4 + Cu_2SnSe_3$
8	$DyCuSe_2 + Dy_3CuSnSe_7$
9	$Dy_3CuSnSe_7 + Cu_2SnSe_3$
10	$Dy_3CuSnSe_7 + SnSe_2$
11	$Dy_3CuSnSe_7 + Dy_2Se_3$
12	$Cu_2Se + DyCu_5Se_4 + Cu_2SnSe_3$

Закінчення таблиці 2

1	2
13	$DyCu_5Se_4 + Dy_{2/3}Cu_2Se_2 + Cu_2SnSe_3$
14	$Dy_{2/3}Cu_2Se_2 + DyCuSe_2 + Cu_2SnSe_3$
15	$DyCuSe_2 + Dy_3CuSnSe_7 + Cu_2SnSe_3$
16	$Dy_3CuSnSe_7 + Cu_2SnSe_3 + SnSe_2$
17	$Dy_3CuSnSe_7 + DyCuSe_2 + Dy_2Se_3$
18	$Dy_2Se_3 + Dy_3CuSnSe_7 + SnSe_2$

Порівняння систем $Dy_2X_3-Cu_2X-SnX_2$ ($X - S, Se$) із системами $R_2X_3-Cu_2X-SnX_2$ ($R - La, Sm, Tb, Y, Er, Lu; X - S, Se$).

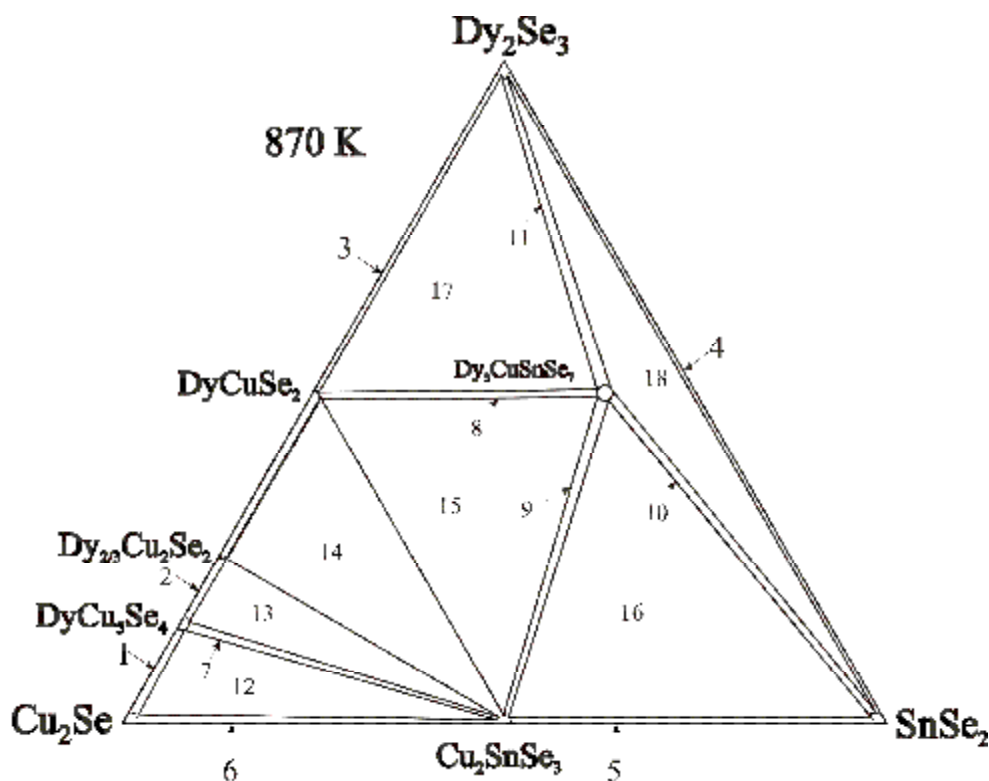


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ при 870 K
 ... – відомості про діаграму стану та сполуки відсутні; \underline{d} – частково або повністю побудована діаграма стану (літературні дані); \bar{d} – частково або повністю побудована діаграма стану (дані авторів);
 n – кількість знайдених у системі сполук (літературні дані); \bar{n} – кількість знайдених у системі сполук (дані авторів)

На основі попередніх робіт [24, 1] та досліджуваних у цій статті можна зробити порівняльну характеристику систем $Dy_2X_3-Cu_2X-SnX_2$ ($X - S, Se$) з системами $R_2X_3-Cu_2X-SnX_2$ ($R - La, Sm, Tb, Y, Er, Lu; X - S, Se$) (табл. 3). У таблиці наведено склади сполук, які утворюються в цих системах.

Таблиця 3

Результати дослідження систем $R_2X_3-Cu_2X-SnX_2$
 ($R - La, Sm, Tb, Dy, Y, Er, Lu; X - S, Se$)

Система	R						
	La	Sm	Tb	Dy	Y	Er	Lu
$R_2S_2-Cu_2S-SnS_2$	$\underline{d}, 1, \underline{1}$	$\underline{d}, 1, \underline{1}$	$\underline{d}, \underline{1}$	$\underline{d}, 1, \underline{1}$	$\underline{d}, 1, \underline{2}$	$\underline{d}, 1, \underline{1}$...
$R_2Se_2-Cu_2Se-SnSe_2$	$\underline{d}, \underline{1}$	$\underline{d}, \underline{1}$	$\underline{1}$	$\underline{d}, \underline{1}$	$\underline{d}, \underline{1}$	\underline{d}	\underline{d}

Висновки. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $Dy_2S_3-Cu_2S-SnS_2$ та $Dy_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ при 870 К. У системах $Dy_2X_3-Cu_2X-SnX_2$ ($X = S, Se$) виявлено існування тетрарних сполук Dy_3CuSnX_7 ($X = S, Se$). У системах $Dy_2X_3-Cu_2X$ ($X = S, Se$) існують тверді розчини на основі тернарних сполук $Dy_{2/3}Cu_2X_2$ ($Dy_{0,85}Cu_{1,45}S_2 - Dy_{2/3}Cu_2S_2$ та $DyCuSe_2 - Dy_{2/3}Cu_2Se_2$). Зроблено порівняльну характеристику систем $Dy_2X_3-Cu_2X-SnX_2$ ($X = S, Se$) із системами $R_2X_3-Cu_2X-SnX_2$ ($R = La, Sm, Tb, Y, Er, Lu; X = S, Se$).

Список використаної літератури

1. Шемет В. Я. Дослідження систем $R_2X_3-Cu_2X-SnX_2$ ($R = La, Sm, Er; X = S, Se$), $Tb_2S_3-Cu_2S-SnS_2$ та $Lu_2Se_3-Cu_2Se-SnSe_2$ / В. Я. Шемет // Міжвуз. зб. за напрямом «Інженерна механіка». – 2007. – Вип. 20. – С. 558–560.
2. Рустамов П. Ж. Тройные соединения типа $A_5^I B^III C_4^{VI}$ / Рустамов П. Ж., Алиев У. М., Гусейнов Г. Г. и др. // Неорган. материалы. – 1976. – Т. 12. – С. 996–998.
3. Ballestracci R. Combinaisons sulfuree de terres rares et d'urgent de type Th_3P_4 / R. Ballestracci // C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. – 1966. – Vol. 262. – P. 1155–1156.
4. Buerger M. J. Distribution of the atoms in high chalcocite, Cu_2S / M. J. Buerger, B. J. Wuensch // Science. – 1963. – Vol. 141. – P. 276–277.
5. Chen X. Synthesis, Electrical Conductivity, and Crystal Structure of $Cu_4Sn_7S_{16}$ and Structure Refinement of Cu_2SnS_3 / X. Chen, H. Wada, A. Sato and M. Mieno // J. Solid State Chem. – 1998. – Vol. 139. – P. 144–151.
6. Delgado G. E. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data / G. E. Delgado, A. J. Mora, G. Marcano, C. Rincon // Mater. Res. Bull. – 2003. – Vol. 38. – P. 1949–1955.
7. Demoncey P. Combinaisons des composés d'uranium UX et U_3X_4 ($X=S, Se, Te$) avec les sulfures, seleniures et tellures de lanthanides, d'yttrium et de scandium / P. Demoncey, P. Khodadad // Ann. Chim. – 1970. – Vol. 5. – P. 341–356.
8. Evans H. T. The crystal structures of low chalcocite and djurleite / H. T. Evans // Z. Kristallographie. – 1979. – Vol. 150. – P. 299–320.
9. Guittard M. Les seleniures L_2Se_3 et L_3Se_4 des elements des terres rares / M. Guittard, M. M. A. Benacerraf, J. Flahaut // Ann. Chim. – 1964. – Vol. 9. – P. 25–34.
10. Guittard M. Systèmes $Ln_2X_3-SnX_2$ ($Ln =$ terres rares et $X = S$ ou Se) Composés Ln_2SnS_5 , définition et étude structurale / M. Guittard, M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, C. Lavenant // Mater. Res. Bull. – 1976. – Vol. 11. – P. 1073.
11. Gulay L. D. Crystal structures of the compounds $RCuS_2$ ($R = Dy, Ho, Yb, Lu$) and $Tm_{0.97}Cu_{1.10}S_2$ / L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk // J. Alloys Comp. – 2005. – Vol. 402. – P. 89–94.
12. Gulay L. D. Crystal structures of the $R_3CuSnSe_7$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb$ and Dy) compounds / L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk // J. Alloys Comp. – 2005. – Vol. 388. – P. 274–278.
13. Gulay L. D. The crystal structures of R_3CuSnS_7 ($R = La-Nd, Sm, Gd-Ho$) / L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk, M. Wolcyrz, J. Stepien-Damm // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2005. – Vol. 631. – P. 1919–1923.
14. Gulay L. D. et al. Investigation of the $R_2S_3-Cu_2S-PbS$ ($R = Y, Dy, Ho$ and Er) systems / L. D. Gulay, V. Ya. Shemet, I. D. Olekseyuk // J. Alloys Comp. – 2007. – Vol. 431. – P. 77–84.
15. Gulay L. D. Investigation of the $Tb_2Se_3-Cu_2Se-PbSe$ and $Dy_2Se_3-Cu_2Se-PbSe$ Systems at 870 K / L. D. Gulay, M. Wolcyrz, I. D. Olekseyuk // Polish. J. Chem. – 2006. – Vol. 80. – P. 805–815.
16. Jaulmes S. Cuivre-Etain-Soufre Cu_4SnS_4 / S. Jaulmes, J. Rivet, P. Laruelle // Acta Cryst. – 1977. – B. 33. – P. 540–542.
17. Koto K. The crystal structure of Anilite / K. Koto, N. Morimoto // Acta Cryst. – 1970. – B. 26. – P. 915–924.
18. Meetsma A., Wieggers G. A., Haange R. J. Structure of two modifications of dysprosium sesquisulfide, Dy_2S_3 / A. Meetsma, G. A. Wieggers, R. J. Haange // Acta Cryst. – 1991. – Vol. C47. – P. 2287–2291.
19. Murray R. M. The Copper-Selenium System at Temperatures to 850 K and Pressures to 50 kbar / R. M. Murray, R. D. Heyding // Canadian J. Chem. – 1975. – Vol. 53. – P. 878–887.
20. Onoda M. Crystal structure and twinning of monoclinic Cu_2SnS_3 / M. Onoda, X. Chen, A. Sato, H. Wada // Mater. Res. Bull. – 2000. – B. 35. – P. 1563–1570.
21. Palosz B. Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2, PbI_2, SnS_2 and $SnSe_2$ / B. Palosz, E. Salje // J. Applied Crystallogr. – 1989. – V. 22 – P. 622–623.
22. Palosz B. Refinement of SnS_2 Polytypes 2H, 4H and 18R / B. Palosz, W. Steurer, H. Schulz // Acta Cryst. – 1990. – B. 46. – P. 449–455.
23. Range K.-J. Die Kristallstruktur von Dy_2Se_3 / K.-J. Range, R. Leeb // Z. Naturforsch. – 1976. – Vol. B31. – P. 685–686.

24. Shemet V. Ya., Gulay L. D., L. D. Stępień-Damm L. D. Investigation of the $Y_2X_3-Cu_2X-SnX_2$ ($X=S, Se$) systems / V. Ya. Shemet, L. D. Gulay, L. D. Stępień-Damm // J. Polish. Chem. – 2006. – Vol. 80. – P. 943–955.
25. Whitehouse C. R. The effect of powdering on the polytypic crystal structures of tin disulphide / C. R. Whitehouse, A. A. Balchin // J. Mater. Science. – 1979. – Vol. 14. – P. 2516–2519.
26. Yamamoto K. X-Ray Study of the Average Structures of Cu_2Se and $Cu_{1,8}S$ in the Room Temperature and the High Temperature Phases / K. Yamamoto, S. Kashida // J. Solid State Chem. – 1991. – Vol. 93. – P. 202–211.

Стаття надійшла до редколегії
11.04.2012 р.