

Д.М. Фреїк, М.О. Шевчук, Л.В. Туровська, Л.Й. Межиловська  
**Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми  
нестехіометричного самарій сульфїду**

*Фізико-хімічний інститут,  
кафедра фізики і хімії твердого тіла  
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76025, e-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

Вперше запропоновано кристалоквазіхімічні формули для опису дефектної підсистеми самарій сульфїду при надстехіометричному самарїю та самолегуванні сіркою n-SmS:S. Показано, що наявність нейтральних вакансій Сульфїру та диспропорціонування зарядового стану Самарїю у структурї SmS добре пояснюють експериментальні результати.

**Ключові слова:** кристалохімія, точкові дефекти, самарїю сульфїд, процеси диспропорціонування.

*Стаття постуїла до редакції 15.01.2009; прийнята до друку 15.06.2009.*

## Вступ

В останній час увагу дослідників привертають сполуки на основї рїдкісноземельних елементів (РЗЕ) у зв'язку із їхніми особливими властивостями, перспективою фундаментальних фізико-хімічних досліджень та технічних використань: мікроелектронїка, радіотехнїка, термоелектричне перетворення енергїї, отримання низьких температур [1].

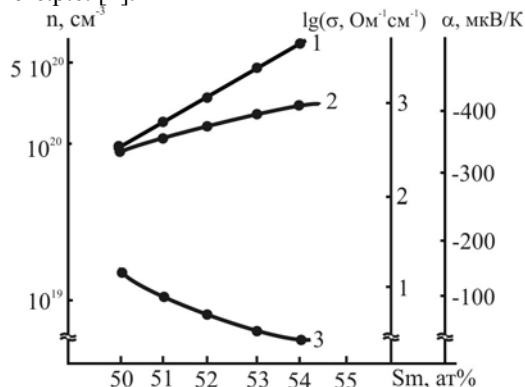
Відмінною особливістю монохалькогенїдів РЗЕ є те, що вони не підпорядковуються правилам хїмічної валентності. Вимїрювання магнїтної сприйнятливостї і співставлення постїйних ґраток із сумою йонних радїусів свїдчать про те, що атоми РЗЕ знаходяться в цих сполуках у виглядї йонів із формальними зарядами +2 та +3 [1]. Тому, виходячи із умови про переважання йонного характеру зв'язку у монохалькогенїдах РЗЕ, можна вважати, що атоми металу вїдають валентні електрони на хїмічний зв'язок. Питання, пов'язанї із кристалохїмічним механїзмом формування дефектної підсистеми у монохалькогенїдах РЗЕ, у лїтературї не висвітленї. Нами зроблена спроба це реалїзувати на прикладї нестехіометричного самарїю сульфїду.

## І. Фїзико-хімічні властивостї

Самарїю сульфїд SmS вїдноситься до напівпровїдникових матерїалів змїнного складу із достатньо широкою областю гомогенностї, повнїстю змїщеною в бїк металу, 50÷54,3 ат. % Sm [1]. Останнє обумов-

лює існування матерїалу тїльки n-типу провїдностї із можливою змїною концентрації електронів у значних межах  $6 \cdot 10^{18} \div 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Він кристалїзується у структурї типу NaCl, параметр ґратки якої із збїльшенням вмісту самарїю зростає від  $a = 5,9694 \text{ \AA}$  для 50,50 ат. % Sm до  $5,9718 \text{ \AA}$  для 54,3 ат. % Sm [1, 2].

У межах областї гомогенностї сполуки, крім лїнійного зростання холлївської концентрації із збїльшенням вмісту самарїю (рис. 1 – крива 1), спостерїгається монотонне зростання питомої електропровїдностї (рис. 1 – крива 2) та зменшення коефїцієнта термо-е.р.с. (рис. 1 – крива 3) [1, 3]. Встановлено, що на межї областї гомогенностї при наблизенї до стехіометричного складу (50 ат. % Sm) має місце рїзка змїна характеру функціональної залежностї кїнетичних коефїцієнтів: зменшення концентрації електронів і питомої електропровїдностї та зростання коефїцієнта термо-е.р.с. [1].



**Рис. 1.** Залежність концентрації носїв струму ( $n$  – 1) питомої електропровїдностї ( $\sigma$  – 2) і термо-е.р.с. ( $\alpha$  – 3) SmS вїд вмісту самарїю.

## II. Кристалохімічні моделі дефектної підсистеми

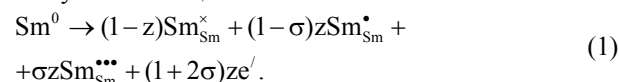
Зразу відзначимо, що питання відносно природи точкових дефектів кристалічної структури нестехіометричного SmS, їх зарядового стану залишаються на даний час дискусійними.

Співвідношення розрахованої і експериментальної густин свідчать про міжвузлове розміщення надлишкового Самарію Sm<sub>i</sub> [1, 4]. При цьому є докази, що двовалентний стан Самарію Sm<sup>2+</sup> у кристалічній структурі SmS вдається трансформувати у трьохвалентний (Sm<sup>2+</sup> ↔ Sm<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup>), тобто він має змішану валентність. Про це, зокрема, свідчать залежності магнітної сприйнятливості Sm від температури [1].

Нагадаємо, що у вільному стані атом Самарію характеризується незаповненим 4f-рівнем і повністю заповненими 5d- і 6s-електронними станами Sm (4f<sup>6</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>). Враховуючи відносну енергетичну близькість 4f- і 5d-орбіталей та незначну енергію їх іонізації (~0,18 eV), ряд авторів [5] схиляються до думки про можливий перехід 4f-електронів у зону провідності кристалу та їх основну участь у транспортних явищах.

Враховуючи вище відзначене, а також необхідність погодження із експериментом, ми пропонуємо наступні кристалохімічні моделі точкових дефектів у кристалах SmS при надлишку самарію (моделі А). За умови надлишку самарію у межах області гомогенності деяка його частка (1-z) у розрахунку на один моль заміщає катіонні позиції у двозарядному стані Sm<sup>2+</sup> (4f<sup>6</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>), які у кристалічній гратці є електрично нейтральними Sm<sub>Sm}^x. Інша z частка самарію є електрично активною у трьохкратно йонізованому стані Sm<sup>3+</sup> (4f<sup>6</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>). При цьому одні із них (1-σ)z займають також катіонні місця і є однократно йонізованими донорами Sm<sub>Sm}^•. Решта σz частка – трьохзарядні йони Sm<sub>Sm}^{•••} – знаходяться в міжвузлях у тетраедричному оточенні йонів Сульфуру. Це є досить</sub></sub></sub>

ймовірним, так як йонний радіус Sm<sup>3+</sup> (1,47 Å) є меншим за йонний радіус Sm<sup>2+</sup> (1,65 Å) та атомний радіус Самарію (1,80 Å) [6]. Таким чином, Самарій у кристалічній гратці SmS може розміщуватися у трьох наступних позиціях:



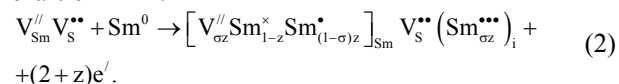
При цьому будемо вважати, що вакансії у підгратці халькогену V<sub>S} можуть бути йонізованими V<sub>S}^{2+} (модель AI) або електрично нейтральними V<sub>S}^x (модель AII) по відношенню до кристалічної гратки SmS.</sub></sub></sub>

Самолегування сіркою n-SmS:S (моделі B) здійснюється через заміщення Сульфуром аніонних вузлів. При цьому також можливі два механізми: за наявності йонізованих вакансій Сульфуру V<sub>S}^{2+} (модель BI) чи нейтральних V<sub>S}^{2+} (модель BII).</sub></sub>

## III. Кристалоквазіхімічні формули

В основі кристалоквазіхімічного аналізу, згідно [7], лежить суперпозиція відповідного легуючого кластера і кристалохімічної формули сполуки. Кристалохімічний кластер формуються на основі антиструктури, яка для SmS має вигляд V<sub>Sm}^{//} V<sub>S}^{••}.</sub></sub>

Враховуючи запропоновані моделі дефектної підсистеми нестехіометричного самарій сульфід, запишемо для них кристалоквазіхімічні формули. Кристалоквазіхімічний кластер n-SmS (надлишок самарію у границях області гомогенності) буде представлений як:



Тоді для моделі AI (заряджені вакансії халькогену V<sub>S}^{2+}) кристалоквазіхімічна формула буде наступною:</sub>

$$(1-\alpha) \{ \text{Sm}_{\text{Sm}}^x \text{S}_{\text{S}}^x \} + \alpha \left\{ \left[ V_{\sigma z}^{//} \text{Sm}_{1-z}^x \text{Sm}_{(1-\sigma)z}^{\bullet} \right]_{\text{Sm}} V_{\text{S}}^{\bullet\bullet} (\text{Sm}_{\sigma z}^{\bullet\bullet\bullet})_i + (2+z)e' \right\} \rightarrow \rightarrow \left[ \text{Sm}_{1-\alpha}^x \text{Sm}_{(1-\sigma)\alpha}^{\bullet} V_{\sigma z \alpha}^{//} \right]_{\text{Sm}} \left[ \text{S}_{1-\alpha}^x V_{\alpha}^{\bullet\bullet} \right]_{\text{S}} (\text{Sm}_{\sigma z \alpha}^{\bullet\bullet\bullet})_i + (2+z)\alpha e' \quad (3)$$

Тут 0 ≤ α ≤ 0,04 – відхилення від стехіометричного складу в основній матриці.

Рівняння електронейтральності для випадку (3)

матиме вигляд:

$$n + q_{V_{\text{Sm}}^{//}} [V_{\text{Sm}}^{//}] = p + q_{V_{\text{S}}^{\bullet\bullet}} [V_{\text{S}}^{\bullet\bullet}] + q_{\text{Sm}_{\text{Sm}}^{\bullet}} [\text{Sm}_{\text{Sm}}^{\bullet}] + q_{\text{Sm}_{\text{Sm}}^{\bullet\bullet\bullet}} [\text{Sm}_{\text{Sm}}^{\bullet\bullet\bullet}], \quad (4)$$

де p = 0, n = Aα(2+z), [V<sub>Sm}^{//}] = Aσzα, [V<sub>S}^{••}] = Aα, Sm<sub>Sm}^• = A(1-σ)α, Sm<sub>i}^{•••} = Aσzα, q<sub>Sm<sub>Sm}^•} = 1,</sub></sub></sub></sub></sub></sub>

q<sub>V<sub>Sm}^{//}</sub>} = q<sub>V<sub>S}^{••}</sub>} = 2, q<sub>Sm<sub>i}^{•••}</sub>} = 3.</sub></sub></sub>

Тоді холлівська концентрація n<sub>H} = |n - p|, згідно</sub>

(4), буде:  $n_H = A\alpha(2+z)$ .

Для моделі АІІ (нейтральні вакансії халькогену

$V_S^x$ ) кристалоквазіхімічний кластер запишеться наступним чином:

$$V_{Sm}'' V_S'' + Sm^0 \rightarrow [V_{\sigma z}'' Sm_{1-z}^x Sm_{(1-\sigma)z}^\bullet]_{Sm} V_S^x (Sm_{\sigma z}''')_i + ze', \quad (5)$$

а кристалоквазіхімічна формула:

$$(1-\alpha) \{ Sm_{Sm}^x S_S^x \} + \alpha \left\{ [V_{\sigma z}'' Sm_{1-z}^x Sm_{(1-\sigma)z}^\bullet]_{Sm} V_S^x (Sm_{\sigma z}''')_i + ze' \right\} \rightarrow \\ \rightarrow [Sm_{1-z\alpha}^x Sm_{(1-\sigma)z\alpha}^\bullet V_{\sigma z\alpha}'' ]_{Sm} [S_{1-\alpha}^x V_\alpha^x]_S (Sm_{\sigma z\alpha}''')_i + z\alpha e'. \quad (6)$$

Рівняння повної електронейтральності, згідно (6), буде:

$$n + q_{V_{Sm}''} [V_{Sm}'] = p + q_{Sm_{Sm}^\bullet} [Sm_i^\bullet] + q_{Sm_i'''} [Sm_i'''], \quad (7)$$

де  $p=0$ ,  $n = A\alpha z$ ,  $[V_{Sm}'] = A\sigma z\alpha$ ,  $Sm_{Sm}^\bullet = A(1-\sigma)z\alpha$ ,  $Sm_i''' = A\sigma z\alpha$ ,  $q_{Sm_{Sm}^\bullet} = 1$ ,  $q_{V_{Sm}''} = 2$ ,  $q_{Sm_i'''} = 3$ .

Тоді холлівська концентрація чисельно рівна  $n_H = A\alpha z$ .

Розглянемо більш детально механізми самолегу-

вання сіркою самарій сульфїду n-типу. Для моделі ВІ кристалоквазіхімічний кластер запишеться як:

$$V_{Sm}'' V_S'' + S^0 \rightarrow V_{Sm}'' S_S^x + 2h^\bullet, \quad (8)$$

а кристалоквазіхімічна формула:

$$(1-x) \left\{ [Sm_{1-z\alpha}^x Sm_{(1-\sigma)z\alpha}^\bullet V_{\sigma z\alpha}'' ]_{Sm} [S_{1-\alpha}^x V_\alpha^x]_S (Sm_{\sigma z\alpha}''')_i + (2+z)\alpha e' \right\} + x \left\{ V_{Sm}'' S_S^x + 2h^\bullet \right\} \rightarrow \\ \rightarrow [Sm_{(1-z\alpha)(1-x)}^x Sm_{(1-\sigma)(1-x)z\alpha}^\bullet V_{\sigma z\alpha(1-x)+x}'' ]_{Sm} [S_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^x]_S (Sm_{\sigma z\alpha(1-x)}''') + \alpha(2+z)(1-x)e' + 2xh^\bullet. \quad (9)$$

Тут  $0 \leq x \leq 0,04$  – величина легуючої домішки (S).

На основі кристалоквазіхімічної формули (9) можна розрахувати концентрацію точкових дефектів у катіонній та аніонній підґратках і вільних носіїв за-

ряду (n, p), а також холлівську концентрацію.

Так, для самолегування сіркою рівняння електронейтральності, згідно (9), буде:

$$n + q_{V_{Sm}''} [V_{Sm}'] = p + q_{V_S''} [V_S''] + q_{Sm_{Sm}^\bullet} [Sm_i^\bullet] + q_{Sm_i'''} [Sm_i'''], \quad (10)$$

де,  $n = A\alpha(2+z)(1-x)$ ,  $p = 2Ax$ ,  $[V_{Sm}'] = A(\sigma z\alpha(1-x) + x)$ ,  $[V_S''] = A\alpha(1-x)$ ,  $Sm_{Sm}^\bullet = A(1-\sigma)(1-x)z\alpha$ ,  $Sm_i''' = A\sigma z\alpha(1-x)$ ,  $q_{Sm_{Sm}^\bullet} = 1$ ,  $q_{V_{Sm}''} = q_{V_S''} = 2$ ,  $q_{Sm_i'''} = 3$ .

Холлівська концентрація чисельно рівна:

$$n_H = A[\alpha(2+z)(1-x) - 2x].$$

У випадку моделі ВІІ процеси самолегування n-SmS:S можна представити наступним чином.

Легуючий кластер:

$$V_{Sm}'' V_S'' + S^0 \rightarrow V_{Sm}'' S_S^x + 2h^\bullet. \quad (11)$$

Кристалоквазіхімічна формула:

$$(1-x) \left\{ [Sm_{1-z\alpha}^x Sm_{(1-\sigma)z\alpha}^\bullet V_{\sigma z\alpha}'' ]_{Sm} [S_{1-\alpha}^x V_\alpha^x]_S (Sm_{\sigma z\alpha}''')_i + z\alpha e' \right\} + x \left\{ V_{Sm}'' S_S^x + 2h^\bullet \right\} \rightarrow \\ \rightarrow [Sm_{(1-z\alpha)(1-x)}^x Sm_{(1-\sigma)(1-x)z\alpha}^\bullet V_{\sigma z\alpha(1-x)+x}'' ]_{Sm} [S_{(1-\alpha)(1-x)+x}^x V_{\alpha(1-x)}^x]_S (Sm_{\sigma z\alpha(1-x)}''') + \alpha z(1-x)e' + 2xh^\bullet. \quad (12)$$

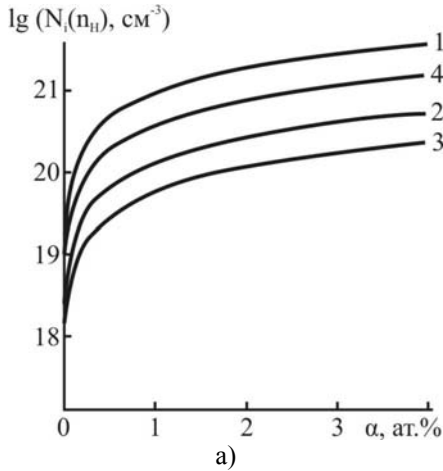
Аналогічно рівняння електронейтральності для випадку (12):

$$n + q_{V_{Sm}''} [V_{Sm}'] = p + q_{Sm_{Sm}^\bullet} [Sm_i^\bullet] + q_{Sm_i'''} [Sm_i'''], \quad (13)$$

де  $n = A\alpha z(1-x)$ ,  $p = 2Ax$ ,  $[V_{Sm}'] = A(\sigma z\alpha(1-x) + x)$ ,  $Sm_{Sm}^\bullet = A(1-\sigma)(1-x)z\alpha$ ,  $Sm_i''' = A\sigma z\alpha(1-x)$ ,

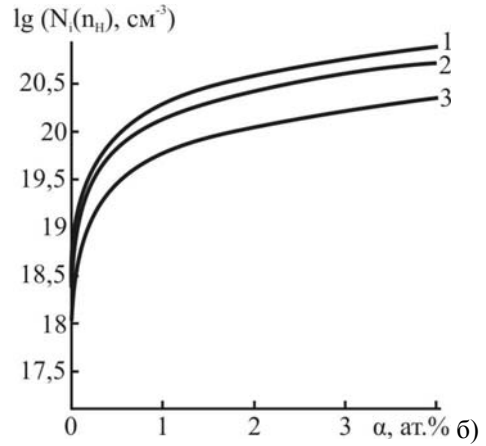
$$q_{\text{Sm}_{\text{Sm}}^{\bullet}} = 1, q_{V_{\text{Sm}}^{\prime\prime}} = 2, q_{\text{Sm}_i^{\bullet\bullet\bullet}} = 3.$$

$$\text{Холлівська концентрація рівна } n_{\text{H}} = A |\alpha z(1-x) - 2x|.$$

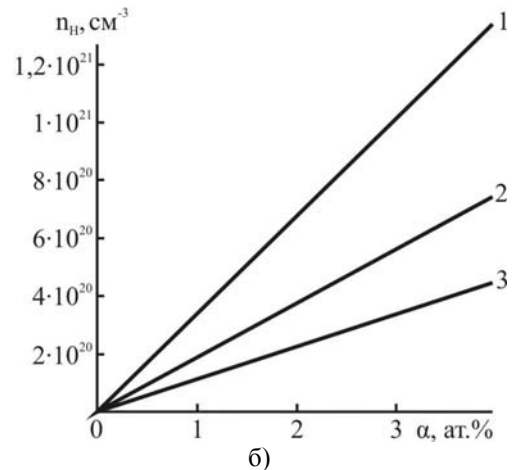
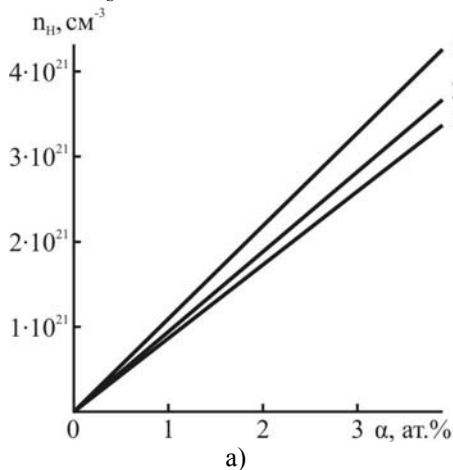


#### IV. Результати та їх обговорення

Деякі з результатів розрахунку концентрації точкових дефектів ( $N$ ), вільних носіїв ( $n$ ,  $p$ ) та холлівської концентрації ( $n_{\text{H}}$ ) для різних моделей дефектів нестехіометричного самарій сульфїду приведено на рис. 2–7.



**Рис. 2.** Залежності холлівської концентрації ( $n_{\text{H}} - 1$ ) та концентрації точкових дефектів ( $[ \text{Sm}_{\text{Sm}}^{\bullet} ] - 2$ ,  $[ V_{\text{Sm}}^{\prime\prime} ]$ ,  $[ \text{Sm}_i^{\bullet\bullet\bullet} ] - 3$ ,  $[ V_{\text{S}}^{\bullet\bullet} ] - 4$ ) для SmS від вмісту надстехіометричного Sm для моделей AI – а і AII – б.  $z = 0,5$ ;  $\sigma = 0,3$ .



**Рис. 3.** Залежність холлівської концентрації ( $n_{\text{H}}$ ) SmS від величини надстехіометричного Sm для різних значень диспропорціювання зарядового стану  $z$ : 1 – 0,9; 2 – 0,5; 3 – 0,3. а – модель AI; б – модель AII.

З рис. 2 видно, що за умови реалізації як моделі AI, так і моделі AII має місце зростання концентрації як основних точкових дефектів: йонізованих атомів Самарію  $\text{Sm}_{\text{Sm}}^{\bullet}$ ,  $\text{Sm}_i^{\bullet\bullet\bullet}$  та вакансій у катіонній  $V_{\text{Sm}}^{\prime\prime}$  і аніонній  $V_{\text{S}}^{\bullet\bullet}$  підгратках (рис. 2 – криві 2, 3, 4), так і холлівської концентрації  $n_{\text{H}}$  (рис. 2 – крива 1) із збільшенням надстехіометричного самарію.

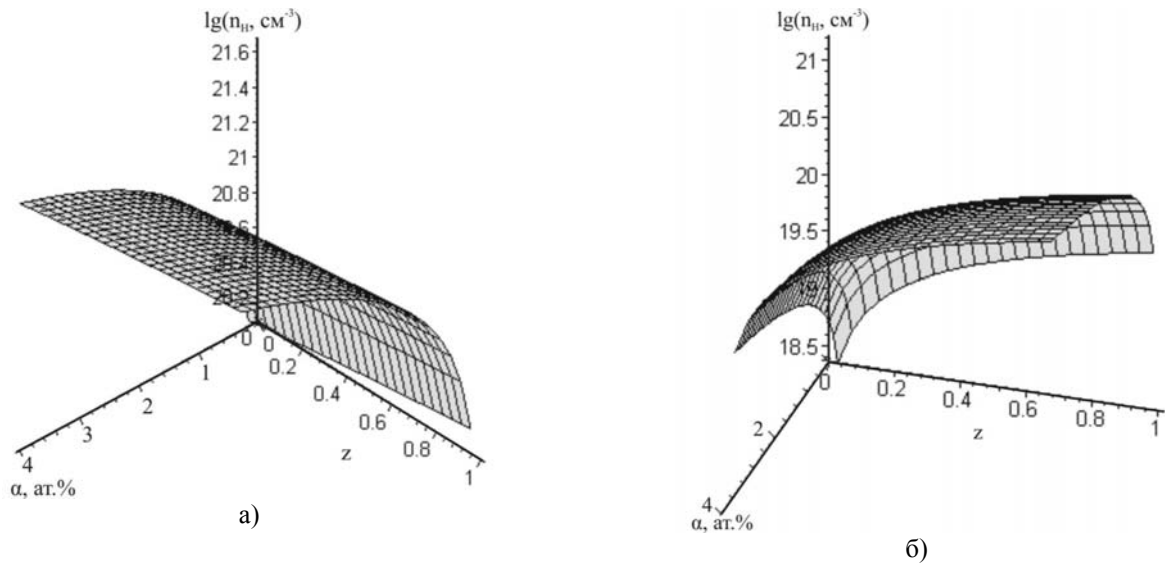
Зауважимо, що збільшення величини йонізованих атомів  $\text{Sm}^{3+}$  ( $z$ ) у кристалічній структурі SmS веде, що є природно, до зростання концентрації електронів (рис. 3). Особливим при цьому є те, що для випадку реалізації дефектної підсистеми із нейтральними вакансіями Сульфур  $V_{\text{S}}^{\times}$  (модель AII) величина холлівської концентрації  $n_{\text{H}}$  на порядок менша (рис. 2, б), ніж при наявності позитивно заряджених

вакансій  $V_{\text{S}}^{\bullet\bullet}$  (рис. 2, а), які є донорами. Це також зображено і на просторових діаграмах для холлівської концентрації (рис. 3).

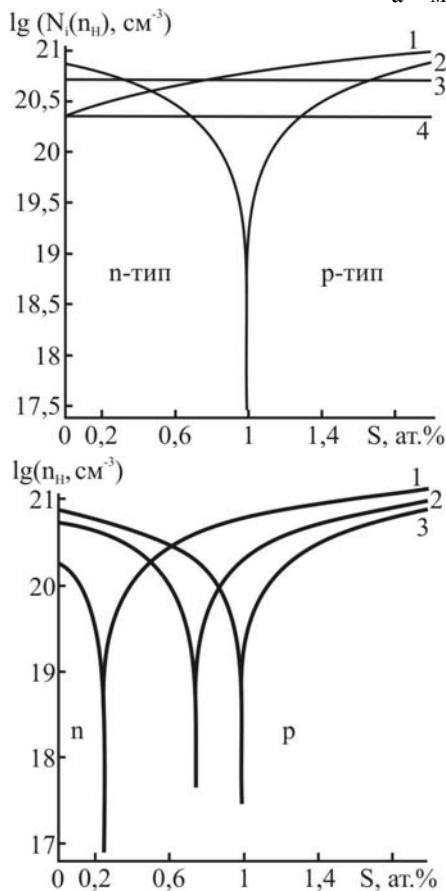
Що стосується механізмів самолегування електронного самарій сульфїду сіркою  $n\text{-SmS:S}$ , то при його реалізації за рахунок зростання концентрації двозарядних акцепторних центрів, пов'язаних із утворенням вакансій Самарію  $V_{\text{Sm}}^{\prime\prime}$  (рис. 5 – крива 1) має місце початкове зменшення концентрації електронів, конверсія типу провідності із  $n$ - на  $p$ -тип та зростання концентрації дірок (рис. 5 – крива 2) при збільшенні концентрації сірки. При цьому збільшення початкового відхилення від стехіометрії в бік самарію у базовій матриці сполуки  $n\text{-SmS}$  веде до зміщення кривої термодинамічного  $n$ - $p$ -переходу в область більших значень концентрації сірки (рис. 6, 7).

Проведені розрахунки залежностей холлівської концентрації носіїв струму від величини відхилення, від стехіометричного складу та диспропорціонування зарядового стану Самарію (рис. 2–7) у SmS добре співпадають із результатами експерименту (рис. 1) за

умови утворення нейтральних вакансій Сульфуру  $V_S^\times$  (модель АІІ) та наявності деякої частки ( $z \approx 0,3$ ) трьохкратного йонізованих атомів Самарію  $Sm^{3+}$ .

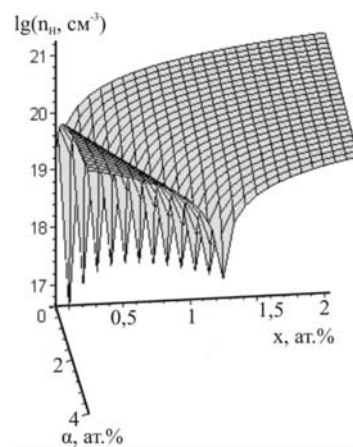


**Рис. 4.** Просторові діаграми залежності холлівської концентрації ( $n_H$ ) SmS від величини початкового відхилення від стехіометрії на бік Sm ( $\alpha$ ) та величини диспропорціонування зарядового стану Самарію ( $z$ ): а – модель АІ; б – модель АІІ.



**Рис. 6.** Залежність холлівської концентрації носіїв ( $n_H$ ) від вмісту S для різних значень величини початкового відхилення від стехіометрії на бік Sm ( $\alpha$ ) (1 – 1 ат.%; 2 – 3 ат.%; 3 – 4 ат.%).  $z = 0,5$ ;  $\sigma = 0,3$ . Механізм ВІІ.

**Рис. 5.** Залежність концентрації точкових дефектів N ( $[V_{Sm}^{//}] - 1$ ,  $[Sm_{Sm}^{\bullet}] - 2$ ,  $[Sm_{Sm}^{***}] - 4$ ) та холлівської концентрації ( $n_H - 2$ ) n-SmS:S від вмісту легуючої домішки (S):  $z = 0,5$ ;  $\sigma = 0,3$ . Механізм ВІІ.



**Рис. 7.** Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв ( $n_H$ ) від величини початкового відхилення від стехіометрії на бік Sm ( $\alpha$ ) та вмісту S ( $x$ ). Механізм ВІІ.

## Висновки

1. Проаналізовано залежності фізико-хімічних властивостей самарій сульфіду в межах області гомогенності.

2. Вперше запропоновано кристалоквазіхімічні моделі дефектної підсистеми і кристалохімічної формули для нестехіометричного SmS.

3. Представлено розрахунки залежностей концентрації точкових дефектів та холлівської концентрації носіїв для SmS від вмісту надстехіометричних Sm та величини диспропорціонування зарядового стану Самарію.

4. Проведено кристалохімічний аналіз процесів самолегування SmS сіркою.

5. Показано, що експериментальні результати погоджуються із розрахунком за умови утворення нейтральних вакансій Сульфору ( $V_S^x$ ) та трьохзарядних йонів Самарію ( $Sm^{3+}$ ) у структурі SmS при надлишку Sm.

*Робота виконується в рамках кафедрального проекту (реєстраційний номер 0107U006768) та МОН України (державний реєстраційний номер 0109U007537).*

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Шевчук М.О.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Туровська Л.В.** – студент фізико-технічного факультету;

**Межильовська Л.Й.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*. Наука, Л. 304 с. (1973).
- [2] В.М. Сергеева, Е.В. Гончарова, Н.Ф. Карпенко, М.А. Дёмина, И.А. Смирнов, А.Н. Андрушин, Ю.К. Мисюрёв. Исследование области гомогенности SmS // *Неорганические материалы*, **10** (8), сс. 2114–2117 (1972).
- [3] V.P. Zhuze, E.V. Gonharova, N.F. Kartenko, T.I. Komarova, L.S. Parfenieva, V.M. Sergeeva, I.A. Smirnov // *Phys.stat.sol.* (1973).
- [4] В.П. Жузе, О.А. Галинова, В.М. Сергеева, Н.М. Рудник // *Физика твердого тела*, **13** (5), сс. 811–815 (1971).
- [5] С.М. Блохин, Э.Е. Вайнштейн // *Физика твердого тела*, **7** (2), сс. 558–561 (1965).
- [6] С.А. Семилетов. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // *Кристаллография*, **21** (4), сс. 752–758 (1976).
- [7] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **32** (2), сс. 1913–1917 (1992).

D.M. Freik, M.O. Shevchuk, L.V. Turovska, L.Yo. Mezhylovska

## Crystal-Chemical Models of Nonstoichiometric Samarium Sulfide Defective Subsystem

*Physicochemical Institute  
Department of Physics and Chemistry of Solid State  
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

Crystal-quasichemical formulas for description of samarium sulfide defective subsystem with superstoichiometrical Samarium and self-alloying by sulphur of n-SmS:S are first offered. It is demonstrated that presence of neutral vacancies of Sulfur and disproportionation of the charge state of Samarium in the structure of SmS is well explained by experiments.