

На правах рукописи



АЗАРАПИН Никита Олегович

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ BaRECuS_3
(RE – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ)**

1.4.1 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Тюменский государственный университет».

Научный руководитель: **Андреев Олег Валерьевич,**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Маскаева Лариса Николаевна,**
доктор химических наук, профессор,
кафедра физической и коллоидной химии,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Ан Владимир Вилорьевич,
доктор химических наук, профессор,
научно-образовательный центр Н. М. Кижнера,
ФГАОУ ВО «Томский политехнический
университет», г. Томск

Ведущая организация: **ФГБУН «Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского
отделения Российской академии наук»
(ИНХ СО РАН), г. Новосибирск**

Защита состоится «__» октября 2022 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета 24.1.149.01 (Д 004.004.01) на базе ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии наук по адресу: 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН и на сайте ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН: https://www.ihim.uran.ru/netcat_files/579/544/Disertatsiya_Azarapin.pdf

Автореферат разослан «__» августа 2021 года.

*Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук*

Т.В. Дьячкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы

Сульфиды на основе РЗЭ используются в различных отраслях индустрии в целом уже более 50 лет. Они нашли широкое применение при изготовлении специфичных огнеупоров, ИК-прозрачных стекол, магнитных и термоэлектрических материалов, а также активно используются как гетерогенные катализаторы (гидрообессеривания, разложения метанола) и как полупроводники в электронике. В настоящее время сульфидные материалы на основе РЗЭ являются ключевым компонентом современных оптических и электронных технологий. В последние годы сложные Cu^{+1} -содержащие сульфиды и селениды рассматриваются как перспективные тонкопленочные поглотители в структурах солнечных элементов, что вызывает повышенный интерес к свойствам халькогенидов на основе одновалентной меди и инициирует поиск новых материалов. Сочетание сульфидов РЗЭ с соединениями меди (I) позволило получить материалы, используемые в лазерах, стеклах с различными диапазонами поглощения и в наноплёнках для разнообразных датчиков [1 - 4].

Объектом исследования в диссертационной работе были выбраны перспективные для практического использования, но малоизученные соединения типа BaRECuS_3 . Для этих фаз прежде всего необходима разработка способов их получения в виде чистого однофазного продукта, что предполагает комплексное изучения условий и механизмов их синтеза. Кроме того, для соединений BaRECuS_3 необходимо установление кристаллической и электронной структуры, определение их термической устойчивости, температур и теплот плавления, расчет ширины запрещенной зоны.

Все вышеперечисленное обуславливает актуальность настоящей работы, выполненной на кафедре неорганической и физической химии Тюменского государственного университета. Работа выполнена в рамках тематики гранта РФФИ № 19-42-02003 «Сложные Cu-содержащие полупроводники и слоистые структуры для техно-

логичных, экологических и высоко эффективных ультратонких солнечных элементов».

Цели и задачи работы

Цель настоящей работы – получение и характеристика соединений BaRECuS_3 (RE – редкоземельный элемент).

Поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка методов и условий синтеза соединений BaRECuS_3 (RE – редкоземельный элемент).
2. Установление кристаллохимических свойств полученных соединений. Анализ закономерностей изменений структурных характеристик изоформульных соединений.
3. Определение термохимических, спектральных и оптических свойств соединений.

Научная новизна

1. Определены условия синтеза порошков соединений BaRECuS_3 путем сульфидирования оксидной шихты, полученной термолизом совместно сокристаллизованных нитратов металлов, либо путем сульфидирования сульфатной смеси. Разработаны способы получения соединений BaRECuS_3 ампульным методом.
2. Впервые синтезированы соединения BaRECuS_3 (RE = Eu, Tb, Ho, Tm, Yb). Установлены кристаллохимические параметры для BaRECuS_3 . Определен новый структурный тип ($\beta\text{-BaLaCuSe}_3$) для BaPrCuS_3 . Рассмотрена зависимость объема элементарной ячейки от ионного радиуса РЗЭ для всего ряда BaRECuS_3 .
3. Построена структурная карта соединений на основе уже известных структур семейства 1113 в пределах диморфизма пр.гр. Pnma и Cmcm .
4. Впервые определены значения ширины запрещенной зоны для порошков соединений BaRECuS_3 (RE = редкоземельный элемент).
5. Изучены особенности колебаний в ИК и КР спектрах для соединений BaRECuS_3 , которые проявляются в преимущественном колебании тетраэдров CuS_4 и колебании общих слоев $[\text{RECuS}_4]^{-2}$.
6. На основе данных колебательной спектроскопии построены колебательные модели для каждого структурного типа в ряду BaRECuS_3 .

7. Из первопринципных расчетов построены электронные структуры для соединений BaLaCuS_3 и BaScCuS_3 .

8. Впервые методом синхронного термического анализа определены температуры и энтальпии плавления BaRECuS_3 . Соединение BaLaCuS_3 плавится конгруэнтно; BaEuCuS_3 разрушается по твердофазной реакции при 1414 °С. Остальные соединения в ряду BaRECuS_3 плавятся инконгруэнтно с частичной диссоциацией.

9. Установлен механизм и кинетика окисления соединения BaLaCuS_3 в атмосфере воздуха. Соединение стабильно до 280 °С при скорости нагрева 1 °С/мин. Окисление при нагревании до 1200°С протекает многостадийно с образованием фаз: BaSO_4 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, CuO , La_2CuO_4 .

Теоретическая и практическая значимость

Разработаны методы синтеза для получения целевых фаз соединений BaRECuS_3 за 5-6 часов.

Впервые установлены кристаллографические параметры соединений BaRECuS_3 ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$). Кристаллографические данные BaRECuS_3 ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) представлены в картотеку Кембриджского кристаллографического центра (CCDC).

Изучены оптические свойства и значения ширины запрещенной зоны, что позволяет оценить перспективы применения соединений ряда BaRECuS_3 (RE – редкоземельный элемент) в солнечной энергетике и как полупроводниковых материалов с заданными свойствами.

Определены допустимые температурные интервалы эксплуатации материалов на основе BaRECuS_3 в технических устройствах.

Методология и методы исследования

Методология исследования сульфидных соединений основывалась на известных теориях и проверенных экспериментальных работах по определению кристаллохимических характеристик, энергии запрещенной зоны, температур и теплот фазовых переходов, энергий активации химических реакций. Разработка методов синтеза соединений проводилась в соответствии с известными из литературы методами получения сложных сульфидных соединений. Для исследования физико-химических свойств полученных образцов были

использованы классические физико-химические и физические методы анализа: синхронный термический анализ (СТА), рентгеноструктурный анализ (РСА), инфракрасная спектроскопия (ИК), ультрафиолетовая спектроскопия (УФ), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), а также моделирование функциональной плотности и моделей колебательных структур.

Достоверность результатов

Высокая степень достоверности результатов обеспечивается применением физико-химических методов анализа с использованием современного, поверенного оборудования, согласованностью результатов в параллельных опытах. Теоретические расчеты основаны на подтвержденных теориях. Научные положения и выводы подтверждаются теоретическими и экспериментальными данными, полученными в ходе работы.

Положения, выносимые на защиту

1. Методы синтеза соединений BaRECuS_3 (RE=редкоземельный элемент).
2. Установленные кристаллические структуры и кристаллохимические параметры вновь полученных соединений BaRECuS_3 (RE=Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu). Уточненные и рассчитанные кристаллографические параметры для соединений BaRECuS_3 (RE=Sc, Y, La, Pr, Sm, Gd, Er).
3. Оптические свойства соединений, определение и расчет ширины запрещенной зоны. Уточненные и установленные температуры, теплоты и характер плавления соединений.
4. Кинетика и механизм окисления BaLaCuS_3 . Расчёт энергий активаций стадий окисления BaLaCuS_3 .

Апробация работы

По материалам диссертации опубликовано девять работ, в том числе четыре статьи в журналах, входящих в утвержденный ВАК РФ перечень научных изданий для защиты по данной специальности, пять тезисов докладов. Результаты исследований были представлены на всероссийских VII и VIII научных конференциях «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» г. Воронеж, 2018г.; На 16-й Международной научной

конференции-школы «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики. Физические свойства и применение» г. Новосибирск, 2020г; на международной конференции «Melts» г. Екатеринбург, 2021г;

Личный вклад автора

Результаты, представленные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Обсуждение полученных результатов и написание статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения с выводами, списка цитируемой литературы и приложения. Общий объем диссертации 144 страниц, включая 54 рисунка и 15 таблиц. В списке цитируемой литературы 181 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность темы, сформулирована цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и значимость работы.

В первой главе представлены результаты анализа научной литературы, близкой к тематике исследования: приведены общие сведения о соединениях типа $ABCX_3$, в том числе особенности кристаллической структуры, методы синтеза и данные по некоторым свойствам. В частности, приведена информация об известных соединениях типа $ARECuQ_3$ ($A=Sr, Eu, Pb, Ba$; $Q = S, Se, Te$) и характеристики ряда соединений $BaRECuS_3$. Рассмотрены закономерности фазовых равновесий и фазообразований в бинарных системах $Ba - S$, $Cu - S$ и $RE - S$. Приведена информация о фазовых равновесиях в квазитройных системах $AS-RE_2S_3-Cu_2S$ ($A = Sc, Ba, Eu, Pb$). Представлена основная информация о применении сложных халькогенидных соединений. Глава завершается постановкой задачи исследования.

Во второй главе рассмотрены методы синтеза исходных сульфидов, физико-химические методы анализа и методы расчёта теоретических данных с анализом их основных достоинств и недостатков.

Синтез поликристаллических образцов BaRECuS_3 проведен с использованием нескольких препаративных методов – стандартного твердофазного синтеза в вакуумированных ампулах, сплавления простых и сложных сульфидов в инертной атмосфере, сульфидирования оксидной или солевой смеси в потоках сульфидирующих агентов, а также сольвотермального синтеза. В случае применения метода сплавления, дополнительно проводился отжиг образцов в инертной атмосфере при различных температурах.

Определение фазового состава образцов и исследование кристаллической структуры проведен методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-7 (Буревестник, Россия) и D8 ADVANCE (Bruker, Германия). Для фазового анализа съемка осуществлялась в диапазоне углов $2\Theta = 10 - 90^\circ$, для изучения кристаллической структуры – в диапазоне $2\Theta = 5 - 150^\circ$. Для установления фазового состава образцов использовано ПО Match! 3 crystal impact с картотеками PDF-2 и COD. Для изучения кристаллической структуры полученные дифрактограммы обрабатывались методом Ритвельда с помощью ПО PowderCell 3.3 и TOPAS 4.2.

Исследование температур и теплот плавления соединений проведено методом синхронного термического анализа с использованием прибора STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия) в потоке гелия. Для установления механизма окисления BaLaCuS_3 использован синхронный термический анализатор STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH, Германия); измерения проведено в потоке O_2/Ar . Результаты экспериментов ДСК/ТГ обработаны с помощью пакета программ Proteus-6. Кинетические параметры стадий окисления рассчитаны по данным ДСК, полученным при различных скоростях нагревания: 1, 3, 10, 15 и 20 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Кинетические характеристики определены с помощью модели Киссинджера в линеаризованном виде в стандартной программе линейной регрессии.

Для установления структурных особенностей, вычисления ширины запрещенной зоны и расчета функциональной плотности применены спектроскопические методы исследования в ультрафиолетовой-видимой и инфракрасной областях, а также метод комбинационного рассеяния. Спектрометрия в УФ-видимой области проведена с использованием спектрометра UV-2600 Series (Shimadzu, Япония); ИК-спектр поглощения регистрировали с помощью спектрометра с Фурье-преобразованием VERTEX 80v (Bruker, Германия) в спектральном диапазоне от 50 до 600 см^{-1} ; спектры комбинационного рассеяния порошков измерены при комнатной температуре в диапазоне частот от 15 см^{-1} до 320 см^{-1} с помощью спектрометра Trivista 777 (Teledyn, США) с лазером накачки 659.57 нм и Jobin Yvon T64000 (Horiba, Япония) с лазером накачки 514.5 нм.

Вычисления функциональной плотности выполнены с использованием плосковолнового псевдопотенциального метода, реализованного в программном коде CASTEP.

Расчет оптической ширины запрещенной зоны осуществлены с помощью изображений Таука и методом построения графиков зависимости функции Кубелка-Мунка.

Оценка микроструктуры и морфологии проведена с помощью электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе MIRA3 LMU (Tescan, Чехия).

В третьей главе описаны результаты подбора методов и режимов синтеза соединений BaRECuS_3 (RE – PЗЭ).

Ампульный метод синтеза проведён путем отжига различных комбинаций исходных веществ при температуре 900°C в предварительно вакуумированных запаянных кварцевых ампулах в течение 168 часов. В первом варианте взяты исходные сульфиды BaS , $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ и Sm_2S_3 в мольном соотношении 2:1.02:1. В итоге получена фаза BaSmCuS_3 с примесями металлической меди и BaSmS_4 . Во втором варианте использовались BaS , Sm_2S_3 , металлическая медь и элементарная сера в мольном соотношении 2:1:2:2, что позволило поучить соединение BaSmCuS_3 без примесей (Рис. 1).

В третьем варианте было получено чистое соединение BaNdCuS_3 ; для этого использовались сульфиды NdCuS_2 и BaS в мольном соотношении 1:1 (Рис. 1).

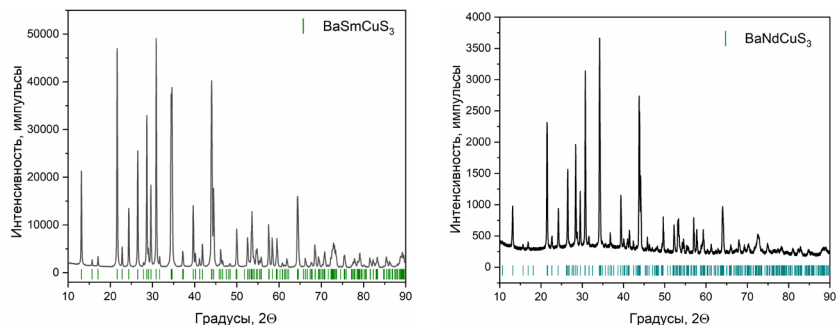


Рис. 1. Дифрактограммы образцов после ампульного синтеза

Метод синтеза через плавление исходных навесок сульфидов BaS , $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ и Sm_2S_3 осуществлен в графитовом тигле в потоке инертного газа (Ar). Нагрев проведен при температурах $\sim 1500^\circ\text{C}$ и $\sim 2000^\circ\text{C}$. В случае 1500°C получен литой образец чистого BaSmCuS_3 , при $\sim 2000^\circ\text{C}$ получен литой образец BaSmCuS_3 с аморфной составляющей и CuSmS_2 .

Метод синтеза путем сульфирования оксидной шихты проводился при разных температурных режимах. Сульфидирующими агентами являлись сероуглерод (CS_2), сероводород (H_2S) и газы разложения роданида аммония (NH_4SCN). CS_2 и H_2S показали себя неэффективными сульфидирующими агентами: после сульфидирования H_2S остается сложный сульфид BaCu_2S_2 , сульфат бария BaSO_4 и оксисульфид РЗЭ $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Y}$) для H_2S и BaCu_2S_2 , BaLn_2S_4 , $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Y}$) для CS_2 . Синтезы велись при температурах 900°C и 1200°C в течении 6-7 часов. Продуктами разложения роданида аммония при температуре 300°C в потоке аргона является смесь H_2S , CS_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и NH_3 . Синтезы для BaLaCuS_3 , BaSmCuS_3 и BaLuCuS_3 проведены при температурах 600°C , 900°C и 1200°C ,

соответственно, в течение 5 – 8 часов. Синтезы других соединений велись при температуре 1000 °С в течение 6 часов. Установлено, что с уменьшением ионного радиуса РЗЭ выход целевого продукта уменьшается. Для BaLaCuS₃ сульфидирование полностью проходит за 6 часов при 600 °С, для BaSmCuS₃ – за 7 часов при 900 °С, для BaLuCuS₃ – за 8 часов при 1200 °С, но с частичным разрушением целевого соединения на сложные и исходные сульфиды состава BaLuCuS₃, BaS, LuCuS₂.

Шихта для сульфидирования готовилась по следующей методике: прекурсоры смешены в заданном составе и растворены в избытке азотной кислоты, далее упарены при температуре 300 °С и перенесены в кварцевый стакан, после чего отождены в атмосфере воздуха при 900 °С в течение 2 часов. После этого оксидная шихта измельчалась и сульфидировалась по стандартной методике. Установлены фазовые составы оксидных смесей для ряда РЗЭ; при уменьшении радиуса иона РЗЭ уменьшается его концентрация в сложном оксидном составе, где он связан с катионами Ba⁺² и Cu⁺¹, и увеличивается концентрация фазы RE₂O₃ (Табл. 1).

Таблица 1. Фазовый состав оксидной шихты в соответствии с редкоземельным элементом.

Ион	Y	La	Sm	Dy	Ho	Tm
Фазовый состав	Ba ₃ YCu ₂ O _{6,5}	La ₂ CuO ₄	BaCu ₂ O ₂	Ba ₂ DyCu _{3-x} O ₇	BaCuO ₂	Tm ₂ O ₃
	BaY ₂ O ₄	La ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	BaDy ₂ Cu _x O ₅	BaCuHo ₂ O ₅	Ba ₂ Cu ₃ O ₅
	Y ₂ O ₃	Ba ₂ Cu ₃ O ₅	BaSm ₂ CuO ₅	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Ba ₃ Cu ₃ TmO _{0,5}
	Ba ₂ Cu ₂ O ₅					

Сделаны выводы о наличии связи между содержанием в исходной шихте индивидуального оксида РЗЭ и выходом продукта при сульфидировании. Сопоставлены условия получения сульфидов RE₂S₃ по литературным источникам с условиями получения BaRECuS₃.

Сульфидирование сульфатной смеси проводилось аналогично сульфидированию оксидной шихты. Данный метод пропускает этап

разложения до оксидов, и после растворения исходных компонентов в серной кислоте можно приступать к сульфидированию смеси сульфатов, предварительно отогнав избыток серной кислоты. Метод сульфидирования сульфатной шихты позволяет получить чистые фазы менее чем за 4 часа синтеза, что делает его самым быстрым способом получения сложных сульфидов заданного состава. Но при достижении 100% выхода искомого сложного сульфида существует опасность его разрушения при дальнейшем сульфидировании, поэтому очень важно вовремя остановить процесс. Расчёт необходимого времени синтеза веществ становится затруднительным для РЗЭ иттриевой подгруппы и неэффективным для соединений на основе лютеция и скандия; в то же время, удалось добиться стабильных результатов при синтезе сложных сульфидов для элементов цериевой группы.

Получение BaEuCuS_3 осложнено устойчивостью соединений Eu^{+2} . При использовании способа получения методом оксидной шихты образуется смесь сложных сульфидов Eu_2CuS_3 , BaEuS_2 и BaCu_2S_2 . Дополнительное исследование устойчивости Eu^{+2} в сульфидной форме показало, что при попытке окислить и перевести Eu^{+2} в Eu^{+3} образуется устойчивый окисульфат европия $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Соединение BaEuCuS_3 получено в чистом виде ампульным способом синтеза из BaS , EuS , Cu и S .

В четвертой главе исследована кристаллическая структура соединений BaRECuS_3 ($\text{RE} - \text{РЗЭ}$), выполнен анализ структурных типов соединений и установлена закономерность морфотропных переходов.

Уточнение и определение параметров элементарной ячейки проведены на порошковых образцах, полученных методами сульфидирования оксидной шихты или сульфатной смеси. В общей сложности произведен структурный анализ 16 образцов, из которых пять были впервые синтезированы нами в ходе выполнения данной работы (Табл. 2). Структурные характеристики пяти образцов приняты в Кембриджский центр структурных данных (CCDC), еще четыре новые структуры описаны и в дальнейшем будут освящены в науч-

ных статьях. Соединения типа BaRECuS₃ существуют в трех структурных типах: BaLaCuS₃ пр. гр. Pnma, β-BaLaCuSe₃ с пр. гр. Pnma и KCuZrS₃ с пр. гр. Cmcm.

В СТ BaLaCuS₃ из всего ряда кристаллизуется только BaLaCuS₃. Полиэдрическое строение этого соединения представлено одношапочными призмами (КЧ 7) BaS₇ и одношапочными октаэдрами (КЧ 7) LaS₇, имеющими общие четырехугольные основания, и тетраэдрами CuS₄. Средняя длина связи Ba-S равна 3.181 Å, La-S 2.962 Å. Полиэдрическое строение представлено цепочками полиэдров CuS₄, BaS₇ и LaS₇ из-за достаточно большого ионного радиуса лантана. По этой причине кристаллическая структура BaLaCuS₃ имеет менее выраженное слоистое строение по сравнению с другими структурными типами этого класса соединений. Более того, из-за сходства полиэдров BaS₇ и LaS₇ структура э.я. также похожа на тетрагональную сингонию, о чем говорят достаточно близкие значения параметров *a* и *c*. Возможно, при замене части ионов Ba⁺² на двухвалентные ионы меньшего радиуса (Sr, Eu, Pb), можно добиться тетрагональной сингонии.

Таблица 2. Структурные параметры соединений BaRECuS₃.

Соединение	СТ	пр.гр	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> _к , Å ³
BaScCuS ₃	KCuZrS ₃	Cmcm	3.897(3)	13.345(5)	9.775(6)	508.353(4)
BaYCuS ₃	KCuZrS ₃	Cmcm	4.052(3)	13.483(5)	10.234(6)	559.115(1)
BaLaCuS ₃	BaLaCu ₃ S ₃	Pnma	11.356(9)	4.266(1)	11.789(4)	571.114(5)
BaCeCuS ₃	βBaLaCuSe ₃	Pnma	10.675(5)	4.1266(2)	13.367(7)	588.844(1)
BaPrCuS ₃	βBaLaCuSe ₃	Pnma	10.56074(6)	4.11305(2)	13.42845(7)	583.289(5)
BaNdCuS ₃	βBaLaCuSe ₃	Pnma	10.4697(2)	4.0951(5)	13.4364(2)	576.078(3)
BaSmCuS ₃	KCuZrS ₃	Cmcm	4.07269(4)	13.4499(1)	10.30704(1)	568.060(1)
BaEuCuS ₃	KCuZrS ₃	Cmcm	4.05426(1)	13.43829(7)	10.31708(3)	562.098(6)
BaGdCuS ₃	KCuZrS ₃	Cmcm	4.0388(4)	13.445(5)	10.2959(5)	559.085(3)
BaTbCuS ₃	KCuZrS ₃	Cmcm	4.03447(5)	13.44383(2)	10.23564(1)	555.168(1)
BaDyCuS ₃	KCuZrS ₃	Cmcm	4.0215(3)	13.4455(1)	10.19622(8)	551.319(7)
BaHoCuS ₃	KCuZrS ₃	Cmcm	4.01228(3)	13.4364(1)	10.16414(8)	547.955(8)
BaErCuS ₃	KCuZrS ₃	Cmcm	3.999(9)	13.4234(3)	10.1210(7)	543.297(1)
BaTmCuS ₃	KCuZrS ₃	Cmcm	3.990(2)	13.428(5)	10.098(2)	541.198(3)
BaYbCuS ₃	KCuZrS ₃	Cmcm	3.98469(2)	13.4209(7)	10.06351(5)	538.178(5)
BaLuCuS ₃	KCuZrS ₃	Cmcm	3.981(8)	13.398(2)	10.058(6)	536.468(1)

Правильность выбора пространственной группы, помимо рентгеноструктурного анализа, подтверждалась ИК и КР – спектроскопическими методами (Рис. 2). Данные методы наглядно показывают различие между пространственными группами. В ИК-спектрах присутствуют пики $\sim 250\text{ см}^{-1}$ и $\sim 300\text{ см}^{-1}$ для группы Cmcm , в то время как для Pnma группы они отсутствуют. Таким же методом подтвержден новый структурный тип для BaPrCuS_3 и определен структурный тип для BaSmCuS_3 .

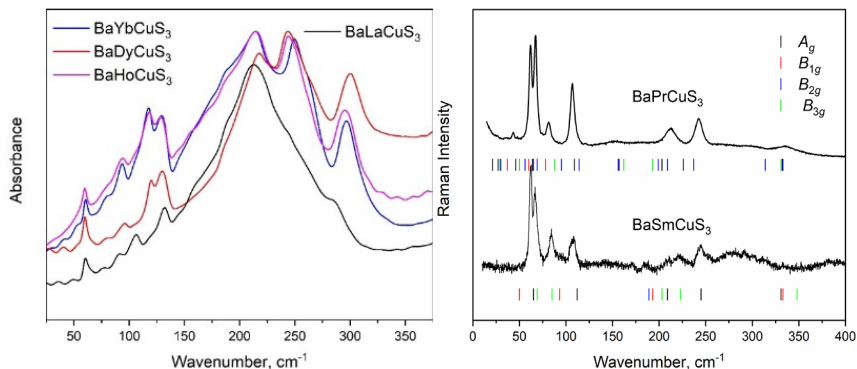


Рис. 2. ИК (слева) и КР (справа) изображение порошковых образцов BaRECuS_3 (RE – Pr, Sm, Dy, Ho, Yb)

Для выявления закономерности морфотропных переходов соединений типа ABCX_3 ($A = \text{Sr, Ba, Eu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$; $B = \text{PЗЭ}$; $C = \text{Cu, Ag}$; $X = \text{S, Se}$) был найден коэффициент допуска t ($\text{IR}(A)$, $\text{IR}(B)$, $\text{IR}(C)$), который отвечает за изменение пространственной группы. Но закономерность изначально была непонятна. Для решения этой проблемы в пакете Python 3.6 была построена модель глубокого обучения. Предложен безразмерный коэффициент допуска $t = \text{IR}(A)\text{IR}(C)/\text{IR}(B)^2$. Критическое значение $t = 0.908$ определяет границу между пространственными группами Cmcm и Pnma , как показано на рисунке 3.

В пятой главе представлен ряд характеристик соединений типа BaRECuS_3 : колебательная структура, электронная структура, оптические и термохимические свойства.

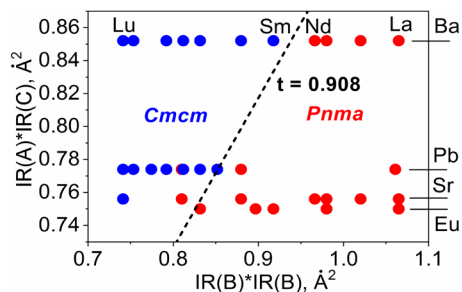


Рис. 3. Типы структур для известных соединений ABX_3 ($A = \text{Sr, Ba, Eu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$; $B = \text{PЗЭ}$; $C = \text{Cu, Ag}$; $X = \text{S, Se}$)

Колебательные структуры рассчитаны на основе данных ИК и КР спектроскопии для всех трех структурных типов (Рис. 2 и 4).

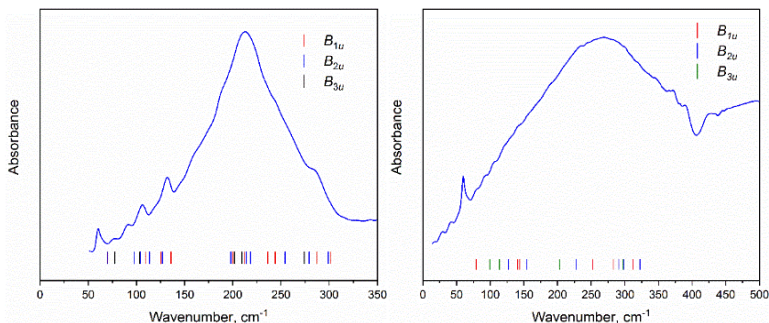


Рис. 4. ИК (слева) и КР (справа) спектры BaLaCuS_3

Колебательное представление BaLaCuS_3 в центре зоны Бриллюэна выражается суммой колебаний: $\Gamma_{\text{вибр}} = 12A_g + 6A_u + 6B_{1g} + 12B_{1u} + 12B_{2g} + 6B_{2u} + 6B_{3g} + 12B_{3u}$, где вклад колебания инфракрасных мод $\Gamma_{\text{Инфр}} = 11B_{1u} + 5B_{2u} + 11B_{3u}$ (акустические моды не были включены) и вклад мод Рамановского колебания $\Gamma_{\text{Раман}} = 12A_g + 6B_{1g} + 12B_{2g} + 6B_{3g}$, отдельно учитываются акустические моды $\Gamma_{\text{Акуст}} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$. Параметры A_u отсутствуют. Основные колебания относятся к тетраэдрам CuS_4 . Самая низкочастотная полоса комбинационного рассеяния относится к колебаниям слоев (Рис. 5).

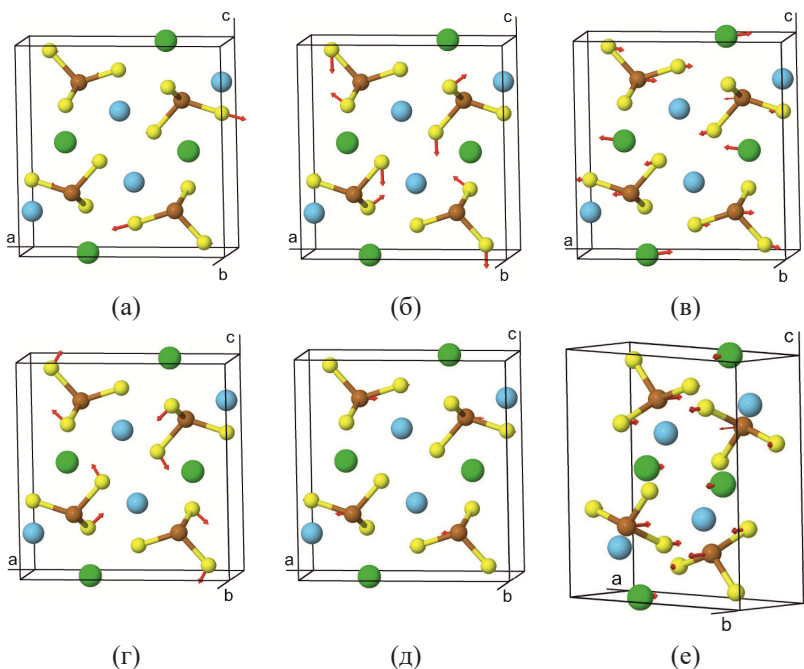


Рис. 5 Расчетные атомные колебания в структуре BaLaCuS₃:
 (а) B_{1u} – 301.34 cm⁻¹, (б) B_{1u} – 287.28 cm⁻¹, (в) B_{1u} – 70.49 cm⁻¹,
 (г) A_{1g} – 191.35 cm⁻¹, (д) A_{1g} – 96.13 cm⁻¹, (е) B_{3g} – 60.80 cm⁻¹.

Различие колебаний в СТ BaLaCuSe₃ и СТ KZrCuS₃ было рассмотрено для соединений BaPrCuS₃ и BaSmCuS₃, соответственно. Для BaPrCuS₃, принадлежащего пространственной группе Pnma, механическое представление в центре зоны Бриллюэна (ЗБ) можно записать как $\Gamma_{\text{vibr}} = 12A_g + 6A_u + 6B_{1g} + 12B_{1u} + 12B_{2g} + 6B_{2u} + 6B_{3g} + 12B_{3u}$, где вклад мод КР колебаний $\Gamma_{\text{Raman}} = 12A_g + 6B_{1g} + 12B_{2g} + 6B_{3g}$. Минимальные колебания, в точке Γ для ЗБ BaSmCuS₃, представлены суммой: $\Gamma_{\text{vibr}} = 5A_g + 2A_u + 4B_{1g} + 7B_{1u} + B_{2g} + 7B_{2u} + 5B_{3g} + 5B_{3u}$, вклад КР мод $\Gamma_{\text{Raman}} = 5A_g + 4B_{1g} + B_{2g} + 5B_{3g}$. Разница между длинами связей Cu – S1 (Cu – S3) в BaPrCuS₃ и Cu – S1 в BaSmCuS₃ равна 0.04 Å; между длинами связей Cu – S2 в BaPrCuS₃ и Cu – S2 в BaSmCuS₃ она равна 0.007 Å. Таким образом, положения спектральных полос, относя-

щихся к колебательным модам тетраэдров CuS_4 , не должны существенно различаться, но их количество не должно быть одинаковым (Рис. 6). Согласно моделированию динамики решетки, колебания с низкими волновыми числами ($20\text{--}115\text{ см}^{-1}$) связаны с колебаниями слоев. Все основные колебания также связаны с полиэдрами CuS_4 .

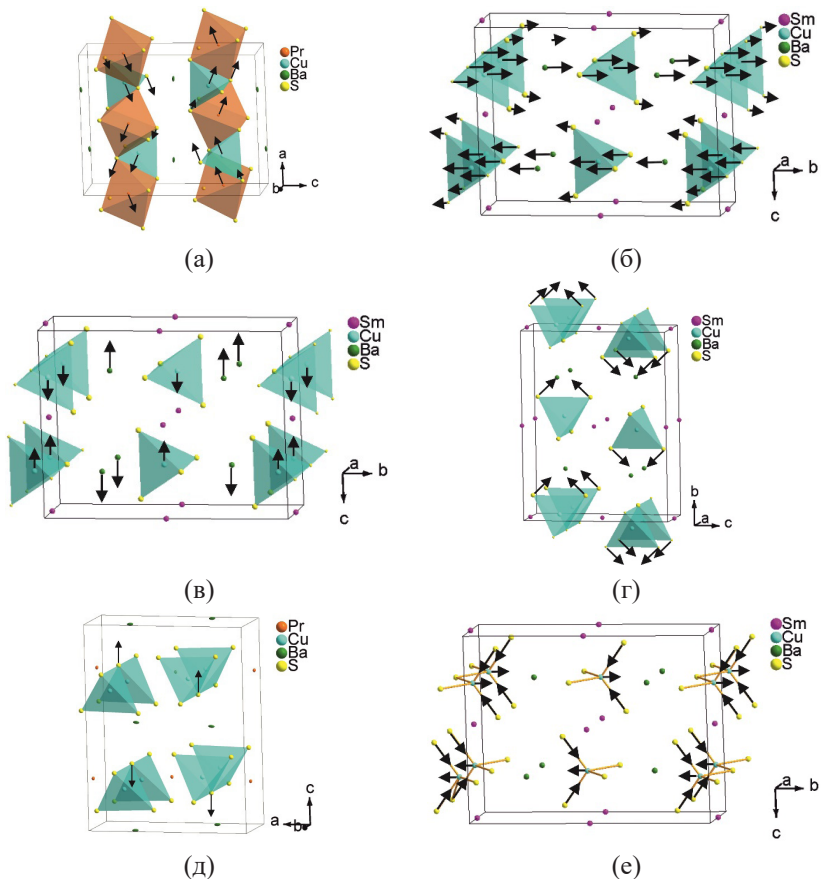


Рисунок 6. Расчетные колебания атомов в структурах BaPrCuS_3 (а, д) и BaSmCuS_3 (б, в, г, е): (а) A_g 20.6 см^{-1} , (б) и (в) A_g 64.6 см^{-1} , B_{3g} 68.6 см^{-1} , (г) A_g 209.2 см^{-1} , (д) A_g 202.5 см^{-1} , (е) A_g 330.6 см^{-1}

Электронная структура была рассчитана только для соединений с ионами La и Sc, так как учет вклада f -электронов на данный момент не до конца ясен и содержит в себе большую расчетную ошибку при установлении электронной структуры методами расчета функциональной плотности (Рис. 7). Оба соединения являются прямыми полупроводниками.

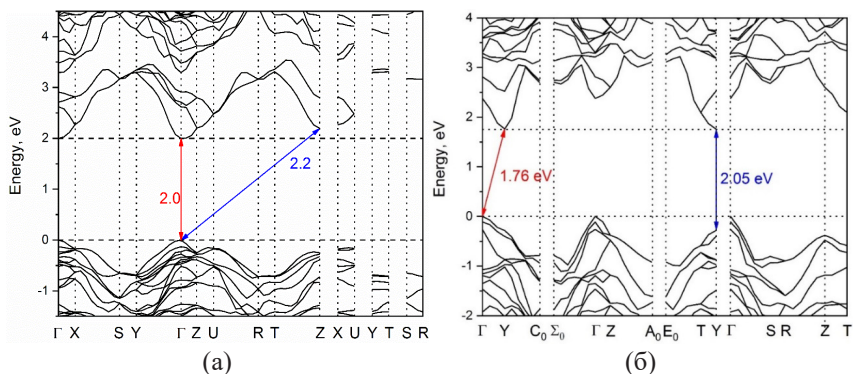


Рисунок 7. Зонная структура BaLaCuS₃ (а) и BaScCuS₃ (б)

Оптические свойства соединений BaRECuS₃, относящиеся к оптической ширине запрещенной зоны, изучены методом УФ-спектроскопии. В то время как значения ширины запрещенной зоны для BaRECuS₃ типичны для многоцелевых сульфидных материалов, содержащих одновалентный ион меди, и составляют значения выше 2эВ, все же выделяются четыре соединения с характеристиками ниже этого значения: BaCeCuS₃, BaEuCuS₃, BaYbCuS₃ и BaLuCuS₃ (Табл. 3).

Таблица 3. Значения запрещенной зоны ряда соединений.

Соединение	Ширина ЗН, эВ	Цвет порошка	Соединение	Ширина ЗН, эВ	Цвет порошка
Sc	2.06	Жёлто-зеленый	Gd	2.49	Зеленый
Y	2.61	Тёмно-зелёный	Tb	2.44	Жёлто-зеленый
La	2.00	Красный	Dy	2.45	Желтый
Ce	1.72	Темно-зеленый	Ho	2.37	Зелёный
Pr	2.08	Зелёный	Er	2.56	Светло-зелёный
Nd	2.15	Зелёный	Tm	2.38	Светло-зелёный
Sm	2.30	Жёлто-зеленый	Yb	1.82	Бардовый
Eu	1.67	Черный	Lu	1.57	Красный

Термические характеристики соединений определены для всего ряда соединений. Характер плавления для BaLaCuS_3 установлен как конгруэнтный, остальные вещества плавятся инконгруэнтно с частичной диссоциацией (Табл. 4).

Таблица 4. Температуры и энтальпии плавления соединений ряда BaRECuS_3

Соединение	Температура плавления, $T_{\text{пл}}$		Энтальпия плавления, $\Delta H_{\text{пл}}$	
	°C	K	Дж/г	кДж/моль
BaScCuS_3	1257.9	1531.1	355.9	121.7
BaYCuS_3	1375.0	1648.2	188.5	72.8
BaLaCuS_3	1258.9	1532.1	63.81	19.8
BaCeCuS_3	1238.2	1511.4	171.4	74.9
BaPrCuS_3	1310.3	1583.5	111.1	48.7
BaNdCuS_3	1318.6	1591.8	152.1	67.1
BaSmCuS_3	1370.0	1643.2	341.6	152.8
BaEuCuS_3^*	1141.2	1414.3	1311.6	588.9
BaGdCuS_3	1403.3	1676.5	199.0	90.4
BaTbCuS_3	1400.7	1673.9	221.9	101.9
BaDyCuS_3	1377.4	1650.6	198.8	91.4
BaHoCuS_3	1364.7	1637.9	281.9	130.2
BaErCuS_3	1432.5	1705.7	201.2	93.4
BaTmCuS_3	1418.9	1692.1	267.9	124.8
BaYbCuS_3	1403.1	1676.3	219.6	103.2
BaLuCuS_3	1389.0	1662.2	140.5	66.3

*- температура и энтальпия разложения

В целом, зависимость изменения температуры плавления для соединений BaRECuS_3 можно рассмотреть отдельно для цериевой и иттриевой подгрупп. Для цериевой подгруппы характерно увеличение температуры плавления от Ce до Gd. При этом, можно отметить увеличение температуры плавления на 70 градусов между BaCeCuS_3 и BaPrCuS_3 и схожая разница, на 50 градусов, наблюдётся

для BaNdCuS_3 и BaSmCuS_3 . Первый разрыв можно объяснить близостью радиусов La и Ce, из-за чего повторяются мотивы для родственных соединений EuLaCuS_3 и EuLaCuS_3 . Последующее уменьшение радиуса лантаноидов дает уже более стабильные позиции для атомов бария. Второй разрыв относится к смене структурного типа. Более симметричные позиции атомов для пр.гр. Scsm дают больший запас по силе удерживания и компенсации тепловых колебаний атомов, в отличие от пр.гр. Pnma . Для иттриевой подгруппы уже можно наблюдать тетрадный эффект, когда температура плавления уменьшается от Gd к Ho, затем резко увеличивается для Er и так же уменьшается к Lu. При этом, La и Sc имеют самые низкие среди этих соединений температуры плавления (Рис. 8).

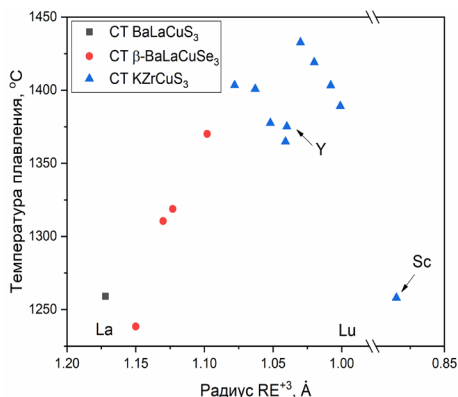


Рисунок 8. Зависимость температур плавления соединений от кристаллического радиуса лантаноида.

Механизм и кинетика окисления BaLaCuS_3 изучались при нагревании до 1200°C в воздушной среде методом СТА при 5 различных скоростях нагрева от 1 до 20 градусов в минуту. BaLaCuS_3 был выбран для таких исследований по причине его конгруэнтного плавления и иной кристаллической структуры в ряду BaRECuS_3 . Соединение претерпевает многостадийный процесс окисления через образование новых фаз (Табл. 5). Изначально BaLaCuS_3 окисляется до сульфата бария с образованием рентгеноаморфных фаз. Дальней-

шее окисление ведет к образованию оксидов меди и оксосульфата лантана с последующим разложением до оксида лантана и образованием фазы La_2CuO_4 . В целом, продукты окисления представляют собой смесь сульфата бария, оксида меди (II) и сложного оксида La_2CuO_4 .

Таблица 5. Окисление BaLaCuS_3 при скорости нагрева 15 градусов в минуту.

Температурный диапазон, °C	Химические процессы
390 - 805	$\text{BaLaCuS}_3 + 2\text{O}_2 = \text{BaSO}_4 + \text{CuLaS}_2$
871	$\text{CuLaS}_2 + 1.5\text{O}_2 = \text{La(O)CuS} + \text{SO}_2$
1013	$6\text{La(O)CuS} + 11\text{O}_2 = 3\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + 2\text{CuO/Cu}_2\text{O} + 3\text{SO}_2$
938 - 1032	$\text{Cu}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2 = 2\text{CuO}$
От 1135	$\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4 = \text{La}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2$
От 1159	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CuO} = \text{La}_2\text{CuO}_4$

ВЫВОДЫ

1. Разработаны ампульные и топохимические методы синтеза соединений BaRECuS_3 . Установлено, что важным условием для получения чистого продукта является использование в качестве исходных веществ элементарной меди или ее стехиометрических соединений. Показано, что при воздействии сульфидирующих газов на оксидные и сульфатные прекурсоры наблюдается уменьшение температурно-временных параметров синтеза.

2. Впервые определена кристаллическая структура соединений BaRECuS_3 (RE – Eu, Tb, Ho, Dy, Tm, Yb, Lu). В ряду соединений BaRECuS_3 установлено существование трех структурных типов: СТ BaLaCuS_3 Pnma (La), СТ $\beta\text{-BaLaCuSe}_3$ Pnma (Ce-Nd), СТ KZrCuS_3 (Sm-Lu, Y, Sc). Зависимость объема элементарной ячейки от ионного радиуса редкоземельного элемента во всем ряду BaRECuS_3 носит линейный характер.

3. Методом глубокого машинного обучения найдена закономерность изменения пр. гр. при соотношениях ионных радиусов катионов для известных соединений $ARECuX_3$ ($A=Eu, Sr, Pb, Ba$; $X = S, Se$). На основе выведенной закономерности построена структурная карта для соединений $ARECuX_3$ ($A=Eu, Sr, Pb, Ba$; $X = S, Se$), на которой разделены поля структурных типов в пределах пр. гр. $Pnma$ и $Cmcm$. Демаркационная линия для $BaRECuS_3$ лежит на гипотетическом соединении $BaPmCuS_3$.

4. Предложены колебательные модели, соответствующие трем структурным типам в ряду $BaRECuS_3$. Основные полосы в колебательных спектрах обусловлены колебаниями тетраэдров $[CuS_4]$ и двумерных слоев $[RECuS_4]^{2-}$.

5. Методом УФ-спектроскопии установлены оптические ширины запрещенной зоны для порошковых образцов $BaRECuS_3$; их значения лежат в диапазоне от 1.6 эВ до 2.6 эВ.

6. Установлено, что в изоформульном ряду $BaRECuS_3$ все соединения, кроме $BaLaCuS_3$, плавятся инконгруэнтно. Температурные и термодинамические характеристики $BaRECuS_3$ определяются влиянием лантанидного сжатия для соединений легких лантанидов и тетрадного эффекта для тяжелых. Установлен механизм окисления $BaLaCuS_3$ в атмосфере воздуха при нагревании до 1200 °С.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ОТРАЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. **Azarapin, N. O.** Synthesis, structure, melting and optical properties of three complex orthorhombic sulfides BaDyCuS_3 , BaHoCuS_3 and BaYbCuS_3 / N.O. Azarapin, V.V. Atuchin, N.G. Maximov, A.S. Aleksandrovsky, M.S. Molokeev, A.S. Oreshonkov, N.P. Shestakov, A.S. Krylov, T.M. Burkhanova, S. Mukherjee, O. V. Andreev // Materials Research Bulletin. – 2021. – Т. 140. – С. 111314.

2. **Azarapin, N. O.** Evolution of Structural, Thermal, Optical, and Vibrational Properties of Sc_2S_3 , ScCuS_2 , and BaScCuS_3 Semiconductors // N.O. Azarapin, A.S. Oreshonkov, I.A. Razumkova, A.S. Aleksandrovsky, N.G. Maximov, I.I. Leonidov, N.P. Shestakov, O.V. Andreev // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – Т. 2021. – С. 3355-3366.

3. Oreshonkov, A. S. Experimental and DFT study of BaLaCuS_3 : Direct band gap semiconductor / A.S. Oreshonkov, **N.O. Azarapin**, N.P. Shestakov, S. V. Adichtchev // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2021. – Т. 148. – С. 109670.

4. **Azarapin N. O.** Synthesis, structural and spectroscopic properties of orthorhombic compounds BaLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$) / N.O. Azarapin, A.S. Aleksandrovsky, V.V. Atuchin, T.A. Gavrilova, A.S. Krylov, M.S. Molokeev, S. Mukherjee, A.S. Oreshonkov, O.V. Andreev // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 832. – С. 153134.

Материалы и тезисы докладов научных конференций:

5. **Azarapin N. O., Mukherjee S., Andreev O.V.** High-temperature decomposition of the quaternary sulfide BaEuCuS_3 // Международная конференция «Melts». – 2021. – С. 60

6. **Azarapin N. O., Atuchin, V.V., et. all** Synthesis, structure and thermal stability of complex orthorhombic sulfide BaDyCuS_3 // Термодинамика и материаловедение (российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures»): тезисы докладов 13-го симпозиума с международным участием Новосибирск: ИНХСОРАН, 2020. С. 229

7. **Азарапин Н.О.**, Бурханова Т.М., Моница Л.Н. Термические характеристики процесса образования соединения BaSmCuS_3 // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018) – 2018. – С. 393-394.

8. Бурханова Т.М., **Азарапин Н.О.**, Соловьёва А.В. Синтез и структура соединения BaSmCuS // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2015). – 2015. – С. 327-329.

9. Митриковская Л.В. **Азарапин Н.О.** и др. Синтез и дифрактометрические данные соединения BaYbCuS_3 // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – 2016. – С. 335-335.

Цитированная литература

1. L.A. Koscielski, J.A. Ibers, The structural chemistry of quaternary chalcogenides of the type $\text{AMM}'\text{Q}_3$ // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2012. – Vol. 638. – №15. – P. 2585-2593.

2. Wu P., Ibers J. A. Quaternary chalcogenides containing a rare earth and an alkali-or alkaline-earth metal // Journal of alloys and compounds. – 1995. – Vol. 229. – № 1. – P. 206-215.

3. A.E. Christuk, P. Wu, J.A. Ibers, New quaternary chalcogenides BaLnMQ_3 (Ln = rare earth; M = Cu, Ag; Q = S, Se. I. Structures and grinding-induced phase transition in BaLaCuQ_3 // J. Solid State Chem. –1994. – № 110. – P. 330-336.

4. P. Wu, A.E. Christuk, J.A. Ibers, New quaternary chalcogenides BaLnMQ_3 (Ln = rare earth or Sc; M = Cu, Ag; Q = S, Se. II. Structures and property variation vs rare-earth element // J. Solid State Chem. –1994. –№ 110. – P. 337-344.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность коллегам за неоценимую помощь в работе над диссертационным исследованием: с.н.с. лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН, к.ф.-м.н. Молокееву М.С., с.н.с. лаборатории когерентной оптики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН к.ф.-м.н. Александровскому А.С., с.н.с. лаборатории молекулярной спектроскопии Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН к.ф.-м.н. Крылову А.С., с.н.с. ЦКП «Химический анализ и идентификация веществ» Тюменского государственного университета к.х.н. Волковой С.С., с.н.с. лаборатории молекулярной спектроскопии Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН к.ф.-м.н. Орешонкову А.С., с.н.с. лаборатории структурного и физического анализа Института химии твердого тела Уро РАН Леонидову И.И., заведующему лаборатории микроскопии Тюменского государственного университета Бобылеву А.Н., профессору кафедры неорганической и физической химии Тюменского государственного университета к.х.н. Хритохину Н.А. и руководителю лаборатории оптических материалов и структур Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН к.ф.-м.н. Атучину В.В.

Подписано в печать 29.07.2022. Тираж 120 экз.
Объем 1,0 уч. изд. л. Формат 60х84/16. Заказ 318.

ТюмГУ-Press
625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6
Тел./факс (3452) 59-75-34, 59-74-81
E-mail: izdatelstvo@utmn.ru