МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский государственный университет»

На правах рукописи

Азарапин Никита Олегович

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

Специальность 1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Андреев Олег Валерьевич

Екатеринбург – 2022

Содержание

Список сокращений и условных обозначений 4
Введение 5
1. Обзор литературы 11
1.1 Общие сведения о соединениях типа AMM'Q_3 11
1.1.1 Структура соединений типа AMM'Q_3 11
1.1.2 Методы синтеза соединений типа AMMQ_3 15
1.1.3 Свойства соединений типа AMMQ_3 16
1.1.4 Известные соединения типа ARECuQ_3 (A=Sc, Eu, Pb, Ba; Q = S, Se, Te) 18
1.1.5 Характеристика соединений ряда Ba$RECuS_3$ и их свойства 20
1.2 Фазовые равновесия в сисетмах Cu – Me^{2+} – RE – S 22
1.2.1 Фазовое равновесие в системе Cu – S 22
1.2.2 Фазовое равновесие в системе Ba – S 25
1.2.3 Закономерности фазовых равновесий в системах RE-S (RE=Sc, Y, La-Lu) 26
1.2.4 Фазовые равновесия в системах AS-RE_2S_3-Cu_2S (A = Sc, Ba, Eu, Pb) 29
1.3 Применение сложных халькогенидных соединений 36
1.4 Постановка цели и задач исследования 38
2. Экспериментальные методики 41
2.1 Характеристика исходных материалов и синтез прекурсоров 41
2.2 Методы синтеза сложных сульфидов 42
2.2.1 Ампульный метод синтеза 42
2.2.2 Метод сплавления на установке ТВЧ 43
2.2.3 Метод сульфидирования 43
2.2.4 Сольвотермальный метод синтеза 45
2.3 Методы исследования 46
2.3.1 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный методы анализа 46
2.3.2 Термический и термогравиметрический методы анализа 49
2.3.3 Спектроскопические методы исследования 50
2.3.4 Сканирующая электронная микроскопия 51
2.4 Расчётные методы 51

2.4.1 Расчёт функциональной плотности 51
2.4.2 Расчёт оптической ширины запрещенной зоны 52
2.4.3 Расчеё кинетических параметров окисления 52
3. Синтез соединений $BaRECuS_3$ (RE =Sc, Y, La-Lu) 53
3.1 Ампульный метод получения из исходных сульфидов 53
3.2 Синтез сложного сульфида через сплавление исходных сульфидов 56
3.3 Сульфидирование оксидной шихты 61
3.4 Сульфидирование сульфатной шихты 66
3.5 Прочие способы сульфидирования 67
3.6 Проблема получения $BaEuCuS_3$ 68
3.7 Выводы главы 3 70
4. Кристаллическая структура соединений $BaRECuS_3$ (RE =Sc, Y, La-Lu) . 71
4.1. Структурные типы и параметры элементарной ячейки 71
4.2. Кристаллическая структура соединений $BaRECuS_3$ 77
4.3. Закономерность морфотропных переходов соединений типа $ABCX_3$ (A = Sr, Ba, Eu^{2+}, Pb^{2+}; B = РЗЭ; C = Cu, Ag; X = S, Se) 83
4.4. Выводы главы 4 86
5.Свойства соединений $BaRECuS_3$ 88
5.1 Термические характеристики соединений 88
5.2 Оптические свойства соединений 93
5.3 Электронная структура 96
5.4 Колебательная структура 101
5.5 Механизм и кинетика окисления $BaLaCuS_3$ 107
5.6 Выводы главы 5 115
Выводы 118
Список литературы 120
Приложение 139

Список сокращений и условных обозначений

RE – редкоземельный элемент

ГЦК – гранецентрированная кубическая

ДТА – дифференциально сканирующий анализ

ЗБ – зона Бриллюэна

ИК – инфракрасное

КР – комбинационное рассеивание

н.у – нормальный условия

ОЦК – объемоцентрированная кубическая

ПЗС – прибор с зарядовой связьюПО – программное обесчпечение

пр.гр. – пространственная группа

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ТВЧ – токи выской частоты

ТГ – термогравиметрия

УФ – ультрофиолетовое

ШЗ – ширина запрещенной зоны

э.я. – элементарная ячейка

Введение

Актуальность и степень разработанности темы

Сульфиды на основе РЗЭ используются в различных отраслях индустрии в целом уже более 50 лет. Они нашли широкий круг применения: изготовление специфичных огнеупоров, использование в качестве полупроводников в электронике, ИК-прозрачных стекол, магнитнх и термоэлектрическх материалов, а также как гетерогенные катализаторы [1-4]. В настоящее время сульфидные материалы на основе РЗЭ широко используются в современных оптических и электронных технологиях [5-14]. В последние годы, сложные Cu^{+1}-содержащие сульфиды и селениды рассматривались как перспективные тонкопленочные поглотители в структурах солнечных элементов [15-19]. Вследствие чего, повысился общий интерес к свойствам халькогенидов на основе одновалентной меди, включая поиск новых материалов. Сочетание сульфидов РЗЭ с соединениями меди (I) позволило получить материалы, используемые в лазерах, стеклах с различным диапазоном поглощения и в нано-плёнках для различных датчиков [7, 20-31].

Исходя из вышесказанного, большой интерес вызывают соединения состава $BaRECuS_3$ (RE – редкоземельный элемент). Первые упоминания о соединениях состава $BaRECuS_3$ встречаются в работах Ибберса [5]. Его командой был получен ряд монокристальных соединений $BaRECuS_3$ (RE = Sc, Y, La, Ce, Nd, Gd, Er), установлена кристаллическая структура соединений, измерены оптические свойства $BaRECuS_3$ (RE = La, Nd, Gd) с установленным значением ширины запрещенной зоны в районе 2.1 эВ, а также изучены магнитные свойства $BaGdCuS_3$ [5, 32-36]. Помимо этого, фазовое равновесие в квазитройной системе BaS-Cu_2S-Gd_2S_3, с образованием $BaGdCuS_3$ описано в работе Соловьевой А.В. [37]. В литературе отсутствует информация о фазовых равновесиях в других системах BaS-Cu_2S-RE_2S_3. Соединения подобного состава $ARECuS_3$ (A=Sr, Eu), для стронция изучены в работах Сикериной Н.В. [38, 39] и для европия - Русейкиной А.В. [40]. Информация о

фазовых равновесиях AS-Cu_2S-RE_2S_3 и кристаллохимические свойства соединений $ARECuS_3$ (A=Sr, Eu) могут послужить обоснованием механизма фазообразования $BaRECuS_3$.

Недавнее исследование показало, что полупроводники с широкой запрещенной зоной, составляющие примерно 2.1 эВ, что характерно для $BaRECuS_3$ [5, 32-36], могут быть использованы для глубоководных солнечных элементов [41]. Помимо этого, кристаллическая структура $BaRECuS_3$ является оптически анизотропной и может послужить перспективным материалом в качестве одномерных фотонных кристаллов [42-44].

Нами были выбраны соединения типа $BaRECuS_3$ по причине слабой изученности и недостаточной разработанности способов получения чистых порошковых фаз. Практическое применение также предполагает комплексное изучения условий получения чистых фаз, установление кристаллической и электронной структуры, термической устойчивости, температур и теплот плавления, расчет ширины запрещенной зоны.

Все вышесказанное обусловливает актуальность настоящей работы, выполненной на кафедре неорганической и физической химии Тюменского государственного университета. Работа выполнена в рамках тематики гранта РНФ № 19-42-02003 «Сложные Cu-содержащие полупроводники и слоистые структуры для технологичных, экологичных и высоко эффективных ультратонких солнечных элементов».

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.

Цели и задачи

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 (β-$BaLaCuSe_3$) 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 $[RECuS_4]^{-2}$.

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 ^oC. 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 ^oC при скорости нагрева 1 ^oC/мин. Окисление при нагревании до 1200^oC протекает многостадийно с образованием фаз: $BaSO_4$, $La_2O_2SO_4$, 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 $BaRECuS_3$ (RE = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb). Кристаллографические данные $BaRECuS_3$ (RE = Pr, Sm, Dy, Ho, 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), рентгена структурный анализ (РСА), инфракрасная спектроскопия (ИК), ультрафиолетовая спектроскопия (УФ), спектроскопия комбинационного рассеяния (КС), 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 кристаллической структуры и кристаллохимических параметров 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. Оптически 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» 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. Екатеренбург, 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 159 страниц, включая 54 рисунка и 15 таблиц. В списке цитируемой литературы 181 наименований.

1. Обзор литературы

1.1 Общие сведения о соединениях типа AMM'Q_3

1.1.1 Структура соединений типа AMM'Q_3

Соединений семейства AMM'Q_3 на сегодняшний день известно более 160. В типе соединений: A – s-элементы щелочных или щелочноземельных металлов. M – d-элементы переходных металлов. M' – другие d- или f-элементы. Q – халькогениды.

Для них характерны магнитные и полупроводниковые свойства, также имеются анизотропные оптические свойства. Известно, что семейство соединений AMM'Q_3 кристаллизуются в семь структурных типов: $KCuZrS_3$, Eu_2CuS_3, Ba_2MnS_3, $BaCuLaS_3$, $BaAgErS_3$, $NaCuTiS_3$, $TlCuTiTe_3$ [5].

Так же этот тип подразделяется на три вида соединений:

1) $A^{1+}M^{1+}M'^{4+}(Q^{-2})_3$

2) $A^{2+}M^{1+}M'^{3+}(Q^{-2})_3$

3) $A^{1+}M^{2+}M'^{3+}(Q^{-2})_3$

Из 160 соединений к первому виду относятся 39 соединений, кристаллизующихся в трех различных структурных типах. 63 соединения относятся ко второму виду и кристаллизуются в пяти структурных типах. Третий вид насчитывает 58 соединений, кристаллизующихся только в одном структурном типе.

Структурный тип $KCuZrS_3$ (ромбическая сингония, пространственная группа Cmcm). Структура строится на атомах: A, M, M’, Q1, Q2 описывается тетраэдрами MQ_4 и октаэдрами $M'Q_6$ (Рис. 1.1) [5].

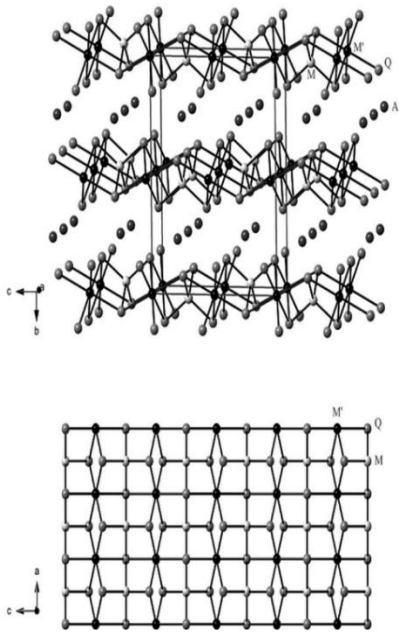


Рис.1.1. Структурный тип $KCuZrS_3$ в двух направлениях [5].

Структурный тип Eu_2CuS_3 (ромбическая сингония, пространственная группа Pnma). Можно считать этот структурный тип немного разупорядоченной версией структуры $KCuZrS_3$. Структура так же строится на атомах: A, M, M’, Q1, Q2 описывается тетраэдрами MQ_4 и октаэдрами $M'Q_6$ (Рис. 1.2.) [5].

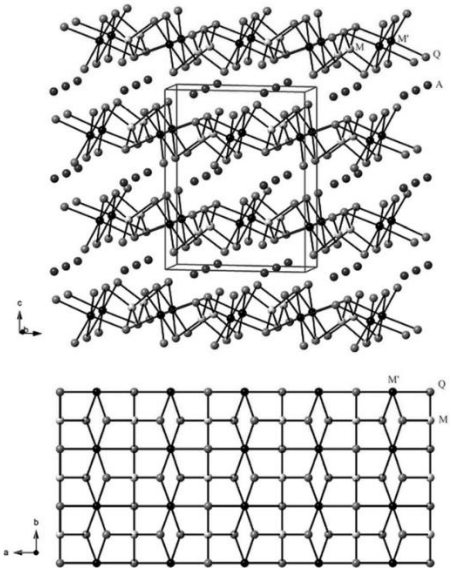


Рис.1.2. Структурный тип Eu_2CuS_3 в двух направлениях [5].

Структурный тип Ba_2MnS_3 (ромбическая сингония, пространственная группа Pnma) Структура строится на атомах: A1, A2, M, Q1, Q2, Q3 описывается искаженными тетраэдрами MQ_4 и одно ограниченными тригональными призмами AQ_7 (Рис. 1.3.) [5].

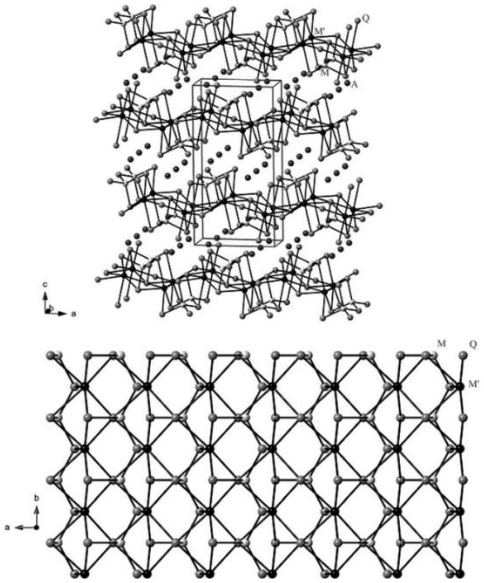


Рис.1.3. Структурный тип Ba_2MnS_3 в двух направлениях [5].

Структурный тип $BaCuLaS_3$ (ромбическая сингония, пространственная группа Pnma) Структурный тип схож с Ba_2MnS_3. Структура строится на атомах: A, M, M’, Q1, Q2, Q3 описывается искаженными тетраэдрами MQ_4 и одно ограниченными тригональными призмами $M'Q_7$ (Рис. 1.4.) [5].

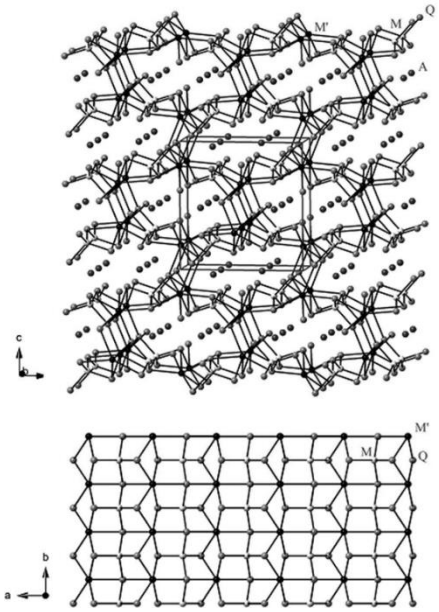


Рис.1.4. Структурный тип $BaCuLaS_3$ в двух направлениях [5].

Структурный тип $BaAgErS_3$ (моноклинная сингония, пространственная группа C2/m) Структура строится на атомах: A, M, M’, Q1, Q2, Q3, Q4 описывается M_2Q_9 тригональными бипирамидами (Рис. 1.5.) [5].

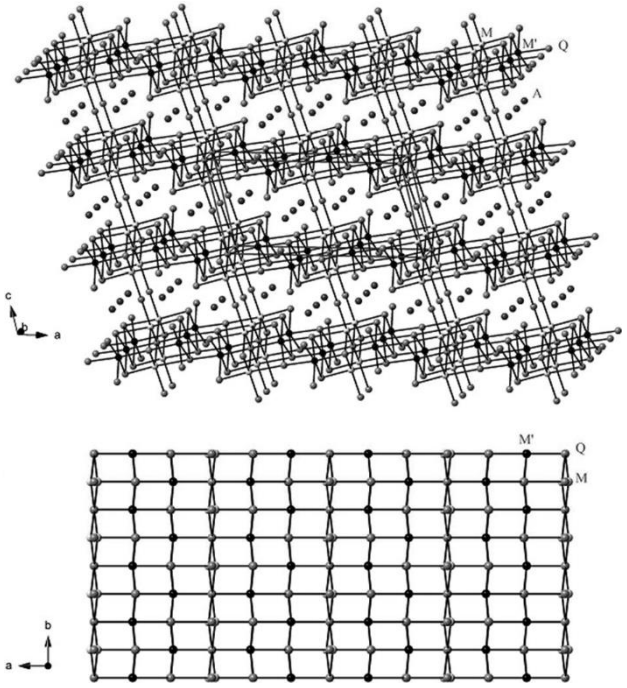


Рис.1.5. Структурный тип $BaAgErS_3$ в двух направлениях.

Структурный тип $NaCuTiS_3$ (ромбическая сингония, пространственная группа Pnma) Структура строится на атомах: A, M, M’, Q1, Q2, Q3 описывается тетраэдрами MQ_4 и октаэдрами $M'Q_6$ (Рис. 1.6.) [5].

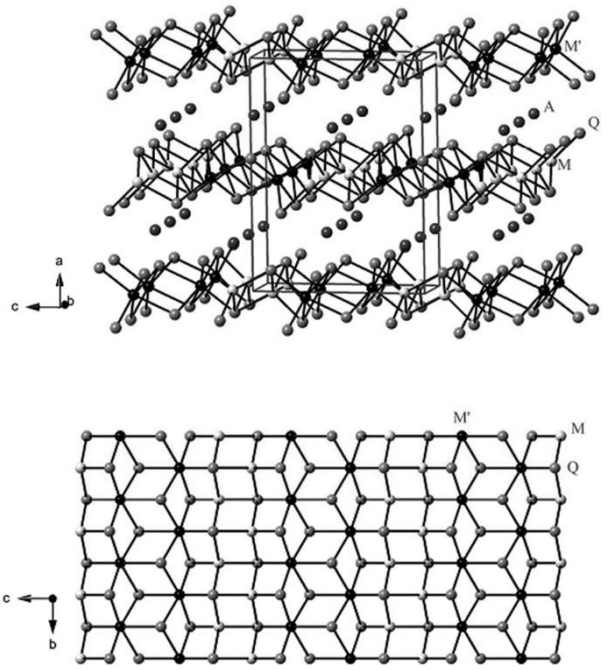


Рис.1.6. Структурный тип $NaCuTiS_3$ в двух направлениях [5].

Структурный тип $TlCuTiTe_3$ (моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/m$) Структура строится на атомах: A, M, M’, Q1, Q2, Q3 описывается тетраэдрами MQ_4 и октаэдрами $M'Q_6$ (Рис. 1.7.) [5].

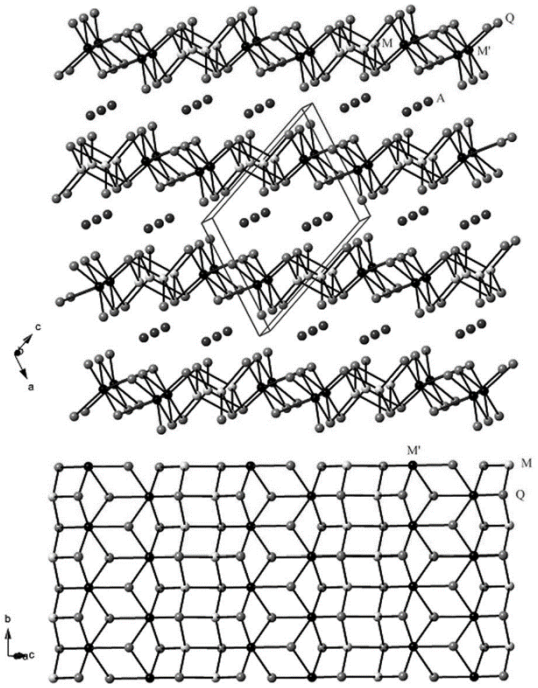


Рис.1.7. Структурный тип $TlCuTiTe_3$ в двух направлениях [5].

1.1.2 Методы синтеза соединений типа $AMMQ_3$

Изначальным методом синтеза соединений семейства $AMMQ_3$ являлся ампульный метод с получением монокристаллов, эффективный размер монокристаллов составлял ~0.25мм. Брались порошкообразные простые вещества, которые почти всегда загружались внутри бескислородного перчаточного бокса в трубки из плавленого кварца. Данные, уже загруженные исходной смесью, кварцевые трубки затем откачивались до ~10^{-3} Торр, герметизировались, помещались в печь с компьютерным управлением и нагревались в соответствии с определенными требованиями температурных профилей. Диапазон температур использовался от 400 ^{o}C до 1150 ^{o}C. При достижении заданной температуры, образцы медленно охлаждались. Обычно в загрузку ампулы так же включали легкоплавкие компоненты (флюс), часто одним из таких компонентов являлся халькогенид щелочного металла, реже, галогенид щелочного металла. Такая добавка выполняет следующие задачи:

во-первых, служит жидкой средой, в которой часть реагентов может растворяться и тем самым реакция будет происходить на разделе фаз твердое-жидкое, а не твердо-твердое; во-вторых, добавка позволяет быстрее получать монокристаллы. В англоязычной литературе такой метод был назван «reactive flux method» [5].

В работах Н.В. Сикериной, А.В. Соловьевой и А.В. Русейкиной использовался метод сплавления простых сульфидов в графитовом тигле на установке ТВЧ в потоке инертного газа. Смесь сульфидов в графитовом тигле помещали в кварцевый реактор и продували инертным газом. Затем доводили до плавления и кристаллизации несколько раз. В случае не достижения химического ровновесия, смесь помещали в ампулы из кварцевого стекла, выкуумировали и подвергали температурной выдержке в течении длительного времени. Температура варьировалась от 500 ^{o}C до 900°C. Время отжига могло составлять от двух суток до нескольких месяцев [45, 46, 47].

1.1.3 Свойства соединений типа $AMMQ_3$

Магнитная восприимчивость. Измерения магнитной восприимчивости проводились для 2х соединений подтипа $A^{1+}M^{1+}M'^{4+}(Q^{2-})_3$ [48,49], 14 соединений подтипа $A^{2+}M^{1+}M'^{3+}(Q^{-2})_3$ [33, 34, 35, 50] и 26 соединений подтипа $A^{1+}M^{2+}M'^{3+}(Q^{-2})_3$ [35,36,52,54,55,56]. Эффективный магнитный момент μ_{eff}, рассчитан для каждого из этих соединений и хорошо согласуется с теоретическими значениями, подтверждая присутствие ионов U^{4+} и RE^{3+}. Было установлено, что соединения, содержащие самарий, не подчиняются закону Кюри – Вейсса [36].

Электрическая проводимость. Измерения электропроводности были выполнены только на пяти соединениях подтипа $A^{1+}M^{1+}M'^{4+}(Q^{-2})_3$. Опубликованные результаты показали, что $KCuZrS_3$ является изолятором, $KCuZrSe_3$ проявляет металлическое поведение до -223 ^{o}C, при которой он

переходит в полупроводниковое состояние, $KCuZrTe_3$ имеет металлические свойства [58], а $KCuUSe_3$ и $CsCuUS_3$ - полупроводники [48, 59].

Оптические свойства. Соединения типа AMM'Q_3 имеют разноцветный окрас. Например, фазы, содержащие уран и нептуний черного цвета, а содержащие лантаноиды или торий жёлтого, зелёного или красного цвета. Соединения, содержащие титан, цирконий и гафний, могут быть как цветными, так и просто черного цвета. Оптические измерения (абсорбция или диффузное отражение) были выполнены для шести соединений подтипа $A^{1+}M^{1+}M'^{4+}(Q^{-2})_3$ [48,59,60], пяти соединений подтипа $A^{2+}M^{1+}M'^{3+}(Q^{-2})_3$ [33,34] и 22 соединений подтипа $A^{1+}M^{2+}M'^{3+}(Q^{-2})_3$ [35, 36, 54, 56, 61]. Зависимости оптического поглощения от граней монокристаллов у соединений подтипа $A^{2+}M^{1+}M'^{3+}(Q^{-2})_3$ имеют значения ширин запрещенных зон, которые соответствуют цветам соединений. В соответствии с цветом слоновой кости спектр диффузного отражения $CsGdZnSe_3$ показал две запрещенные зоны: одну при 1,88эВ и вторую при 2,92эВ [32]. Характер запрещенной зоны в слоистых материалах зависит от ряда факторов: межслоевого расстояния; степень соприкосновения слоев Ван-дер-Уоллса, размерности и относительной ковалентности связи в слоях [55, 60, 61, 62].

Теоретические расчеты. Периодические расчеты спин-поляризованной зонной структуры проводились с использованием первопринципной программы DFT VASP (Vienna ab initio Simulation Package) [63] для соединений $CsCuUS_3$ и $CsAgUS_3$. Расчетные значения ширины запрещенной зоны в два раза превышают экспериментальные значения, что является типичным результатом для 5f-систем. Расчеты магнитной структуры показали, что антиферромагнитное состояние является самым низким по энергии [59]. Этим методом так же были рассчитаны электронная плотность и электронная структура для $BaScCuTe_3$ и $CsCdYTe_3$. Расчеты проведены для теоретических соединений, но результаты хорошо сходятся в ряду уже известных соединений, т.к. в расчетах не участвуют f- орбитали [90]. Это

говорит о том, что на данный момент расчетные методы не позволяют корректно рассчитать структуры с лантаноидами и актиноидами. Расчеты DFT соединений $CsMYSe_3$ (M = Zn, Cd, Hg) проводили с помощью программы WIEN2k [64]. Ширина запрещенной зоны для $CsZnGdTe_3$ и $CsCdTmTe_3$ хорошо согласуется с экспериментом, но, как сообщается в литературных источниках, ширина запрещенной зоны для соединения ртути занижена. Расчеты электронной структуры показали, что эти соединения являются прямозонными полупроводниками [36, 56, 61].

1.1.4 Известные соединения типа $ARECuQ_3$ (A=Sc, Eu, Pb, Ba; Q = S, Se, Te)

На настоящий момент известно 73 соединения типа $ARECuQ_3$ (A=Sc, Eu, Pb, Ba; Q = S, Se, Te). Соединения данного вида кристаллизуются в ромбической сингонии, в таблице приведены известные фазы и их пространственные группы (Табл. 1.1). Из таблицы видно, что данному типу соединений присуще две пространственные группы: Pnma и Cmcm. Однако существует разнообразие структурных типов: $KCuZrS_3$, Eu_2CuS_3, Ba_2MnS_3, $BaCuLaS_3$ [5]. В таблице также видно два наиболее неизученных ряда для катионов Sm и Eu, что логично для Eu, так как с атомной структурой $4f^7\ 6s^2$ состояние окисления +2 будет один из самых стабильных, что подтверждает крайнюю неустойчивость фазы Eu_2S_3 [88], в то же время смешанный сульфид Eu_3S_4 достаточно устойчив. По этой причине для европия характерны фазы Eu_2CuS_3 [50] и Eu_2CuSe_3 [89]. В общей картине видно, что с уменьшением радиуса иона РЗЭ меняется симметрия решетки с примитивной на базоцентрированную. Также стоит отметить соединения состава $AREAgQ_3$, как одни из представителей семейства $A^{1+}M^{2+}M'^{3+}(Q^{-2})_3$. Данные соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой C2/m, имеют структурный тип $BaErAgS_3$, к ним относятся: $BaTbAgS_3$, $BaErAgS_3$, $EuGdAgS_3$, $EuHoCuS_3$ [5,70,76]. В свою очередь так же существуют соединения: $BaNdAgS_3$, $BaErAgSe_3$, $BaLaAgSe_3$, $BaTbAgTe_3$, $BaGdAgTe_3$,

$BaLaAgTe_3$, $BaGdAuSe_3$ [34, 54]. Все эти соединения, также, как и соединения типа $CsRECuQ_3$, имеют ромбическую сингонию, пространственную группу Cmcm и относятся к структурному типу $KZrCuS_3$ [5].

Таблица 1.1 Соединения типа $ARECuQ_3$ и их пространственная группа

	A	Eu	Sr		Pb		Ba		
RE	M	S	S	Se	S	Se	S	Se	Te
Sc	Cu	Cmcm [77]	Cmcm [77]				Cmcm [33]		
Y	Cu	Pnma [50]			Pnma [69]	Pnma [73]	Cmcm [33]	Cmcm [33]	Cmcm [53]
La	Cu	Pnma [78]	Pnma [39]	Pnma [66]	Pnma [68,86]		Pnma [69]	Pnma [69,33]	Pnma [53]
Ce	Cu	Pnma [57]	Pnma [81]	Pnma [67]			Pnma [33]	Pnma [33]	
Pr	Cu	Pnma [53]	Pnma [67]	Pnma [67]					
Nd	Cu	Pnma [51]	Pnma [39]		Pnma [86]		Pnma [33]		Cmcm [53]
Sm	Cu	Pnma [51]	Pnma [82]						
Eu	Cu	Pnma [50]							
Gd	Cu	Pnma [50]	Pnma [37]	Pnma [66]	Cmcm [87]	Pnma [71]	Cmcm [33,37]	Cmcm [35]	Cmcm [76]
Tb	Cu	Pnma [50]	Pnma [83]		Cmcm [65]	Pnma [71]			Cmcm [76]
Dy	Cu	Pnma [50]	Pnma [84]		Cmcm [65]	Pnma [71]			Cmcm [74]
Ho	Cu	Pnma [79]	Pnma [79]		Cmcm [65]	Pnma [71]			
Er	Cu	Pnma [80]	Cmcm [82]		Cmcm [65]	Pnma [71]	Cmcm [33]	Cmcm [33]	
Tm	Cu	Cmcm [50]			Cmcm [65]	Pnma [71]			
Yb	Cu	Cmcm [50]	Cmcm [85]		Cmcm [65]	Pnma [72]			Cmcm [53]
Lu	Cu	Cmcm [50]	Cmcm [70]	Cmcm [66]	Cmcm [65]	Pnma [71]			

1.1.5 Характеристика соединений ряда $BaRECuS_3$ и их свойства

В картотеках ICDD, COD и CCDC заявлены сложные сульфиды $BaRECuS_3$ (RE = La, Ce, Nd, Gd, Er) ромбической сингонии, класса mmm симметрии. Кристаллические параметры элементарных ячеек данных фаз приведены в таблице (Табл. 1.2). В работе А.В. Соловьевой также упоминаются сложные сульфиды $BaRECuS_3$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Lu), для которых были изучены параметры элементарных ячеек, характер и температура плавления, микротвердость (Табл. 1.3) [46].

Таблица 1.2 Кристаллохимические характеристики соединений $BaRECuS_3$ [23,33,69]

RE	СТ	пр.гр.	*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм	*V*, нм^3
Sc	$KZrCuS_3$	*Cmcm*	0.392	1.332	0.982	0.513
Y	$KZrCuS_3$	*Cmcm*	0.402	1.345	1.019	0.551
La	$BaLaCuS_3$	*Pnma*	1.1316	0.4236	1.1724	0.562
Ce	$BaLaCuSe_3$	*Pnma*	1.0678	0.4125	1.3378	0.589
Nd	$BaLaCuSe_3$	*Pnma*	1.0489	0.4093	1.3439	0.577
Gd	$KZrCuS_3$	*Cmcm*	0.4043	1.3446	1.0287	0.559
Er	$KZrCuS_3$	*Cmcm*	0.3987	1.3377	1.0101	0.539

Структура соединений $BaRECuS_3$ описывается тригональными одно-шапочными призмами для пр.гр. Pnma и Cmcm BaS_7 (КЧ 7), тетраэдрами CuS_4 (КЧ 4) и октаэдрами RES_6 (КЧ 6). Атомы Ba, RE, Cu занимают независимые позиции. В ряду РЗЭ наблюдается повышение симетрии э.я. Pnma → Cmcm в следствии увеличения симетрии октаэдров [RES_6] в кристаллической структуре, обусловленное уменьшением ионного радиуса РЗЭ.

Но соединения с пр.гр Pnma и Cmcm мало чем отличаются друг от друга в описании кристаллической структуры (рис. 1.8), в следствии чего, имеются затруднения в индицировании методом порошкового рентгеноструктурного

анализа. Можно считать, что структура веществ с пр.гр Pnma является искаженной относительно структуры соединений с пр.гр. Cmcm. [5, 32, 33].

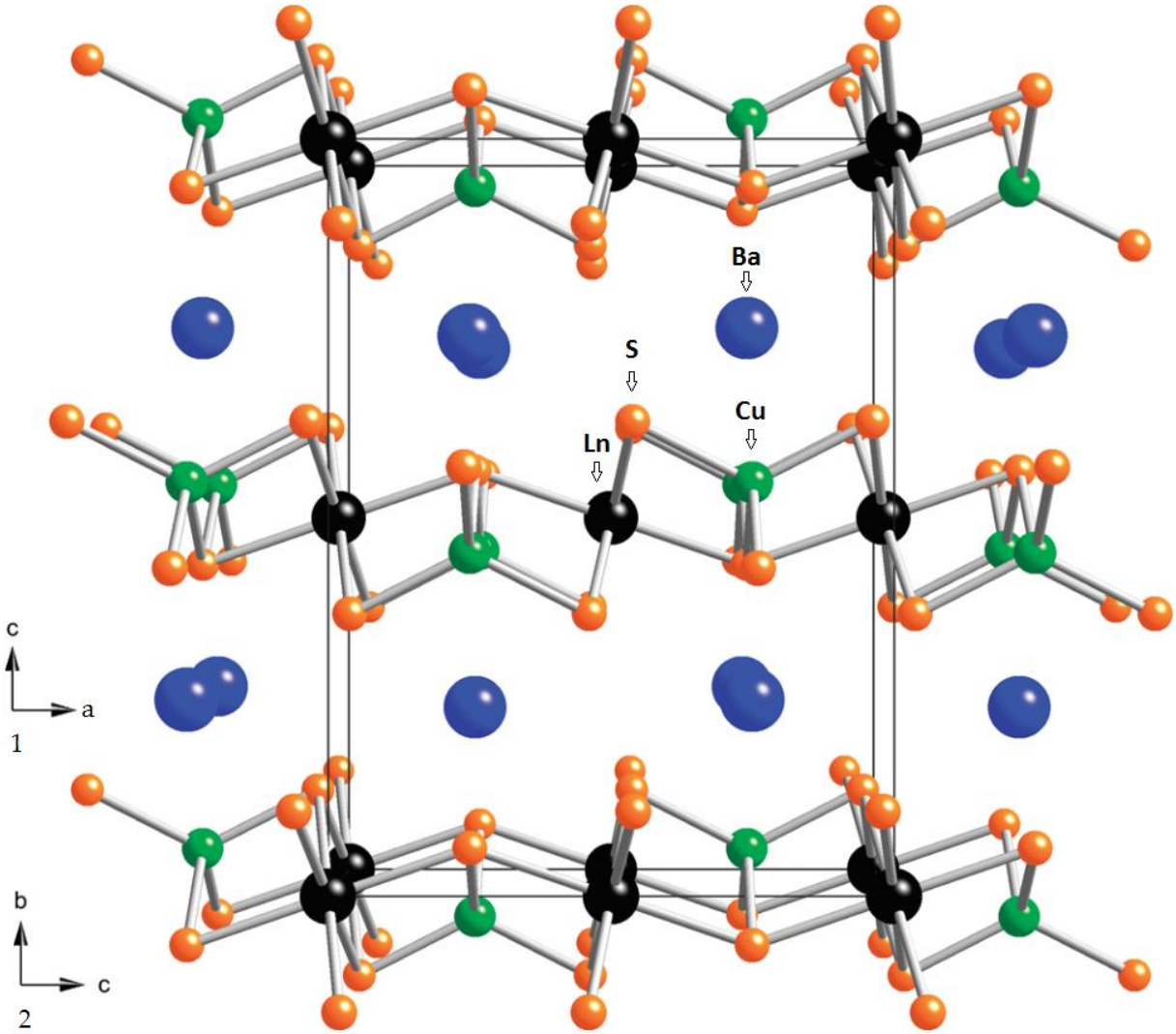


Рис. 1.8 Структура соединения $BaRECuS_3$. для координат 1. Пр.Гр.Pnma $BaRECuS_3$ (RE = Ce, Nd) [010]. Для координат 2. Пр.Гр.Cmcm $BaRECuS_3$ (RE = Gd, Er) [100]

Соединения $BaRECuS_3$ (RE = Sc, Y, La, Ce, Nd, Gd, Er) получали методом твердофазового синтеза из простых сульфидов при 1000 ^oC [32, 33]. Авторами было установлено, что при длительном отжиге (850 ^oC, 6 суток) соединениня $BaRECuS_3$ (RE = La, Y) разлагаются на $Ba_2RECu_5S_6$ и $BaRE_2S_4$ [33].

Соединения типа $BaRECuS_3$ имеют пропускающую способность в спектрах для длин волн ИК-видимых диапазонов. Соединения $BaRECuS_3$ (RE = Nd, Gd) подчиняются закону Кюри-Вейсса, а соединения $BaRECuS_3$ (RE =

Y, Ce), наоборот, являются не зависящими от температуры парамагнетиками [36]. Для соединений $BaRECuS_3$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Lu), тип плавления установлен как конгруэнтный. В соответствии с уменьшением радиуса РЗЭ в ряду La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Lu - уменьшается объем элементарной ячейки, возрастает микротвёрдость и увеличивается температура плавления соединений. Так же с изменением ионного радиуса RE^{+3} происходит резкое изменение параметров э.я., что Соловьева А.А. связала с изменением структурного типа с $BaLaCuS_3$ на $KZrCuSe_3$ [46].

Таблица 1.3 Некоторые характеристики сложных сульфидов $BaRECuS_3$ [23, 46]

Соденение	Температура плавления, К	Температура плавления, ^oC	Микротвердость, Мпа	Ширина запрещенной зоны, эВ
$BaLaCuS_3$	1640	1367	1320	2.00
$BaPrCuS_3$	1620	1347	1060	
$BaNdCuS_3$	1650	1377	1100	2.39
$BaSmCuS_3$	1670	1397	1270	
$BaGdCuS_3$	1685	1412	1400	2.41
$BaDyCuS_3$	1740	1467	1740	
$BaLuCuS_3$	1770	1497	2200	

1.2 Фазовые равновесия в системах Cu – Me^{+2} – RE – S

1.2.1 Фазовое равновесие в системе Cu – S

Медь – химический элемент первой группы побочной подгруппы, конфигурация электронной оболочки $Ar^3d^{10}4s^1$; характерные степени окисления +1, +2, редко +3, +4; энергии ионизации ионов $Cu^0 \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^{+2} \rightarrow Cu^{+3}$ соответственно равны 7.7264 эВ, 20.2921 эВ, 36.83 эВ; сродство к электрону 1.8 эВ [91, 92]; электроотрицательность 1.93 эВ [91]. Атомный радиус 0.128 нм [92]; ионные радиусы приведены в таблице 1.4

Таблица 1.4 Зависимость для ионов меди их координационного числа от ионного радиуса [93]

Ион	КЧ	Ионный радиус, нм
Cu^{+}	2	0.046
	4	0.06
	6	0.077
Cu^{+2}	4	0.057
	5	0.065
	6	0.073

В системе Cu – S образуются сульфиды, в том числе нестехиометрические (табл. 1.5), устойчивые при различных температурах. Фазы Cu_2S, $Cu_{1.96}S$, $Cu_{1.79\text{-}1.765}S$, CuS являются устойчивыми при 25°С, и только Cu_2S плавится конгруэнтно при температуре 1129°С и имеет область гомогенности $Cu_{2\text{-}X}S$ ($0.06 \leq x \leq 0.20$), границы которой уменьшается с температурой (рис.1.9) [94, 95]. В области $Cu_{2\text{-}X}S$ образуются соединения, имеющие несколько фазовых переходов: $Cu_{1.992}S$ – шесть, $Cu_{1.985}S$ – пять. Соединения Cu_2S, $Cu_{1.96}S$, Cu_9S_5 обладают несколькими полиморфными модификациями: Cu_2S и $Cu_{1.96}S$ триморфны, а соединение Cu_9S_5 диморфно. Соединение CuS образуется по перитектической реакции при температуре 507°С:

$$Ж + Cu_2S \leftrightarrow CuS \quad (1.1)$$

Имеется информация о существовании в системе монотектических реакций при температурах 813°С и 1105°С. Твердые растворы в областях составов Cu_2S – $Cu_{1.8}S$ являются полупроводниками *p*-типа, в то время как β-Cu_2S имеет ионную проводимость. Cu_2S и CuS диамагнитны, ширина запрещенной зоны для α-Cu_2S 1.26 эВ (80°С), β-Cu_2S 1.7 – 2 эВ, γ-Cu_2S 1.3 эВ [96, 97, 98].

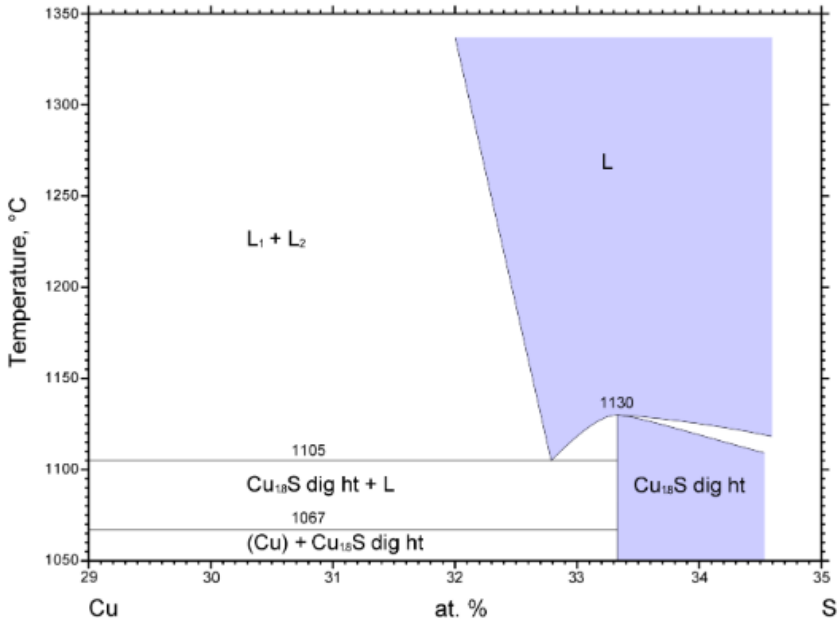


Рис. 1.9 Фазовая диаграмма системы Cu – S [14]

Cu_2S (халькозит) нерастворим в воде, пассивируется с хлороводородной кислотой и сульфидами щелочных металлов, реагирует с концентрированными кислотами-окислителями и кислородом, растворяется в царской водке и азотной кислоте. Cu_2S имеет три модификации – α, β, γ:

$$\alpha\text{-}Cu^{\alpha} \xrightarrow{376K} \beta Cu \xrightarrow{708K} \gamma\text{-}Cu \quad (1.2)$$

$\Delta H_{пл.}$ = 11.3 кДж/моль, $\Delta H_{обр}$ = -79 кДж/моль [99]

Сульфиды меди получают из металлической меди и элементарной серы в процессе нагревания в вакуумированных кварцевых ампулах.

Таблица 1.5 Характеристика кристаллических модификаций сульфидов меди [99]

Формула	CuS	α-Cu_2S	β-Cu_2S	γ-Cu_2S	$Cu_{1.97}S$	$Cu_{1.96}S$	$Cu_{1.8}S$	Cu_7S_4
Сингония	Гексаго-нальная	Ромби-ческая	Гексаго-нальная	Куби-ческая	Ромби-ческая	Тетраго-нальная	Куби-ческая	Ромби-ческая
Параметры э.я., нм								
a	0.3796	1.119	0.389	0.5735	2.692	0.3996	0.5564	0.789
b	-	2.728	-	-	1.571	-	-	0.784
c	1.636	1.341	0.668	-	1.356	1.1287	-	1.101
пр.гр.	$P6_3/mmc$	*Ab2m*	$P6_3/mmc$	*Fm3m*	*Pmnm*	$P4_32_12$	*Fm3m*	*Pnma*

1.2.2 Фазовое равновесие в системе Ba – S

В системе Ba – S образуются фазы состава: BaS, Ba_2S_3, BaS_2, BaS_3, BaS_4. Температуры плавления, структура и параметры э.я. данных полисульфидов представлены в таблице 1.6

Таблица 1.6 Кристаллические структуры сульфидов бария [101, 102, 103, 104]

Соединение	Структура	СТ	*a*, нм	*b*, нм	*c*, нм	β, °	$T_{пл}$, K
BaS	ГЦК	NaCl	0.6388				2470
BaS	ОЦК	CsCl	0.3693				-
Ba_2S_3	Тетрагональная	Ba_2S_3	0.6112		1.5950		-
BaS_2	Моноклинная	BaS_2	0.9299	0.4736	0.8993	118.37	1198
BaS_3	Ромбическая	BaS_3	0.834	0.966	0.483		827
BaS_3*	Тетрагональная		0.6871		0.4168		-
BaS_4							573

* При 5 ГПа и 1073К

Диаграмма состояния Ba – S (рис. 1.10) построена лишь частично на основе термического анализа. BaS_2 имеет полиморфное превращение при 664°С. При давлении 6.5 ГПа и температуре 17°С наблюдается обратимый переход BaS (I) ↔ BaS (II), происходит переход из ГЦК в ОЦК структуру [101, 102,103,104].

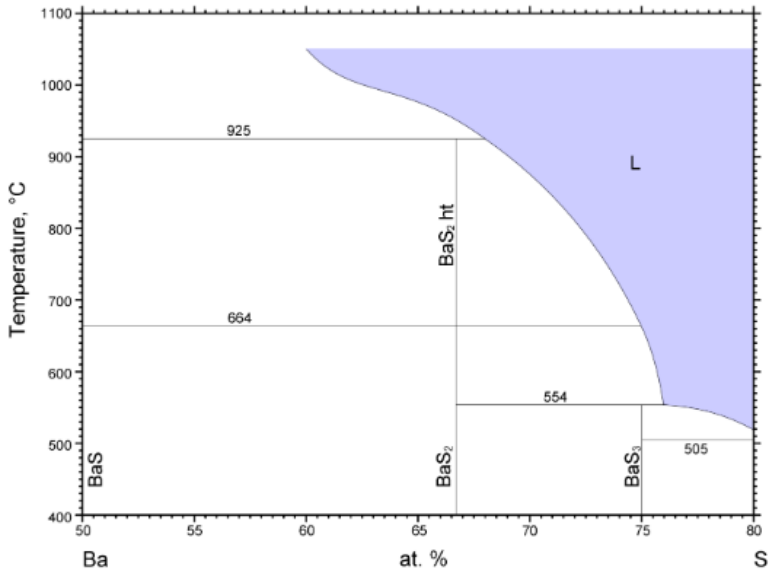


Рис. 1.10. Фазовая диаграмма системы Ba – S [105]

Моносульфид бария BaS – бесцветный порошок, с сероватым оттенком. Плотность кристаллов BaS 4.25 г/см^3; кристаллы BaS фосфоресцируют в глубоком вакууме и при выдержке на солнечном свете излучают свечение в темноте [106]. Структура кристаллов BaS образована анионами серы $r_i(S^{2-})$ = 0.174 нм и катионами бария $r_i(Ba^{2+})$ = 0.143 нм [107]. Моносульфид бария неплохо растворяется в большом количестве воды (сильный гидролиз по аниону). Разлагается в кипящей воде и кислотах. Является восстановителем. Поглощает CO_2 и влагу из воздуха. При кипячении порошка серы с водным раствором сульфида бария получаются полисульфиды BaS_2, BaS_3, BaS_4. При пропускании через водный раствор сульфида бария двуокиси углерода образуется карбонат бария и сероводород [106].

1.2.3 Закономерности фазовых равновесий в системах RE-S (RE=Sc, Y, La-Lu)

Описывая свойства РЗЭ, в первую очередь подразумевают существование тетрадного (дубль-дубль) эффекта, выделяя четыре группы: La –Nd, Pm – Gd, Gd – Ho, Er – Lu. Дубль-дубль эффект присущ почти всем системам с участием редкоземельных элементов. По размеру ионного радиуса иттрий занимает промежуточное место между гольмием и эрбием. Скандий имеет наименьший радиус в ряду РЗЭ и находится после лютеция. Периодичность в этом ряду проявляется в изменении структур изоформульных соединений, свойств фаз, изменении количества фаз, в смене типов диаграмм состояния систем. В системах RE – S (RE – редкоземельный элемент) известны составы сульфидов, с валовыми составами RES, RE_3S_4, RE_2S_3, RES_2 располагающиеся в узком интервале концентраций 50-70 ат. % S. Дальтоноидный тип присущ многим сульфидам переменного состава [108, 109, 110, 111, 112].

Системы RE – S (RE = La – Eu) характеризуются образованием конгруэнтно плавящихся фаз RES, RE_3S_4, RE_2S_3 и существованием твердых растворов в области фаз RE_3S_4 – RE_2S_3 в температурном интервале γ-RE_2S_3.

При этом соединение Eu_2S_3 нестабильно при н.у. (рис.1.11) [113, 114, 115, 116, 117, 118].

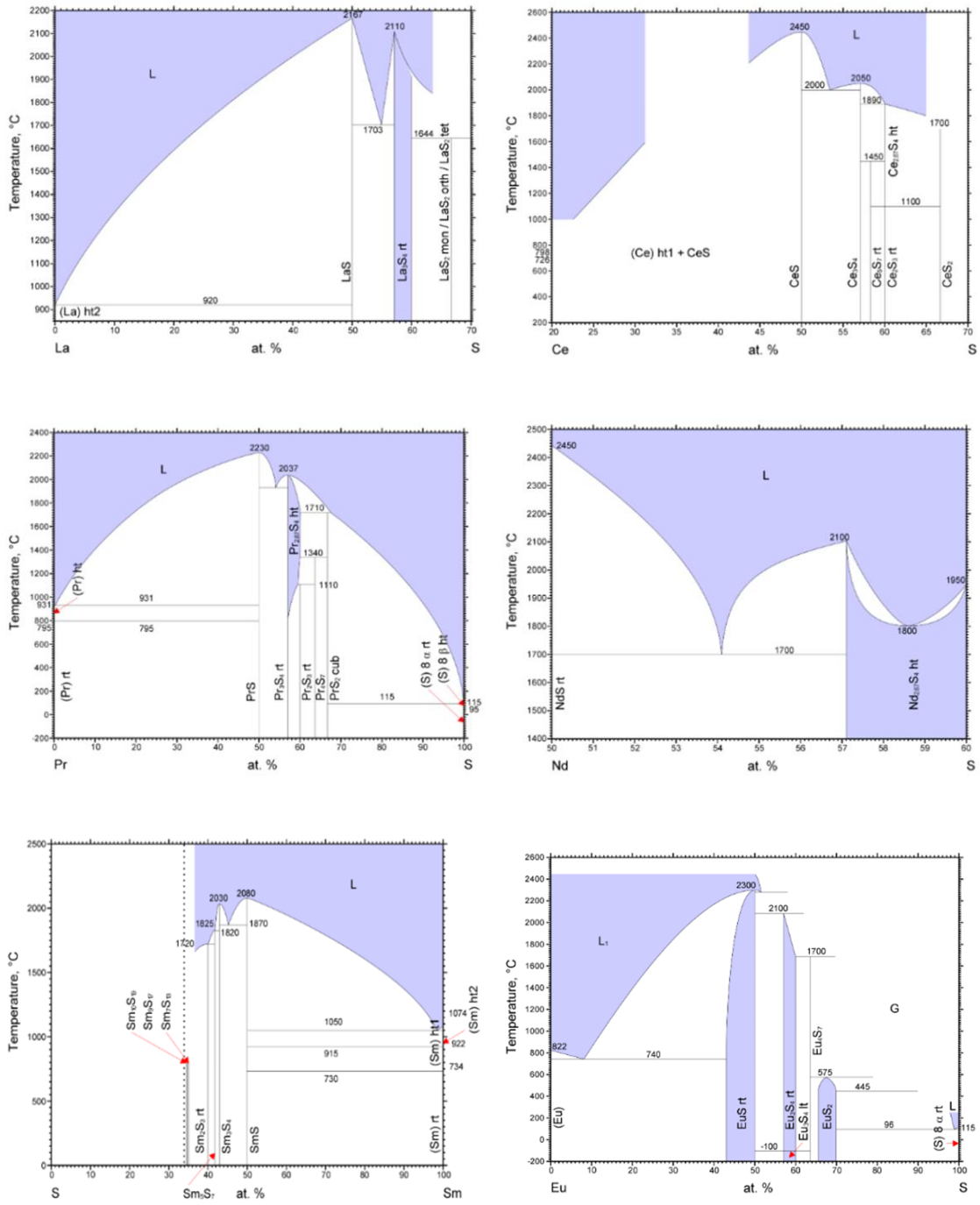


Рис. 1.11 Фазовые диаграммы RE-S (RE = La – Eu) [113, 114, 115, 116, 117, 118]

В системах Gd – S и Lu – S также образуются конгруэнтно плавящиеся соединения RES, RE_2S_3 и RE_2S_5. Эти две системы объединяет отсутствие фаз

RE_3S_4 и RE_5S_7. Атомы гадолиния и лютеция характеризуются схожим электронным распределением и в состоянии RE^{+3} обладают строением $[Xe]4f^75d^06s^0$ и $[Xe]4f^{14}5d^06s^0$ соответственно. Это и определяет подобие представленных на рисунке 1.12 диаграмм. [119, 120].

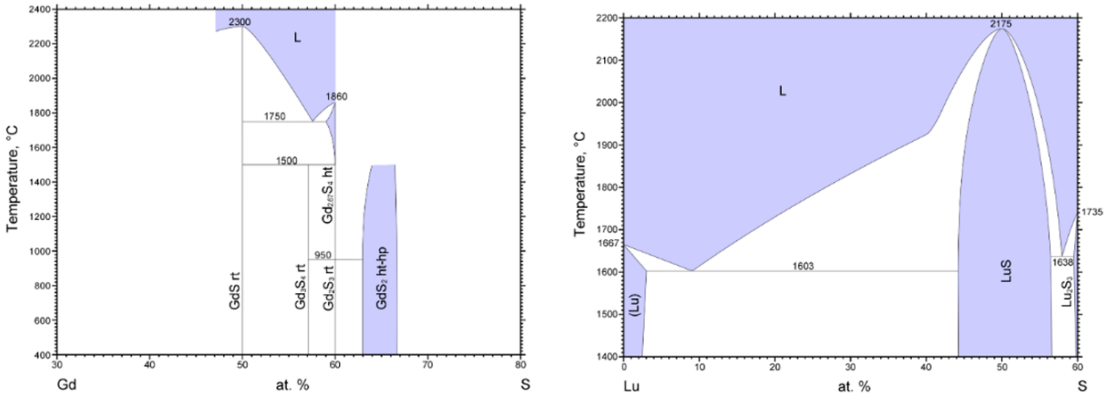


Рис. 1.12 Фазовые диаграммы RE – S (RE = Gd, Lu) [119, 120]

Системы RE – S (RE = Tb – Tm) подобны, в данных системах также образуются соединения RES, RE_2S_3, RE_5S_7. Соединения RES, RE_2S_3 для данного ряда лантаноидов плавятся конгруэнтно. Фаза состава RE_5S_7 начинает образовываться с Tb в ряду лантаноидов, соединение устойчиво до 1127°C и разлагается по твердофазной реакции на TbS и Tb_2S_3 в соотношении 1:2. Dy_5S_7 и Er_5S_7 являются устойчивыми и плавятся конгруэнтно при температурах 1873°C и 1627°C соответственно [121].

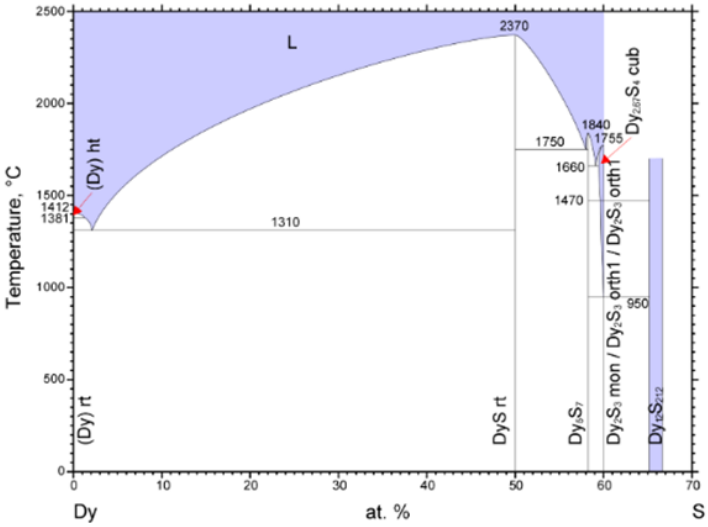


Рис. 1.13 Фазовая диаграмма Dy – S [121]

В отдельную группу можно выделить фазовую диаграмму Yb-S. Сульфидные соединения иттербия носят многообразный характер. Данное явление связано с устойчивыми степенями окисления Yb^{+2} и Yb^{+3}. Для данной диаграммы характерны соединения YbS, Yb_3S_4, Yb_2S_3 и Yb_3S_5, все соединения плавятся конгруэнтно. Известно существование гомогенного твердого раствора на основе моносульфида иттербия (СТ NaCl) $YbS_{0,96}$-$YbS_{1,08}$. Область гомогенности YbS-$YbS_{1,08}$ является твердым раствором типа вычитания [122].

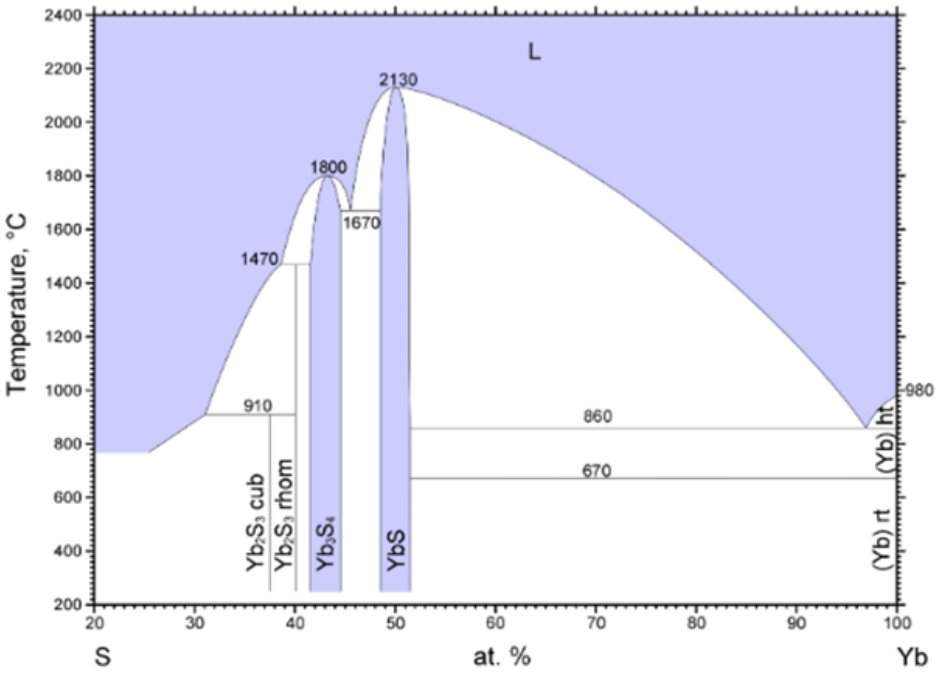


Рис. 1.14 Фазовая диаграмма Yb – S [122]

1.2.4 Фазовые равновесия в системах AS-RE_2S_3-Cu_2S (A = Sc, Ba, Eu, Pb)

Соединения состава $ARECuS_3$ образуются в квазитройных системах типа AS – RE_2S_3 – Cu_2S (A = Sc, Ba, Eu, Pb), характер триангуляции которых находися в зависимости от количества и сложности равновесий в подчиненых квазибинарных системах Cu_2S – AS, AS – RE_2S_3 и RE_2S_3 – Cu_2S. Для общего представления образования соединений $ARECuS_3$ предлагается рассмотреть некоторые аспекты систем RE_2S_3 – Cu_2S и BaS – RE_2S_3.

В системах RE_2S_3 – Cu_2S происходит образование соедиениний состава $CuRES_2$, инконгруэнтно плавящийся, и твердый раствор на основе γ-Cu_2S

(Табл.1.7). Начиная с самария образуется фаза бертолидного типа (C_0). Для РЗЭ иттриевой подгруппы наблюдается полиморфизм для соединений состава $CuRES_2$ и образования нового соединения Cu_3RES_3. В системе Sc_2S_3 – Cu_2S образуются инконгруэнтно плавящиеся соединения $CuSc_3S_5$ [122].

В системах BaS – RE_2S_3 образуется ряд сложных соединений. Одно из таких соединений $BaRE_2S_4$, при этом с уменьшением ионного радиуса РЗЭ увеличивается их термическая стабильность. В то время как, $BaNd_2S_4$ плавится инконгруэнтно, $BaSm_2S_4$ плавится уже конгруэнтно [123, 124]. При дальнейшем уменьшении радиуса РЗЭ, появляются новые типы соединений. $Ba_3RE_2S_6$ (RE = Sc, Tb – Lu) распадаются при плавлении, $BaRE_8S_{12}$ (RE =Sc, Yb – Lu) плавятся конгруэнтно [125].

Таблица 1.7 Кристаллохимические параметры, температуры и теплоты плавления $CuRES_2$ [123, 126, 127, 128, 129]

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
пр.гр	P3m1	Pnma	P21/c	P21/c	P21/c	P21/c	P21/c	P21/c
a, нм	0.37333	1.344	0.6639	0.647	0.642	0.658	0.654	0.649
b, нм	0.37333	0.397	0.7324	0.725	0.721	0.731	0.722	0.721
c, нм	0.6098	0.628	0.6932	0.688	0.686	0.675	0.671	0.664
β, °	90	90	98.53	98.6	98.43	99.4	99.3	99.3
V, нм^3	0.0736	0.3351	0.3331	0.3191	0.3141	0.3203	0.3127	0.3066
$T_{пл}$	1635	-	1471	1465	1455	1429	-	1470
$\Delta H_{пл}$	16.7	-	24.8	12.3	13.9	13.8	-	7.4
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
пр.гр	P21/c	P2(1)	P2(1)	P2(1)	P2(1)	P2(1)	P2(1)	
a, нм	0.634	0.393	0.392	0.39	0.389	0.388	0.386	
b, нм	0.702	0.633	0.628	0.626	0.624	0.622	0.62	
c, нм	0.674	1.364	1.361	1.356	1.353	1.35	1.343	
β, °	98.67	90	90	90	90	90	90	
V, нм^3	0.2965	0.3393	0.3350	0.3311	0.3284	0.3258	0.3214	
$T_{пл}$	-	-	-	-	-	-	-	
$\Delta H_{пл}$	-	-	-	-	-	-	-	

Фазовые диаграммы BaS – RE_2S_3 – Cu_2S (RE = La – Lu, Y, Sc) на данный момент мало изучены. Но, по литературным источникам известно, что квазитройные системы BaS – RE_2S_3 – Cu_2S образованы сечениями четырёхкомпонентных систем Ba – Cu – RE – S. Одной из черт таких систем

является образование сложных сульфидов $BaRECuS_3$ для всего ряда редкоземельных элементов. В работах Соловьевой А.А. [37] рассмотрен характер фазовых отношения в тройной системе $BaS – Cu_2S – Gd_2S_3$.

Соединение $BaGdCuS_3$ плавится конгруэнтно при 1412°С и находится в равновесии с сульфидами BaS, $BaGd_2S_4$, Gd_2S_3, $CuGdS_2$, Cu_2S, $BaCu_4S_3$, $BaCu_2S_2$ и фазой бертолидного типа системы $Cu_2S – Gd_2S_3$, что позволило провести соответствующие коноды при 530°С (рис. 1.15).

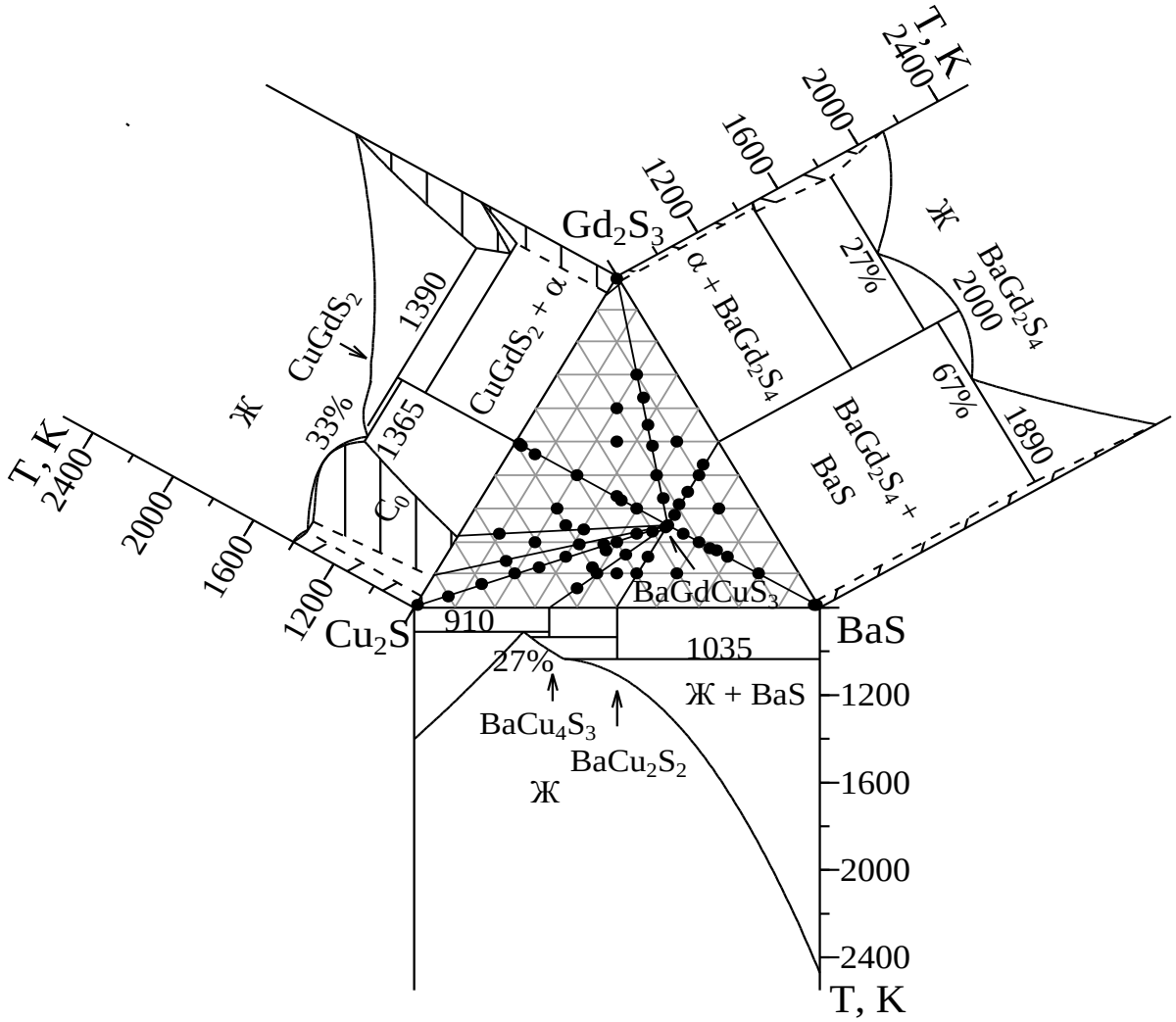


Рис. 1.15 фазовые равновесия $BaS – Gd_2S_3 – Cu_2S$ при 530°С [37]

Система $BaS – CuGdS_2$ является частично квазибинарным сечением системы $BaS – Cu_2S – Gd_2S_3$. Отклонение от квазибинарности происходит только вблизи фазы $CuGdS_2$, выше температуры ее инконгруэнтного плавления. Фазовая диаграмма системы $BaS – CuGdS_2$ (рис. 1.16) характеризуется образованием сложного сульфида $BaGdCuS_3$ [37].

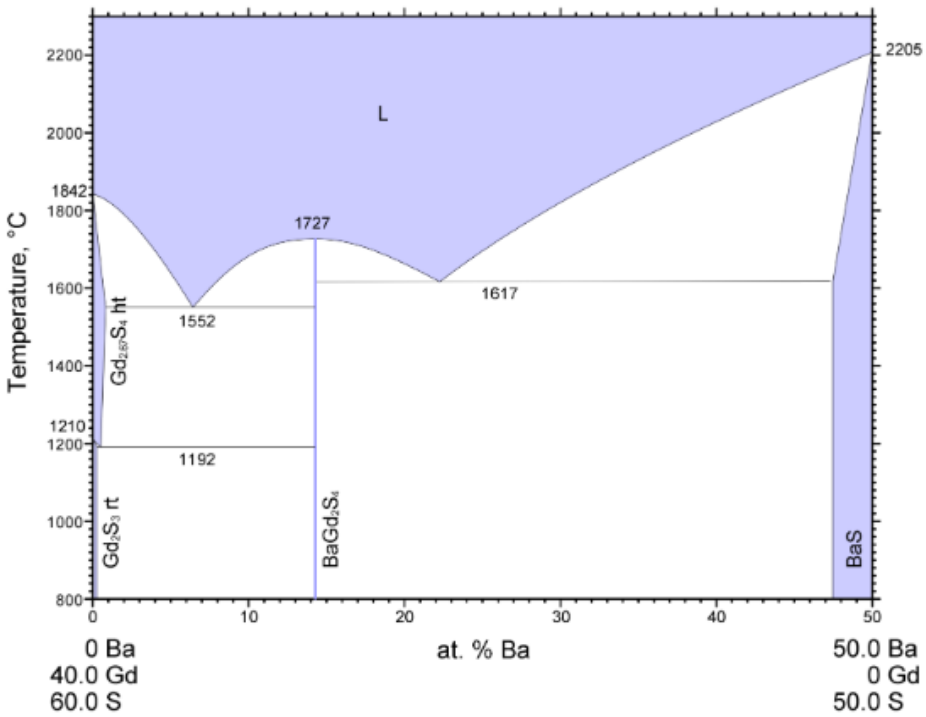


Рис. 1.16 Фазовая диаграмма квазибинарного разреза $CuGdS_2$ – BaS [37]

Руссейкиной А.В. ранее были исследованы фазовые равновесия систем EuS–Cu_2S–RE_2S_3, где RE = La, Nd, Gd [47]. Состояние системы изучалось по изотермическому сечению при 700°С и построены разрезы $RECuS_2$–EuS и Cu_2S–$EuRECuS_3$. Общим для обоих типов диаграмм является равновесие сложного сульфида $EuRECuS_3$ с сульфидами Cu_2S, EuS, $RECuS_2$, $EuRE_2S_4$. В системах EuS–Cu_2S–RE_2S_3 (RE = La, Nd) выделено пять основных подчиненных треугольников, в которых в равновесии находятся как простые, так и сложные сульфиды различного состава. В системе EuS–Cu_2S–Gd_2S_3 дополнительно в равновесии находится соединение $EuGdCuS_3$ с составами из области ТР C_0, что позволило определить положение конод при 700°С. Выделено семь основных подчиненных треугольников. На рисунках 1.17 и 1.18 римскими цифрами обозначены основные подчиненные треугольники.

Известно, что соединения типа $EuRECuS_3$ образуются в разрезе $RECuS_2$–EuS. $EuRECuS_3$ (RE = La, Nd, Gd), плавятся инконгруэнтно с разложением на твердый раствор на основе EuS и расплав $RECuS_2$, с температурами плавления: 1500°С для $EuLaCuS_3$, 1405°С для $EuNdCuS_3$ и 1447°С для $BaGdCuS_3$. Также

для всех трех диаграмм существует эвтектика между соединениями $RECuS_2$ и $EuRECuS_3$ [47].

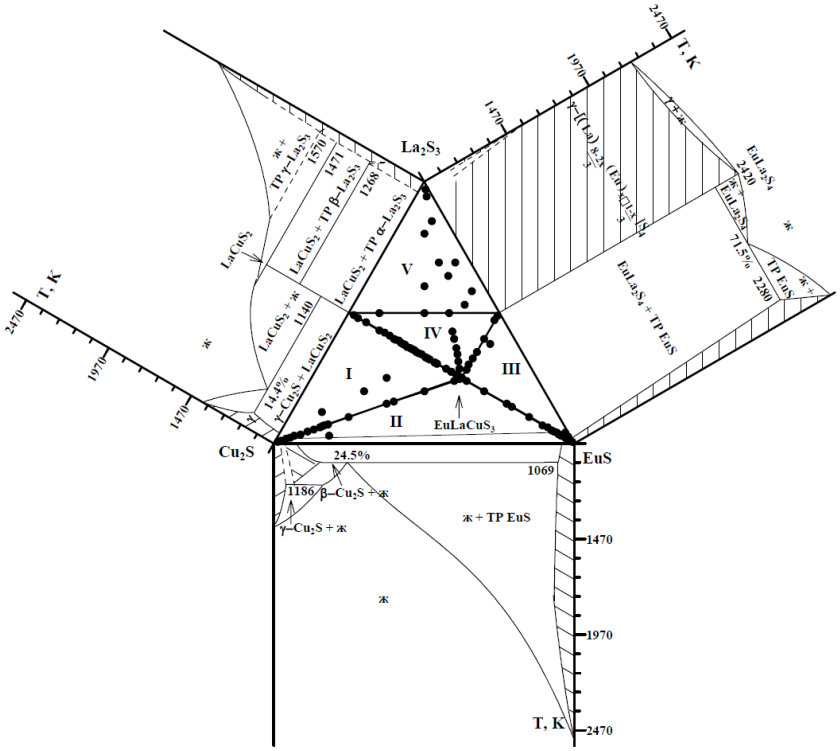


Рис. 1.17 фазовые равновесия EuS – La_2S_3 – Cu_2S при 700°C [47]

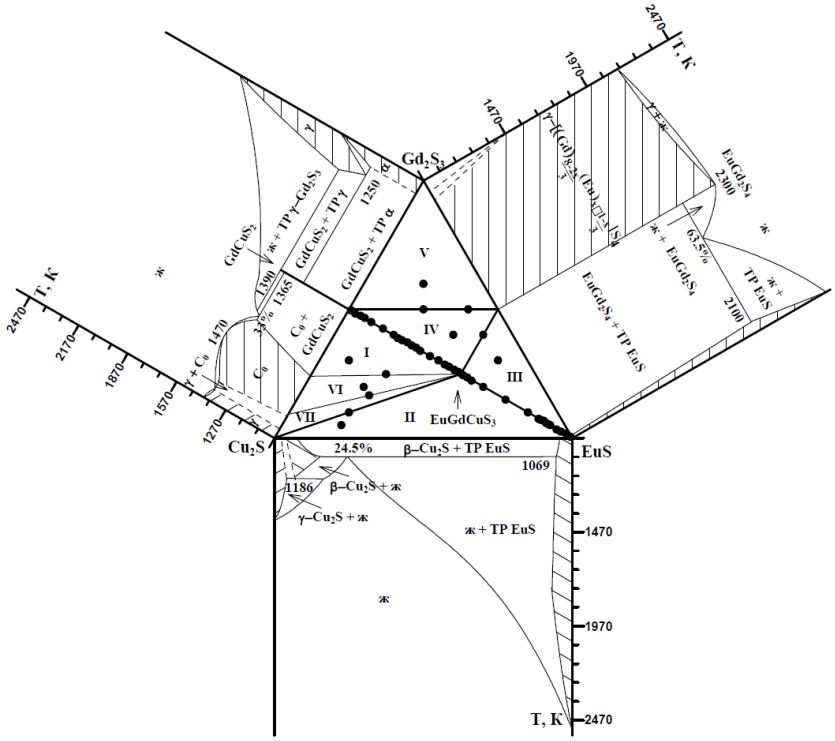


Рис. 1.18 фазовые равновесия EuS – Gd_2S_3 – Cu_2S при 700°C [47]

Ранее, квазитройные системы SrS – Cu_2S – RE_2S_3 (RE = La, Nd, Gd, Er) изучены по изотермическим сечениям при 780°C. Соединения $SrRECuS_3$ находятся в равновесии с сульфидами Cu_2S, SrS, $CuRES_2$ и $SrRE_2S_4$. Для RE = La, Nd в равновесии находятся фазы $CuRES_2$ и $SrRE_2S_4$, фаза $CuRES_2$ и составы из области твёрдых растворов γ-RE_2S_3– $SrRE_2S_4$. Для RE = Gd, Er в равновесии находятся фазы $SrRECuS_3$ и составы из области твёрдого раствора C_0 (β-Cu_3ErS_3), RE_2S_3 и $SrRECuS_3$ [45].

Система $CuLaS_2$ – SrS является частично квазибинарным сечением треугольника Cu_2S – La_2S_3 – SrS (рис.1.19). При соотношении исходных компонентов 1 $CuLaS_2$ 1:1 SrS в системе образуется сложный сульфид $SrLaCuS_3$, плавящийся перитектически при 1095°C. Между соединениями $CuLaS_2$ и $SrLaCuS_3$ образуется эвтектика. На основе SrS образуется область гомогенности. Ниже температуры перитектического плавления сульфида $SrNdCuS_3$ (1127°C) в системе в равновесии находятся сопряженные фазы $CuNdS_2$ и $SrNdCuS_3$, $SrNdCuS_3$ и SrS. Между соединениями $CuNdS_2$ и $SrNdCuS_3$ образуется эвтектика. На основе SrS образуется ограниченный твердый раствор до 5% $CuRES_2$ [45].

Фазовая диаграмма системы $CuGdS_2$ – SrS характеризуется образованием сложного сульфида $SrGdCuS_3$ (рис. 1.20). На основе SrS образуется ограниченный твердый раствор, протяженность которого при температуре перитектического плавления соединения $SrGdCuS_3$ (1447°C) составляет 5.0 мол. % $CuGdS_2$. В области $CuGdS_2$ – $SrGdCuS_3$ в конденсированном состоянии в равновесии находятся соединения $CuGdS_2$ и $SrGdCuS_3$, образующие эвтектику. Отклонение от квазибинарности в разрезе $CuGdS_2$ – SrS происходит вблизи координаты $CuGdS_2$ при температурах выше 1117°C [37].

Система $CuErS_2$ – SrS является одним из сечений системы SrS – Cu_2S – Er_2S_3. При соотношении исходных веществ 1:1 в системе образуется соединение $SrErCuS_3$, разлагающееся при 1517°C по перитектической реакции.

Между соединениями $CuErS_2$ и $SrErCuS_3$ образуется эвтектика при 1287°С на составе 21.0 мол. % SrS. На основе сульфидов $CuErS_2$ и SrS образуются области гомогенности. На линии ликвидуса $C_{эвт}$ – $SrErCuS_3$ имеется точка излома – точка пересечения линии ликвидус с горизонталью перитектического плавления соединения $SrErCuS_3$ [45].

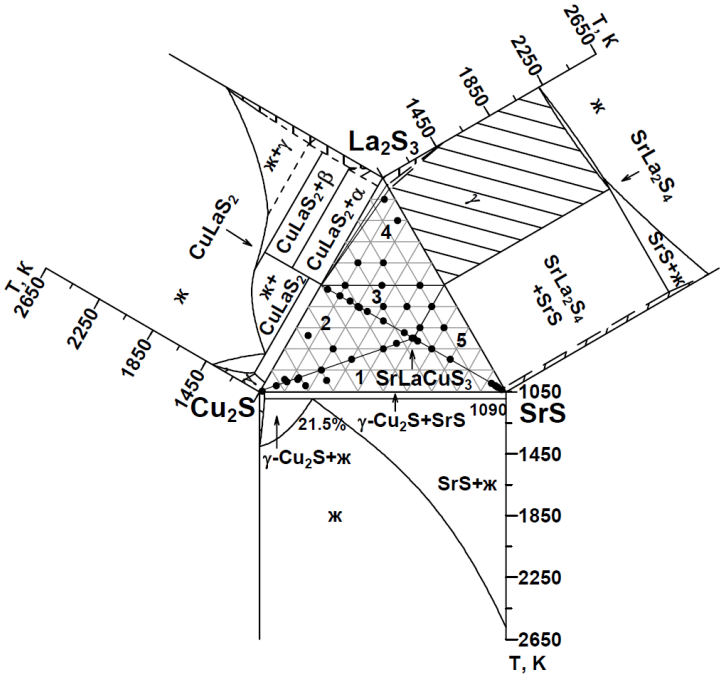


Рис. 1.19 Фазовые равновесия SrS – La_2S_3 – Cu_2S при 780°С [45]

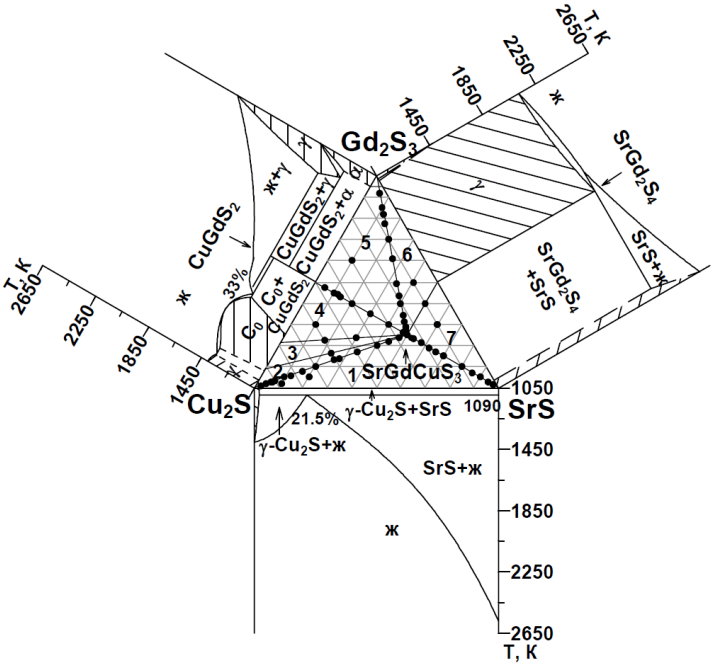


Рис. 1.20 Фазовые равновесия SrS – Gd_2S_3 – Cu_2S при 780°С [45]

1.3 Применение сложных халькогенидных соединений

Область применения сложных халькогенидов многократно выросла за последние два десятилетия благодаря разработке флюсов на основе полихалькогенидов для синтеза новых, сложных структур. В отличие от оксидов, халькогениды могут составлять множество конфигурации кристаллческой структуры из-за своей способности образовывать большое количество строительных единиц, связей халькоген-халькоген и новых структур за счет гомологии фаз [130]. С другой стороны, халькогениды имеют склонность к образованию полупроводников с регулируемой шириной запрещенной зоны из-за наличия более высокой степени ковалентности [131]. Халькогены также способствует перемещению ионов щелочных металлов через поры и каналы структуры [132, 181]. Комбинация сложных структур, полупроводниковых свойств и более мягких лигандов позволяет использовать их в самых разных областях: нелинейная оптика, фотовольтаика, термоэлектрика, твердотельные ионные проводники и ионообменники [130, 131, 132, 133]. Рассмотрим более подробно:

Датчики. В настоящее время необходимы газовые датчики, которые обладают высокими значениями чувствительности и селективности при относительно низкой (предпочтительно комнатной) рабочей температуре. Известно, что двумерные (2D) дихалькогениды переходных металлов с атомарно слоистой кристаллической структурой и превосходными электрическими характеристиками являются перспективным материалом для сенсорных устройств нового поколения. Так, хорошо известные двумерные дихалькогениды переходных металлов состоят из слоев, каждый из которых представляет совокупность трех атомных плоскостей в последовательности X-M-X (M=Mo, W; X=S, Se). Слои соединений типа M_2X_3 (M=Bi, Sb; X=Se, Te) имеют толщину около 1 нм и включают в свой состав пять атомных плоскостей, в которых последовательно чередуются атомами V и VI групп [135]. В настоящее время полупроводниковые материалы для газовых

сенсоров на основе соединений халькогенидов лантанидов слабо изучены, в сравнении с халькогенидами переходных металлов [136].

В химическом классе халькогенидов актуален поиск новых материалов со слоистой кристаллической структурой. Такие материалы как правило обладают выраженной анизотропией физических и химических характеристик благодаря наличию выделенного кристаллографического направления перпендикулярно атомным слоям, что делает их перспективными для получения нанослоев традиционными экспериментальными методами. Благодаря формирования двумернымыъ слоев $[RECuS_3]^{-2}$ в соединениях $BaRECuS_3$, имеется перспектива использования таких соединений в разного рода датчиках.

Нелинейная оптика. Поиск новых нелинейно-оптических соединений для приложений среднего и глубокого ИК-диапазона был одной из основных задач в течение последних десятилетий, мотивированной разработкой когерентных параметрических источников понижающего преобразования в тех спектральных областях, где находится большинство колебательных отпечатков молекул. Эти соединения должны удовлетворять двум основным критериям для использования в качестве нелинейных лазерных сред: расширенный диапазон прозрачности, охватывающий видимый и ближний ИК-диапазон вплоть до глубокого среднего ИК-диапазона, чтобы обеспечить безопасную накачку с помощью универсальных лазерных источников ближнего ИК-диапазона; достаточно большое двойное лучепреломление, чтобы обеспечить фазовый синхронизм при комнатной температуре во всем диапазоне их прозрачности. Кроме того, желательны и другие критерии, например – хорошие термомеханические свойства при высокой тепловой нагрузке, создаваемой лазером накачки, часто вызывающей термическое напряжение и разрушение: возможность роста кристаллов достаточно больших размеров с низким количеством дефектов, чтобы гарантировать их

использование в целях повышения конверсии. Такие характеристики нужны, например, для параметрических генераторов света [134, 137, 138].

Можно отметить, что семейства трехкомпонентных халькопиритов ($AgGaS_2$ и $AgGaSe_2$, $LiInS_2$) уже достигли технологической «зрелости», чтобы отвечать нужным параметрам и свойствам [137]. На данный момент ведется усиленный поиск халькогенидных оптически не линейных материалов [138]. В свою очередь, соединения типа $BaRECuS_3$ имеют слоистую кристаллическую структуру, что уже обуславливает анизотропные свойства материала и могут расматриваться как потенциальные материалы с оптически нелинейными свойства.

Возобновляемая энергия. Растущий спрос на возобновляемые и устойчивые источники энергии на нашей планете стимулировал разработку новых методов производства энергии. Одно из основных решений этой проблемы – использование солнечной энергии. Разработка более эффективных солнечных элементов – одна из основных задач исследования новых материалов [139, 140].

Например, солнечные элементы на основе соединений Cu_2ZnSnS_4 и Cu_2FeSnS_4 имеют высокий коэффициент абсорбции ($>10^{-4}$) и конверсию энергии в районе 12.6% [140], а соединения $Sb_2(S_{1-x}Se_x)_3$ занимают 10% рынка солнечных панелей по итогам 2020 год [141].

Соединения ряда $BaRECuS_3$ так же могут занять свою нишу в солнечной энергетике в роли подводных солнечных эллементов. Недавние исследования показали, что на глубине до 50 метров ширины оптимальная ширина запрещенной зоны солнечного элемента составляет 2.1 эВ [41].

1.4 Постановка цели и задач исследования

Проведя анализ литературных данных сложных халькогенидных соединений семейства 1113, мы выявили ряд перспективных свойств,

подходящих для применения этого семейства соединений в солнечных элементах [41]. В последние годы сложные Cu^+ -содержащие сульфиды рассматриваются в качестве перспективных тонкопленочных поглотителей в структурах солнечных элементов. Это повлекло общий интерес к кристаллохимии и свойствам халькогенидов Cu^+, включая поиск новых материалов. Анизотропная структура сложных трисульфидных соединений типа $BaRECuS_3$ может так же представлять интерес для нелинейной оптики [42, 43, 44]. Структура, представленная двумерными каркасами [$RECuS_3^{-2}$] с чередующимися между собой атомами бария, может иметь свойства двумерных фотонных кристаллов.

На сегодняшний день в литературе заявлено семь веществ из ряда $BaRECuS_3$. Все соединения заявлены лабораторией Иберса и его соавторами [32, 33]. Однако, дальнейшие работы по исследованию физико-химических свойств и изучение методов получения по данному типу соединений не проводились. Возможной причинной незаинтересованности в исследованиях является то, что основной целью было получение соединений в качестве люминофоров, либо ИК пропускных стекол. В качестве таких материалов, данный тип соединений плохо подходит. В современную эпоху, такие материалы могут быть интересны уже в других аспектах – от фотонники до солнечной энергетики. По этой причине, выявление различного рода закономерностей является решающим аспектом функционализации соединений.

Сложные сульфиды $BaRECuS_3$ образуются в квазитройных системах BaS-RE_2S_3-Cu_2S, что актуально при изготовлении монокристаллов и получении тонких пленок, так как фазовые равновесия определяют путь образования соединения из исходных сульфидов. Получение соединений ряда $BaRECuS_3$ проводился обычно ампульным методом из простых веществ, либо методом сплавления в открытой системе исходных сульфидов с последующим ампульным отжигом, как приведено в работах А.В. Соловьевой [46] и А.В.

Русейкиной [47]. Вследствие сказанного, подбор и разработка новых методов синтеза соединений третичных сульфидов $BaRECuS_3$ и схожих соединений необходимо для внедрения в производственный процесс в случае необходимости.

В соответствии с вышеизложенным, цель диссертационного исследования заключается в подборе методов синтеза и установлении общих закономерностей «состав-структура-свойство» для группы сложных сульфидных соединений ряда $BaRECuS_3$, где RE = Sc, Y, La-Lu.

Для достижения поставленных целей решались следующие задачи исследования:

1. Подбор условий твердофазных методов синтеза соединений $BaRECuS_3$ (RE = Sc, Y, La-Lu).
2. Разработка порошковых методов синтеза $BaRECuS_3$ (RE = Sc, Y, La-Lu) с использованием оксидных и сульфатных прекурсоров.
3. Определение и уточнение кристаллической структуры сложных сульфидных соединений $BaRECuS_3$ (RE = Sc, Y, La-Lu).
4. Установление морфотропного перехода в ряду соединений $BaRECuS_3$ (RE = La – Lu).
5. Расчет и построение колебательной структуры для различных структурных типов соединений $BaRECuS_3$ (RE = Sc, Y, La-Lu) на основе данных колебатеотной спектроскопии и РСА.
6. Расчет электронных структур для соединений $BaRECuS_3$ (RE=Sc, La).
7. Установление характеристик и закономерностей оптических свойств соединений $BaRECuS_3$ (RE = Sc, Y, La-Lu) в УФ-видимом диапазоне.
8. Исследование термических характеристик и их изменения для соединений $BaRECuS_3$ (RE = Sc, Y, La-Lu).
9. Исследование механизма и кинетики окисления чистых фаз $BaLaCuS_3$ при нагревании в атмосфере воздуха.

2. Экспериментальные методики

2.1 Характеристика исходных материалов и синтез прекурсоров

Для синтеза образцов сложных сульфидов использовались следующие прекурсоры: оксиды РЗЭ RE_2O_3 (RE = Y, Sc, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), CeO_2, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7, медь металлическая Cu; карбонат бария $BaCO_3$, хлорид бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, нитрат бария $BaNO_3$.

Готовились исходные растворы нитратов редкоземельных элементов $RE(NO_3)_3$ с концентрацией 1.0 моль/л. Для этого, оксиды РЗЭ прокаливались в аллундовых тиглях при температуре 900°С в течение 2 часов, далее нужную массу оксида РЗЭ растворяли в азотной кислоте; нитрата меди $Cu(NO_3)_2$ готовился концентрацией 1.0 моль/л путем растворения металлической меди в азотной кислоте; стандартный раствор нитрата бария $Ba(NO_3)_2$ готовили с концентрацией 0.1 моль/л из нитрата бария $BaNO_3$. Точную концентрацию устанавливали стандартными тетраметрическими методами [138].

Сульфиды редкоземельных элементов (RE_2S_3, EuS) получали методом сульфидирвания исходных оксидов РЗЭ в потоке сульфидирующих газов (H_2S, CS_2) [99]. Процесс сульфидирования проводили в вертикальном кварцевом реакторе при температурах 900-1050°С в зависимости от оксида РЗЭ. Навеску оксида РЗЭ помещали в кварцевый стакан и помещали в реактор. Реактор заполняли смесью аргона и сульфидирующих агентов (CS_2/H_2S), образующихся при разложении роданида аммония NH_4CSN [139], затем нагревали до нужной температуры. Температура и время синтеза для легких РЗЭ составляла 900°С и 6 часов, для тяжелых РЗЭ параметры синтеза увеличивались до 1050°С и 8 часов, соответственно. Так как прослеживается увеличение стабильности оксидной и оксисульфидной фазы с уменьшением радиуса РЗЭ, что требует большей температуры и времени синтеза для превращения всех кислородсодержащих фаз в RE_2S_3. Чистота продуктов контролировалась методом рентгенофазового анализа.

Сульфид бария BaS получали методом восстановления сульфата бария $BaSO_4$ в потоке водорода при температуре 850°С. Обрабатываемое вещество помещается в кварцевый реактор, состоящий из внешней кварцевой трубы, у которой запаяно дно и имеется газоотвод, внутреннего кварцевого стакана и газоподающей кварцевой трубки. Поток водорода, подаваемый через трубку, омывает все вещество, находящееся в кварцевом стакане. Далее реактор помещался в нагретую до необходимой температуры колонную печь (температура устанавливается ЛАТРом и измеряется термопарой). Скорость подачи водорода задавалась 3 л/ч. В качестве исходного вещества для получения сульфида бария применялся сульфат бария $BaSO_4$ ч.д.а. Длительность синтеза составляла 19 часов. По окончании синтеза, чистоту сульфида бария подтверждали методом рентгенофазового анализа.

Получение сульфида меди $Cu_{1,95}S$ проводился методом прямого ампульного синтеза. Для чего использовали навески из металлической меди Cu (х.ч) и плавленой серы S (х.ч.), в мольном соотношении 1.95:1. Данная стехиометрия выбрана по причине бертолидной природы соединений $Cu_{2-x}S$ и сложного фазового равновесия в диаграмме состояния Cu-S. Отжиг проводился при постепенном увеличении температуры до 900°С в течение недели. Далее муфельную печь медленно охлаждали до комнатной температуры в течении двух дней. Чистота соединения устанавливался дифрактомметрическим и термическим методами анализа.

2.2 Методы синтеза сложных сульфидов

2.2.1 Ампульный метод синтеза

Прямой ампульный синтез проводится непосредственно из простых веществ. Для этого берутся навески исходных реагентов в соответствии с расчетами относительно стехиометрии уравнения реакции.

$$Ba + Cu + RE + 3S = BaRECuS_3 \quad (2.1)$$

Далее смесь веществ засыпается в кварцевую ампулу, вакуумируется и запаивается на газовой горелке. Затем ампула помещается в муфельную печь, которая постепенно нагревается во избежание взрыва из-за присутствия компонентов, переходящих в газовую фазу (S, Se), выдерживается необходимое время до полного проведения реакции.

Данный метод подходит для температур до 1377°С, что соответствует точке начала размягчения кварца. Так же желательно не выдерживать кварцевые ампулы при температуре 573°С, так как при данной температуре идет фазовый переход из α-кварца в β-кварц, и ампула подвергается разрушению. Так же не рекомендуется проводить длительные отжиги в кварцевых ампулах при температурах выше 1000°С, по причине постепенной раскристализации кварца.

2.2.2 Метод сплавления на установке ТВЧ

Сплавление простых сульфидов проводили на установке токов высокой частоты. Нагрев осуществляется за счет скин – эффекта на проводниках, материалом которых может служить графит или тантал с возможной температурой нагрева до 2000°С и 2900°С соответственно [140].

В данной работе использовали граффитовый тигель, так же являющейся нагревательным эллементов. Для уменьшения теплопотери, графитовый тигель помещали в аллундовый стакан с крышкой. Алундовый стакан помещают в кварцевый реактор, который помещают в установку ТВЧ. Высокотемпературную обработку проводили в атмосфере аргона, предварительно несколько раз вакуумировав реактор с последующей продувкой аргоном. Длительность и температура обработки определялась экспериментально.

2.2.3 Метод сульфидирования

Установка для синтеза методом сульфидирования показана на рисунке 2.1. Для синтеза сульфидных фаз использовали вертикальный реактор, в

котором поток газов проходит сквозь слой обрабатываемого вещества и обеспечивается наилучший контакт между газообразной и твёрдой фазами, а также отвод продуктов взаимодействия из зоны реакции. Температуру в печах контролировали с помощью хромель-алюмелевых термопар.

Сульфидирующие агенты получаются через разложение роданита аммония [139]. Температура плавления NH_4SCN составляет 220°C, а температура разложения составляет 240°C. Роданид аммония помещали в реактор из химического стекла и нагревали до температуры разложения. Из расплава выделяются газообразные NH_3, H_2S, CS_2 и другие соединения, а в реакторе остаётся малолетучий водорастворимый осадок. Для процессов сульфидирования наиболее важными из продуктов разложения являются сероводород и сероуглерод. Выделяющийся аммиак вступает во взаимодействие с сероводородом, образуя кристаллический сульфид аммония, который конденсируется в холодной части реактора. В реактор синтеза сульфидирующих агентов подается аргон. Это позволяет контролировать поток сульфидирующих газов. Напор подачи аргона составляет примерно 0.5 - 1.0 мл/сек.

Температура обработки может изменяться от комнатной до 1300°C. Нижний предел температур определяется характером взаимодействия сульфидирующих газов с обрабатываемым веществом, а верхний предел – возможностями электропечей и рабочей температурой кварца.

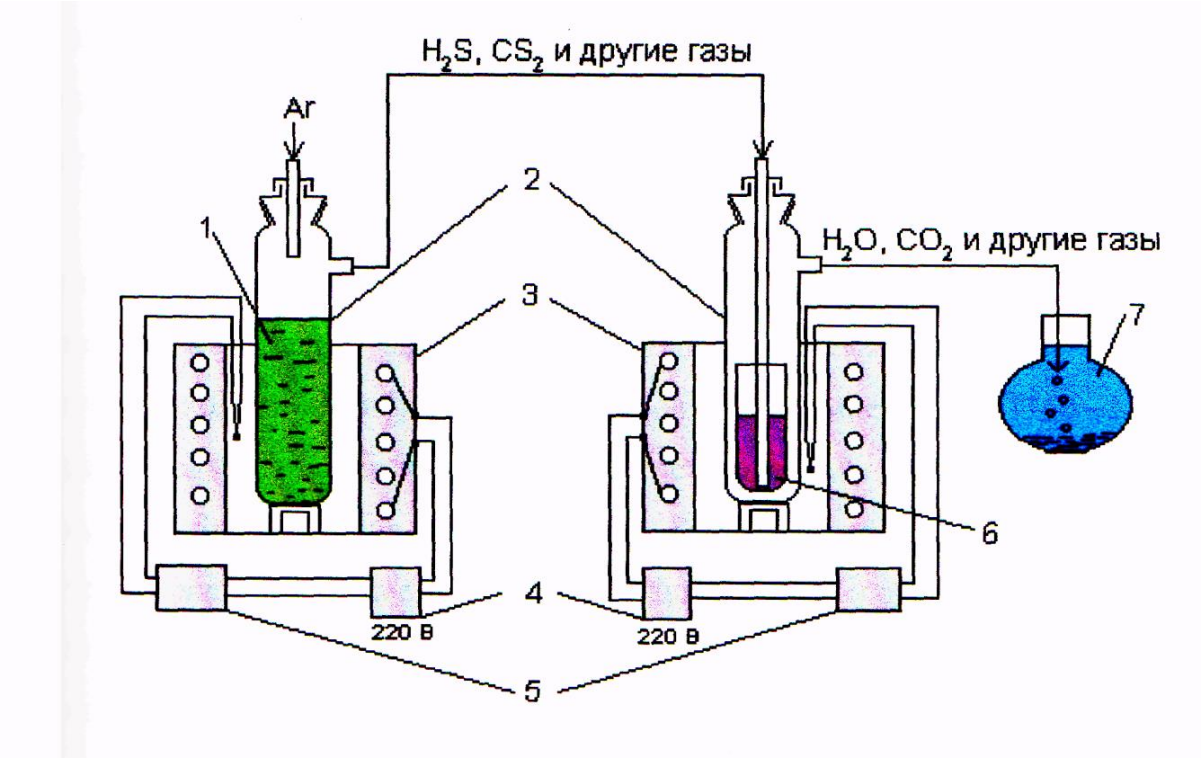


Рис. 2.1. Схема установки синтеза веществ в потоке сульфидирующих агентов. 1 – NH_4CNS (роданид аммония); 2 – реакторы; 3 – печи электронагрева; 4 – блок регулирования мощности электроэнергии, подаваемой на печь; 5 – показывающий прибор; 6 – обрабатываемое вещество; 7 – раствор $NaHCO_3$.

2.2.4 Сольвотермальный метод синтеза

Сольвотермальный метод синтеза позволяет получать различные химические соединения и материалы при использовании физико-химических процессов в закрытых системах, основанный на способности органических растворителей или водных растворов переводить в растворимое состояние соли при относительно невысоких температурах (100-400°С).

Исходные реагенты помещали в ампулу из «пирекса» (примерно 10% заполняющего объема трубки) в атмосфере воздуха и запаявали. Затем ампулу помещали в автоклав из нержавеющей стали объемом 100 мл (примерно 80% заполняемого объема воды для выравнивания давления). Автоклав нагревали до 160°С в сушильном шкафу и выдерживали трое суток. После охлаждали до

комнатной температуры, продукты промывали дистиллированной водой и изопропиловым спиртом.

Исходными реагентами являлись хлориды и нитраты металлов. Растворителем служил этилендиамин ($H_2NCH_2CH_2NH_2$), который является отличным растворителем для сольвотермического синтеза халькогенидов металлов [141]. Относительно низкое критическое давление позволяет проводить многие реакции в толстостенных стеклянных трубках в мягких температурных условиях (~180°C). Это значительно упрощает процедуру реакции и во многих отношениях более эффективно по сравнению с реакциями в реакторе высокого давления.

Сульфидирующий агент получали *in situ*, путем растворения серы в этилендиамине. При этом образуется сульфидный комплекс, в дальнейшем принимающий участие в ионном обмене [142].

$$2(R–NH_2) + S_8 \rightarrow (R–NH_3^+)(RNH–S_8^-) \quad (2.2)$$

По литературным данным, таким способом были получены сложные сульфиды $BaAgSbS_3$ и $BaAgSbS_3 \cdot H_2O$ [143].

2.3 Методы исследования

2.3.1 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный методы анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА) и рентгеноструктурный анализ (РСА) применяли для определения фазового состава образцов, установления сингонии, индицирования и определения параметров элементарных ячеек, характеристик структуры. Для РФА и РСА применялся метод порошковой рентгеновской дифракции по Брэггу-Брентано при комнатной температуре. В основе рентгенодифракционного анализа лежит принцип индивидуального набора межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей рассеяния рентгеновского излучения (I/I_o) для каждой кристаллической

структуры вещества. Межплоскостные расстояния рассчитываются по формуле Вульфа-Брега:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

где d – межплоскостное расстояние; θ – угол скольжения рентгеновского излучения относительно плоскостей направления в кристалле (hkl); n – порядок отражения; λ – длина волны рентгеновского излучения.

РФА осуществляли на дифрактометре «ДРОН-7» Cu-K$\alpha_{ср}$ излучение, графитовый (111) монохроматор. Съемку осуществляли в областях 5-90 градусов 2Θ с шагом съемки 0,02 градусов 2Θ. Для фазового анализа использовалось ПО Match! 3 crystal impact [144] с картотеками PDF-2 и COD.

РСА проводился на дифрактометре «D8 ADVANCE» Cu-K$\alpha_{ср}$ излучение[1]. Съемку осуществляли в областях 5-150 градусов 2Θ с шагом съемки 0.016 градусов 2Θ. Диапазон 2θ 10-70º был измерен с щелью шириной 0.6 мм, а время экспозиции составляло 7 с на шаг, диапазон 2θ от 70 до 150º был измерен с щелью шириной 2 мм и 12с на шаг. Большие щели позволяют заметно увеличить интенсивность высокоугловых рефлексов без потери разрешения, поскольку больше угловые рефлексы достаточно широки, чтобы на них не влиял луч с большей расходимостью. Интенсивность $\sigma(I_i)$ всех точек для рисунков были рассчитаны с использованием значений интенсивности I_i: $\sigma(I_i)=I_i^{1/2}$. Интенсивности и полученные значения интегральной интенсивности были дополнительно нормализованы: $I_{i\ norm} = I_i \times 0.6 \times 7/$ (ширина щели × экспозиция), $\sigma_{norm}(I_i) = \sigma(I_i) \times 0.6 \times 7/$ (ширина щели × экспозиция), с учетом фактического значения ширины щели расходимости, которое использовалось для измерения каждой конкретной интенсивности I_i. Таким образом, преобразованные дифрактограммы имеют обычный вид во всем диапазоне 2θ

[1] Рентгеносруктурная съемка проведена М.С. Молокеевым (ИФ СО РАН)

от 5 до 150º, но все точки под большим углом имеют малые значения интегральной интенсивности.

Применялся метод уточнения дифрактометрической модели способом Ритвельда при помощи ПО PowderCell 3.3 [145] и TOPAS 4.2 [146] для уточнения фазового состава и кристаллохимических параметров. Для определения сингонии и индицировании кристаллической решетки использовали ПО TOPAS 4.2[2].

Метод Ритвельда основан на нахождении степени соответствия между измеренной и теоретической дифрактограммой, вычисленной по модели предполагаемой структуры. Вычисление (уточнение) параметров кристаллической решетки – межплоскостных расстояний и углов между атомными плоскостями исследуемого кристаллического вещества проводится с использованием статистических моделей по уравнению, приведенному ниже.

$$I(2\theta)=B(2\theta)+k\sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \text{ X } T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl}-2\theta) \quad (2.4)$$

где B(2θ) – параметры фона, k – коэфицент пропорциональности, p_{hkl}– определяется структурной моделью, LPG – вклад от спектра источника, «инструмента» и образца , T_{hkl} – текстурирование, P_{hkl} – профильная функция $2\theta_{hkl}$ – параметры элементарной ячейки и сдвиг нуля, F_{hkl} – атомная функция [145, 146].

Критерием качества математического описания дифрактограммы служат *R*-факторы достоверности: R_{wp}, R_p, R_B и степень соответствия – χ^2. Данные факторы должны стремиться к нулю, а степень соответствия – к единице. Но не существует пороговых или принятых значений, определяющих, что представляет собой хорошее соответствие. Самый популярный и общепринятый показатель качества – это степень соответствия,

[2] Индицирование проведено М.С. Молокеевым (ИФ СО РАН)

которая должна приближаться к единству при идеальной совместимости, хотя это бывает редко. На практике лучший способ оценить качество – это визуальный анализ соответствия путем нанесения разницы между наблюдаемыми и расчетными данными в одном масштабе [147, 148].

2.3.2 Термический и термогравиметрический методы анализа

Синхронный термический анализ (СТА) в зависимости от задач применяли для определения температур и теплот плавления, исследования механизма окисления веществ и их образования из исходных сульфидов.

Термический анализ для исследования механизма образования соединений, определения температуры и энтальпии плавления проводился в графитовых тиглях в потоке гелия He (99.999%,) с использованием прибора STA 449 F3 Jupiter, оборудованного высокотемпературной термопарой (W3%Re - W25%Re) и печью с вольфрамовым элементом нагревания до 2400°C, водяное охлаждение. Масса анализируемого порошка составляла 60-90мг ± 0.01мг. Погрешность измерения температуры составляла 0.3^{o}C. Возможная погрешность определения энтальпии фазового перехода ~ 1.8%. Скорость нагрева составляла 10±0.2 ^{o}C/мин.

Исследования механизма окисления проводили в корундовых тиглях в потоке искуственного воздуха O_2/Ar (99.999%) с использованием прибора STA 449 F5 Jupiter, оснащенного термопарой S типа (Pt – PtRh) и печью с карбид кремниевым элементом нагревания до 1600°C, водяное охлаждение. Масса порошковых образцов составляла 50-100мг ± 0.03мг. Погрешность измерения температуры составляла от 0.1^{o}C до 0.8 ^{o}C для разных скоростей нагрева.

Результаты экспериментов ДСК/ТГ обрабатывались в пакете программ Proteus-6 [149]. Для установки STA 449 F3 Jupiter, точка начала эффекта определялась экстраполяцией от максимума эффекта в тангециальной точке к базовой линии кривой ДСК. Начало эффектов для установки STA 449 F5 Jupiter определялись по максимому эффектов кривой ДСК.

2.3.3 Спектроскопические методы исследования[3,4,5,6]

Спектральные исследования ультрафиолетовой (УФ), инфракрасной (ИК), видимых областей и комбинационного рассеивания (КР) применялись для исследования и подтверждения структурных особенностей, вычисления ширины запрещенной зоны, расчета функциональной плотности. Измерения оптического поглощения в УФ-видимой области проводили с использованием спектрометра UV-2600 Series Shimadzu с использованием $BaSO_4$ в качестве эталонного образца, при этом исследуемые порошковые образцы материалов помещали в держатель порошковых образцов объемом 0,16 мл при комнатной температуре. Инфракрасный (ИК) спектр поглощения регистрировали с помощью спектрометра с Фурье-преобразованием VERTEX 80v (Bruker Optik GMBH) в спектральном диапазоне от 50 до 600 см$^{-1}$ со спектральным разрешением 4 см$^{-1}$. Спектры снимали со спрессованной таблетки диаметром 13 мм при комнатной температуре. Неполяризованный рамановские (КР) спектры порошков измеряли при комнатной температуре в прямоугольной геометрии рассеяния в диапазоне частот от 15 см$^{-1}$ до 320 см$^{-1}$ с помощью спектрометра с тройной решеткой Trivista 777 (Princeton Instruments) и лазера накачки 659.57 нм Flamenco (Cobolt). Спектральное разрешение составляло ~ 1 см$^{-1}$. Также использовали спектрометр рамана Jobin Yvon T64000, работающий в режиме двойного вычитания. Спектры регистрировали с использованием ПЗС с жидким азотом, охлажденного до 140 K. Спектральное разрешение на стороне Стокса составляло около 1 см$^{-1}$. Спектры регистрировали на длине волны возбуждения 514.5 нм с помощью лазера Spectra Physics Stabilite.

---

[3] Съемка КР спектров проводилась Александровским А.С. и Крыловым А.С. (ИФ СО РАН)
[4] Съемка КР спектров $BaScCuS_3$ проводилась Леонидовым И.И. (ИХТТ УрО РАН)
[5] Съемка ИК спектров проводилась Шстаковым Н.П. (ИФ СО РАН)
[6] Съемка УФ спектров проводилась Максимовым Н.Г. (ИФ СО РАН) и Поламарчук И.В. (ТюмГУ)

2.3.4 Сканирующая электронная микроскопия[7]

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) применялась для исследования морфологии и элементного состава порошков и образцов после плавления. Спектры и микрофотографии снимались с помощью растрового электронного микроскопа Tescan MIRA3 LMU с приставкой Oxford Instruments Ultim Max 65 при ускорении 20 кВ. Для накопления и обработки спектров использовалось ПО Oxford Instruments AZtec. В силу полупроводниковой природы образцов напыление проводящих покрытий не использовалось. Порошковые образцы переносили на электропроводящую углеродную липкую ленту, приклеенную к медному цилиндру диаметром 1 см и высотой 1.5 см. Порошковые образцы насыпали и остатки встряхивали, чтобы избежать попадания в рабочую камеру не прилипших частиц. Литые и цельные образцы после плавления раскалывали и переносили на углеродную ленту.

2.4 Расчётные методы

2.4.1 Расчёт функциональной плотности[8]

Вычисления в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) выполнялись с использованием плосковолнового псевдопотенциального метода, реализованного в коде CASTEP [150]. Для оптимизации структурных параметров $BaRECuS_3$ использовалось приближение локальной плотности (LDA), основанное на параметризации Пердью и Цунгера [151] численных результатов Сиперли-Алдера (CA-PZ) [152]. Использовались (OTFG) пседвопотенциалы сгенерированные кодом CASTEP. В качестве валентных считались электроны на орбиталях $5s^25p^66s^2$ для Ba, $5s^25p^65d^16s^2$ для La, $3s^23p^63d^14s^2$ для Sc, $3d^104s^1$ для Cu и $3s^23p^4$ для S. Критерий сходимости при самосогласованном расчёте полной энергии (SCF)

[7] Съемка электронных изображения проводилась Бобылевым А.Н. (ТюмГУ)
[8] Расчёт в рамках теории функционала плотности проводился Орешонковым А.С. (ИФ СО РАН)

был установлен равным $5.0 \cdot 10^{-8}$ эВ/атом. Допуск сходимости по силам при оптимизации геометрии был равен не более 0.001 эВ/Å, а отличие от нулевого давления не превышало 0.01 ГПа. Энергия обрезания псевдопотенциалов составляла 1210 эВ, для интегрирования по зоне Бриллюэна (ЗБ) использовалась сетка Монкхорста-Пака [153] размером 2x6x2. Фононные спектры в Г точке ЗБ вычислялись в рамках теории возмущений функционала плотности и метода конечных смещений [154, 155].

2.4.2 Расчёт оптической ширины запрещенной зоны

Расчет оптической ширины запрещенной зоны осуществлялся с помощью изображений Таука, где строится зависимость пропускания $(\alpha h\nu)^{1/r}$ ($см^{-1/r}$) от энергии фотона $h\nu$ эВ [156], и методом построения графиков зависимости функции Кубелка-Мунка $F=(1-R)^2/2R$ от энергии фотона $h\nu$ эВ [157]. В обоих случаях числовое значение края запрещенной зоны вычисляется методом экстраполяции перегиба насыщения на абсциссы координат.

2.4.3 Расчеё кинетических параметров окисления[9]

Кинетические параметры стадий окисления рассчитывали по данным ДТА при различных скоростях нагревания: 1, 3, 10, 15 и 20 °С/мин. Кинетические характеристики определяли с помощью модели Киссинджера в линеаризованном виде в стандартной программе линейной регрессии [158]:

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{E} \cdot R ln \frac{b}{T^2} + \frac{R}{E} ln \frac{AR}{E} \quad (2.5)$$

где T – температура, при которой скорость процесса является максимальной (К), b - скорость нагрева (К/с), E – энергия активации, A – предэкспоненциальный множитель.

[9] Расчет энергии активации проводился Хритохиным Н.А. (ТюмГУ)

3. Синтез соединений $BaRECuS_3$ (RE = Sc, Y, La-Lu)

3.1 Ампульный метод получения из исходных сульфидов

Ампульный метод синтеза проводился путем отжига различных вариантов исходных веществ при температуре 900°C в предварительно вакуумированых запаянных кварцевых ампулах в течении 168 часов. Эксперимент проведен для неодима и самария. Исходя их того, что, основные сульфиды ряда РЗЭ устойчивы и имеют некоторые общие соединения с сульфидами бария или меди, то можно спрогнозировать итоги синтеза и для других соединений ряда РЗЭ. Было опробовано два варианта ампульного синтеза.

В первом варианте взяты исходные сульфиды BaS, $Cu_{1,95}S$ и Sm_2S_3 в мольном соотношении 2:1.02:1. Таким образом, получено соединение $BaSmCuS_3$ с посторонними фазами металлической меди и $BaSm_2S_4$ (Рис. 3.1). Такой результат может быть связан с быстрым охлаждением, что могло повлечь за собой нарушение термодинамического равновесия в системе. Cu_2S является соединением берталидного типа, при этом устойчивость его растет с уменьшением содержания меди [14]. По этой причине прекурсором является фаза $Cu_{1.95}S$. Однако в системе Cu-Cu_2S отсутствуют твердые растворы, что делает устойчивость одновалентного сульфида меди, сильно зависящей от термодинамических факторов.

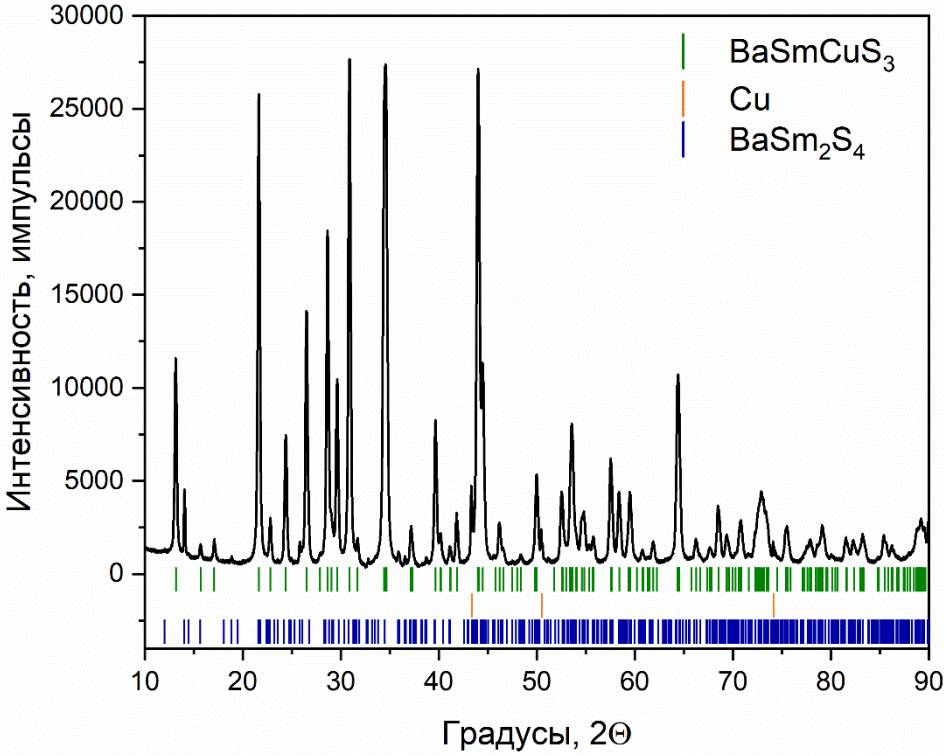


Рисунок 3.1 Дифрактограмма смеси сульфидов BaS, $Cu_{1.95}S$ и Sm_2S_3 после ампульного отжига.

Во втором варианте использовались BaS, Sm_2S_3, металлический порошок меди и элементарная сера. Мольное соотношение навески 2:1:2:2. Опыт повторялся два раза по причине взаимодействия веществ с остаточным воздухом. Для первого опыта получена фаза $BaSmCuS_3$ с примесью $BaSO_4$, $CuSmS_2$ и $Cu_{2-x}S$. Причина попадания воздуха – недостаточность вакуумирования. Для предотвращения возможности присутствия остаточного воздуха было увеличено время вакуумирования, а ампула и исходные вещества предварительно продувались аргоном. Повторный опыт дал чистую фазу $BaSmCuS_3$.

Для получения $BaNdCuS_3$ использовали смесь сульфидов $NdCuS_2$ и BaS взятых в мольном соотношении 1:1. Таким образом получена чистая фаза $BaNdCuS_3$, по данным РФА примесей не обнаружено.

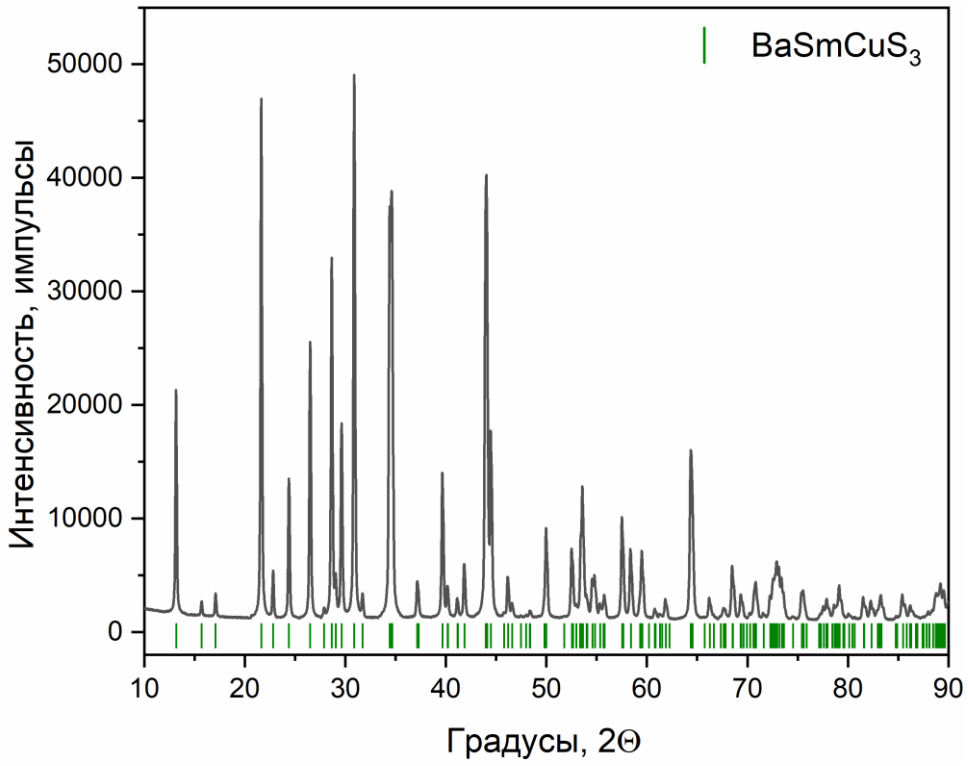


Рисунок 3.2 Дифрактограмма смеси сульфидов BaS, Sm_2S_3 с Cu и S после ампульного отжига

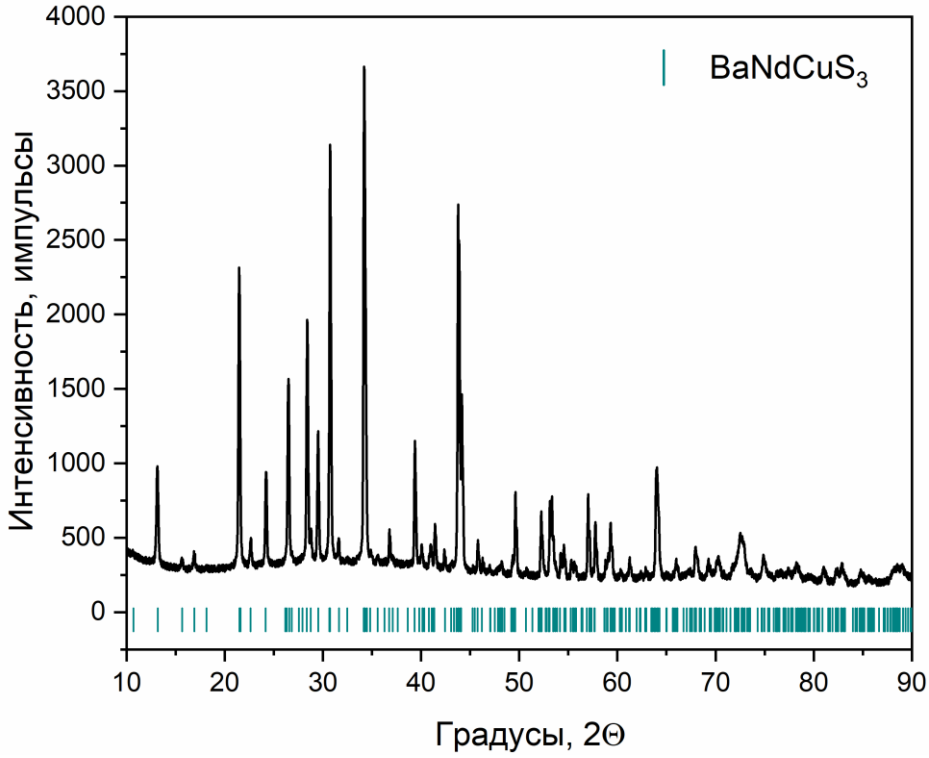


Рисунок 3.3 Дифрактограмма смеси сульфидов $NdCuS_2$ и BaS после ампульного отжига

Ампульный метод получения соединения $BaRECuS_3$ состоит из трех этапов:

1) Получение исходных сульфидов и прекурсоров,
2) Вакуумирование и запаивание ампул со смесью сульфидов,
3) Долгосрочный отжиг.

Ампульный метод синтеза из простых сульфидов обладает рядом сложностей и недостатков среди которых: длительность процесса, высокие требования к чистоте исходных веществ, большое количество возможных равновесий, связанное с образованием промежуточных продуктов (двойные сульфиды). Помимо этого, необходим подбор скоростей нагрева и охлаждения для ампульного отжига. Большая скорость нагрева, с высокой вероятностью, вызовет разрыв ампулы или распад Cu_2S на $Cu_{2-x}S$ и металлическую медь. В качестве альтернативного процесса синтеза соединений можно рассмотреть прямой ампульный метод с использованием чистых металлов и элементарной серы, как это проводилось в работах Иберса [5]. Но данный процесс требует дополнительного оборудования в виде инертного бокса, а чистые металлы являются гораздо более дорогостоящими реактивами, чем их оксиды или соли.

Отдельно стоит отметить, что ампульным методом синтеза, при очень малой скорости нагрева и охлаждения, можно получить монокристальные образцы [5]. Однако, это также требует специальное нагревательное оборудование и большие время затраты, хотя с использованием затравочного кристалла это время можно сократить.

3.2 Синтез сложного сульфида через сплавление исходных сульфидов

Метод синтеза через плавление осуществлялся нагреванием исходных навесок сульфидов BaS, $Cu_{1.95}S$ и Sm_2S_3 в графитовом тигле в потоке инертного газа (Ar). Температуры составляли ~1500°C по 2 цикла расплав-кристаллизация по 5-10 минут. Остывание происходило при комнатной температуре в потоке аргона в течение ~20 минут. Получен литой образец

$BaSmCuS_3$ с фазами BaS, α-Sm_2S_3 и $BaCu_2S_2$ (Рис.3.4). Образование целевого продукта $BaSmCuS_3$ и примесного соединения $BaCu_2S_2$ говорит о многостадийности процесса.

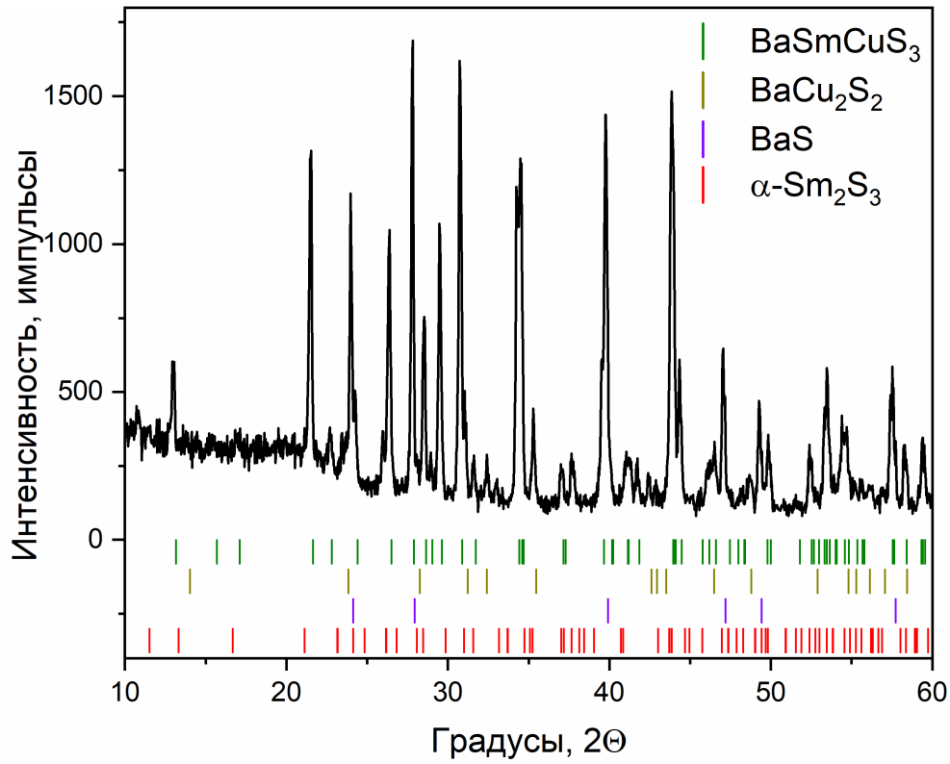
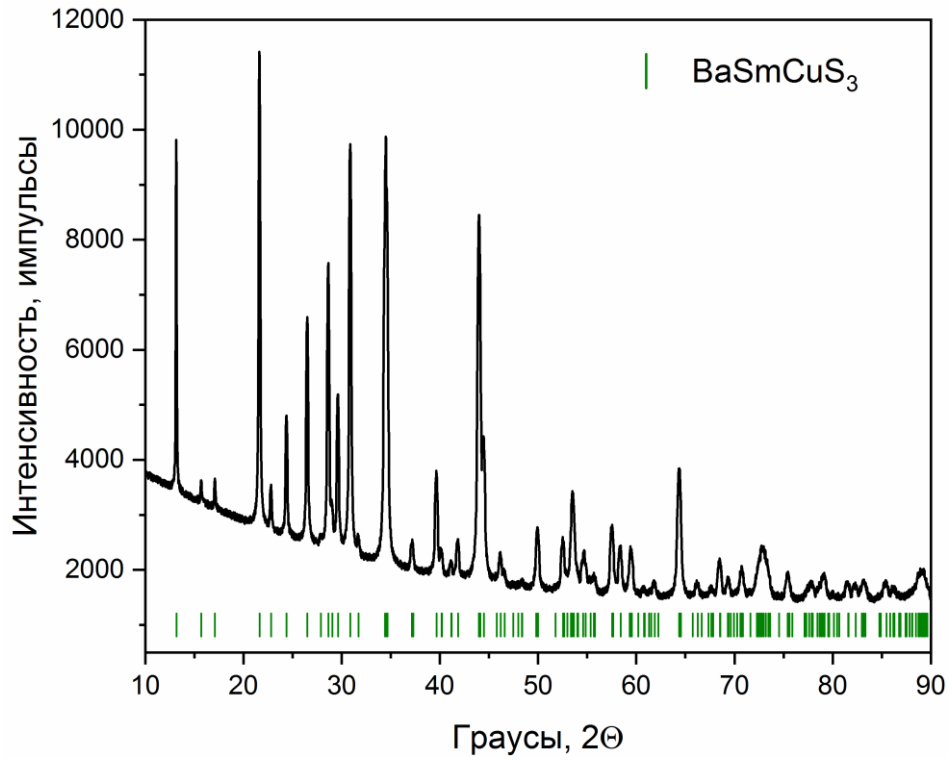
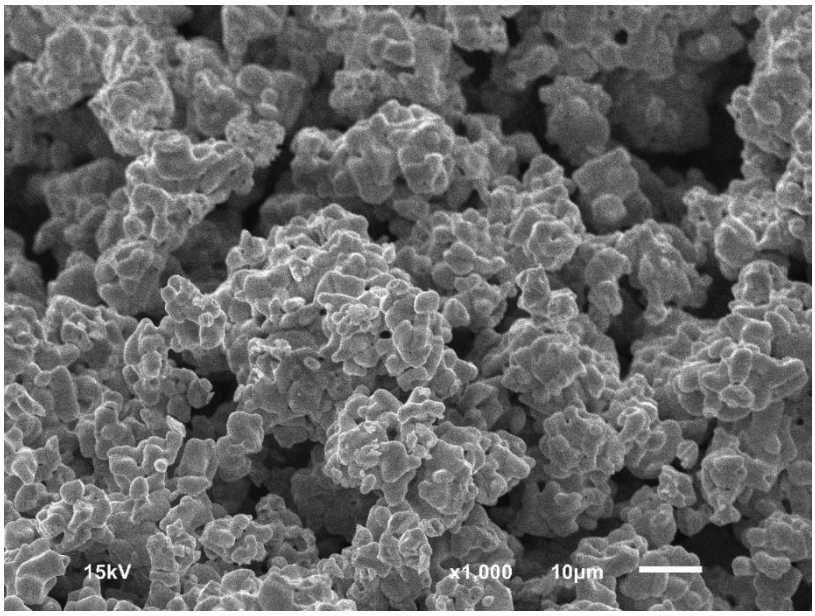


Рисунок 3.4 Дифрактограмма смеси сульфидов BaS, $Cu_{1,95}S$ и Sm_2S_3 после сплавления на ТВЧ

Для гомогенизации образец $BaSmCuS_3$ был помещен в кварцевую ампулу, провакуумирован и запаян, после чего отжигался в муфельной печи при 900°С в течение 24х часов. Таким образом был получен гомогенный образец $BaSmCuS_3$ (Рис. 3.5а), представляющий из себя твердый материал очень пористой структуры, что видно на изображениях РЭМ (Рис. 3.5б).



(а)



(б)

Рисунок 3.5 (а) дифрактограмма и (б) изоброжение микроструктуры $BaSmCuS_3$ после отжига на 900°C в течение 24х часов.

Методика получения фаз $BaRECuS_3$ через сплавление состоит из этапов:

1) Получение исходных сульфидов и прекурсоров,
2) Сплавление образцов в инертной атмосфере,
3) Вакуумирование и запаивание ампул,
4) Долгосрочный отжиг.

Пренебрегая неполной кристаллизацией $BaSmCuS_3$ из расплава исходных сульфидов, был установлен механизм реакции образования $BaSmCuS_3$ синхронно-термическим методом анализа (рис.3.5).

Потеря массы обусловлена выделением серы в газовую фазу при образовании соединений из нестехиометрического сульфида меди и сульфида бария. Реакция протекает по схеме:

1) $BaS + 2{,}04Cu_{1,95}S \rightarrow BaCu_4S_3 + 0{,}02S\uparrow$
2) $BaCu_4S_3 + BaS \rightarrow 2BaCu_2S_2$
3) $Sm_2S_3 + 2{,}04Cu_{1,95}S \rightarrow 2CuSmS_2 + 0{,}02S\uparrow$
4) $BaCu_2S_2 + 2CuSmS_2 + 3BaS \rightarrow 4BaSmCuS_3$ (3.1)

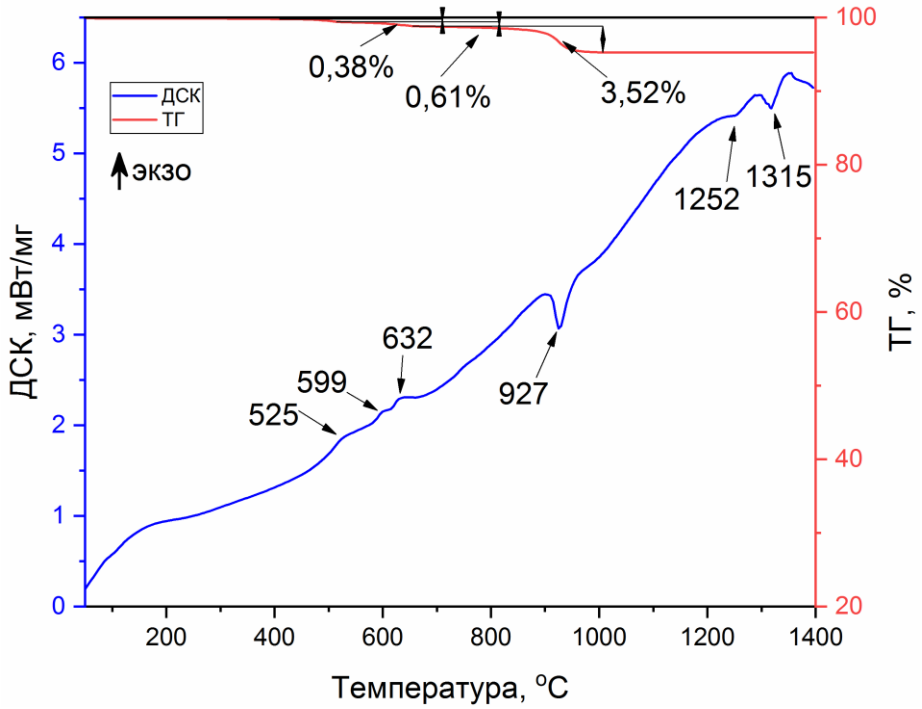


Рисунок 3.5 ДСК/ТГ процесса образования` $BaSmCuS_3$

Процесс образования $BaSmCuS_3$ установлен по фазовым диаграммам BaS-Cu_2S [159], BaS-Sm_2S_3 [160] и Sm_2S_3-Cu_2S [161]. Первые три экзо эффекта (525 ^oC, 599 ^oC, 632 ^oC) сопровождаются незначительной потеряй массы и скорее всего связно с образованием соединения $BaCu_4S_3$. При дальнейшем нагревании идет инконгруэнтное плавление до $BaCu_2S_2$ с последующим разложением соединения до BaS и расплава. Далее возникает эндо эффект при 927^oC, данный эффект сложно отнести к какому-либо эффекту согласну литературным данным. Однако ближе всего лежит температурный эффект плавления точки эфтектики $CuSmS_2$-Cu_2S. Потеря массы в этот момент в сумме составлят 4,51%, что соотвествует установлению стехиометррического значения меди и серы по уровнению;

$$Cu_{1.95}S \rightarrow 1{,}02Cu_2S + 0.05S \quad (3.2)$$

Следующий эндотермический эффект происходит при 1252 ^oC и может быть отнесен к инконгруэнтному плавлению $CuSmS_2$. Последний эндотермический эффект при 1315 ^oC относится к инконгруэнтному плавлению $BaSmCuS_3$. В целом, смещение температур объясняется многокомпонентным влиянием включающие в себя эвтектические взаимодейчтывия. Помимо смещения температур эффектов стоит отметить отсутствия эндотермических эффктов после 700 ^oC которые должны быть связаны с теплотой образования соединенй. Скорее всего, эффекты образования на много меньше, чем значиния телот плавления веществ и эвтектических смесей.

Температуры плавления соединений и эвтектических составов хорошо согласуется и их сравнение с эксперементальными данными приведены в Табл. 3.1. Данный опыт подтверждает, что при образовании $BaSmCuS_3$ устанавливается сложное термодинамическое равновесиею При температурной выдержки до 1300^oC образуется соединение $BaSmCuS_3$ через взаимодействие промежуточной фазы $BaCu_2S_2$ с исходными сульфидами BaS

и Sm_2S_3. Ожидается, что примерно такой же путь протекания реакции характерен при образований остальных соединений $BaRECuS_3$.

Таблица 3.1 Сравнения температур плавления сульфидов с эксперементальными значениями [159, 160, 161]

Вещество	$BaCu_4S_3$	$BaCu_2S_2$	$CuSmS_2$-$Cu_2S_{эвт}$	$CuSmS_2$	$BaSmCuS_3$
$T_{пл}$, °C (лит.)	662	762	1070	1162	1370*
$T_{пл}$, °C	632	-	927	1252	1315

* Температура плавления установлена в данной работе

3.3 Сульфидирование оксидной шихты

Смесь из простых оксидов РЗЭ, оксида бария и оксида меди (II) показала себя неэффективной по ряду причин:

- гигроскопичность оксида бария и не постоянный состав кристаллогидратов гидроксида бария;

- необходимость гомогенизированние смеси оксидов путем долгого перемешивания;

- плохая реакционная способность отдельно взятых оксидов, вследствие чего увеличивается время синтеза и эксплуатируемые температуры;

- сложная гетерогенная реакция по твердофазному принципу, в которой взаимодействуют сразу три фазы

Для устранения вышеуказанных причин оксидную шихту получали, используя нитратный метод. Данный метод заключался в том, что прекурсоры смешивались в заданном составе и растворялись в избытке азотной кислоты. Для растворения использовали стабильные соединения: прокаленные оксиды РЗЭ, карбонат бария и очищенную металлическую медь. Смесь исходных компонентов помещали в термостойкий стакан с плоским дном, затем добавляли 10 мл концентрированной азотной кислоты HNO_3 (избыток

кислоты ~ 21%). Для наилучшего растворения смесь прогревали на лабораторной плитке до полного исчезновения твердых компонентов. Растворы исходных нитратов образовывались по реакциям:

$$2BaCO_3 + RE_2O_3 + 2Cu + 18HNO_3 \rightarrow 2Ba(NO_3)_2 + 2RE(NO_3)_3 + 2CuNO_3 +$$

$$+ 9H_2O + 4NO_2\uparrow + 2CO_2\uparrow \quad (3.3)$$

$$6BaCO_3 + Pr_6O_{11} + 6Cu + 54HNO_3 \rightarrow 6Ba(NO_3)_2 + 6Pr(NO_3)_3 + 6CuNO_3 +$$

$$+ 27H_2O + 12NO_2\uparrow + 6CO_2\uparrow + 4O_2\uparrow \quad (3.4)$$

Далее растворы упаривались при температуре 300°С. В процессе нагревания цвет раствора изменялся с синего на зеленый и появился бурый газ (NO_2). Это указывает на образование соединения или комплекса на основе меди, а выделение газа указывает на протекание окислительно-восстановительной реакции, предположительно связанной с изменением валентности $Cu^{+2} \rightarrow Cu^{+1}$. Температура поддерживалась вплоть до испарения всех летучих компонентов, окончание процесса испарения оценивалось визуально. В результате такой обработки образовался темно-зеленый спек. После стадии выпаривания химический стакан охлаждали и извлекали спек. Затем продукт растирали в агатовой ступке. Порошок помещали в кварцевый стакан и отжигали в атмосфере воздуха при 900 °С в течение 2 часов. В это время происходила реакция разложения с выделением бурого газа. После отжига кварцевый стакан охлаждали до комнатной температуры и конечный продукт растирали в агатовой ступке. Продуктом разложения нитратов являлся пористый спек черного цвета. В результате получили стехиометрическую смесь оксидов. После измельчения оксидная шихта изучалась методом РФА и затем сульфидировалась по стандартной методике.

Установленные фазовые составы оксидных смесей для ряда РЗЭ приведены в таблице 3.2. Как видно из данных таблицы, при уменьшении иона РЗЭ уменьшается содержание его в сложном оксидном составе вместе с катионами Ba^{+2} и Cu^{+2} и увеличивается собственная концентрация оксида

RE_2O_3. Оценка фаз проводилась качественно. Установление точного соотношения фаз имеет ряд сложностей, таких как: твердые растворы неизвестного состава и сложной химической структуры; малый размер кристаллитов дает большое уширение рефлексов, вследствие чего идет их наложение друг на друга; в некоторых образцах шихты присутствует гало, что свидетельствует о потери кристалличности (стеклование, эффективный размер кристаллов, близких к наноразмерным). Также присутствуют не идентифицированные рефлексы. Визуальная оценка подтверждает увеличение оксида РЗЭ в шихте с уменьшением его ионного радиуса.

Таблица 3.2 Фазовый состав оксидной шихты в соответствии с редкоземельным элементом.

РЗЭ	Y	La	Sm	Dy	Ho	Tm
Фазовый состав	$Ba_3YCu_2O_{6.5}$ BaY_2O_4 Y_2O_3 $Ba_2Cu_2O_5$	La_2CuO_4 La_2O_3 $Ba_2Cu_3O_5$	$BaCu_2O_2$ Sm_2O_3 $BaSm_2CuO_5$	$Ba_2DyCu_{3-x}O_7$ $BaDy_2Cu_xO_5$ Dy_2O_3	$BaCuO_2$ $BaCuHo_2O_5$ Ho_2O_3	Tm_2O_3 $Ba_2Cu_3O_5$ $Ba_5Cu_3TmO_{0,5}$

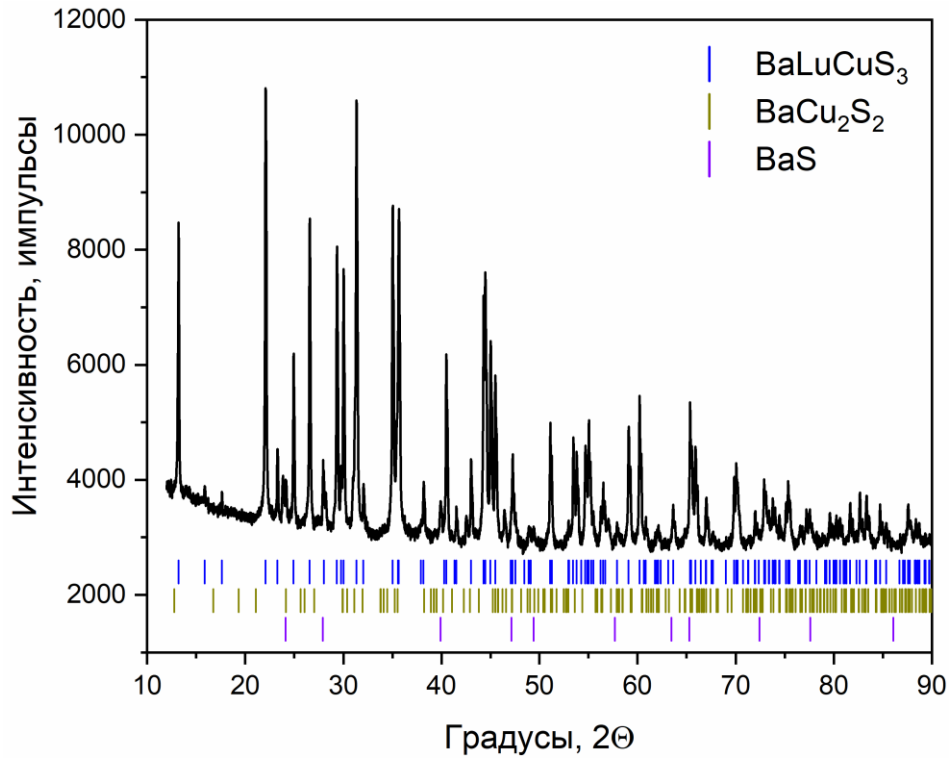
Метод синтеза путем сульфирования оксидной шихты проводился при разных температурных режимах. Сульфидирующими агентами использовали сероуглерод (CS_2), сероводород (H_2S) и газы разложения тиоцианата аммония (NH_4SCN).

По отдельности CS_2 и H_2S показали себя неэффективными сульфидирующими агентам. Сероуглерод доставляли до реакционной смеси путем борбатирования жидкого CS_2 аргоном. Сероводород получали пропусканием водорода через расплавленную серу. После сульфидирования в реакционной смеси веществ остается сложный сульфид $BaCu_2S_2$, сульфат бария $BaSO_4$ и оксисульфид РЗЭ RE_2O_2S (RE=La, Sm, Y) для H_2S и $BaCu_2S_2$, $BaRE_2S_4$, RE_2O_2S (RE=La, Sm, Y) для CS_2. Синтезы велись при температурах 900°C в течение 7 часов. Опыты показывают, что для данных газов не хватает восстанавливающей способности. Возможно, добавление аммиака (NH_3) в

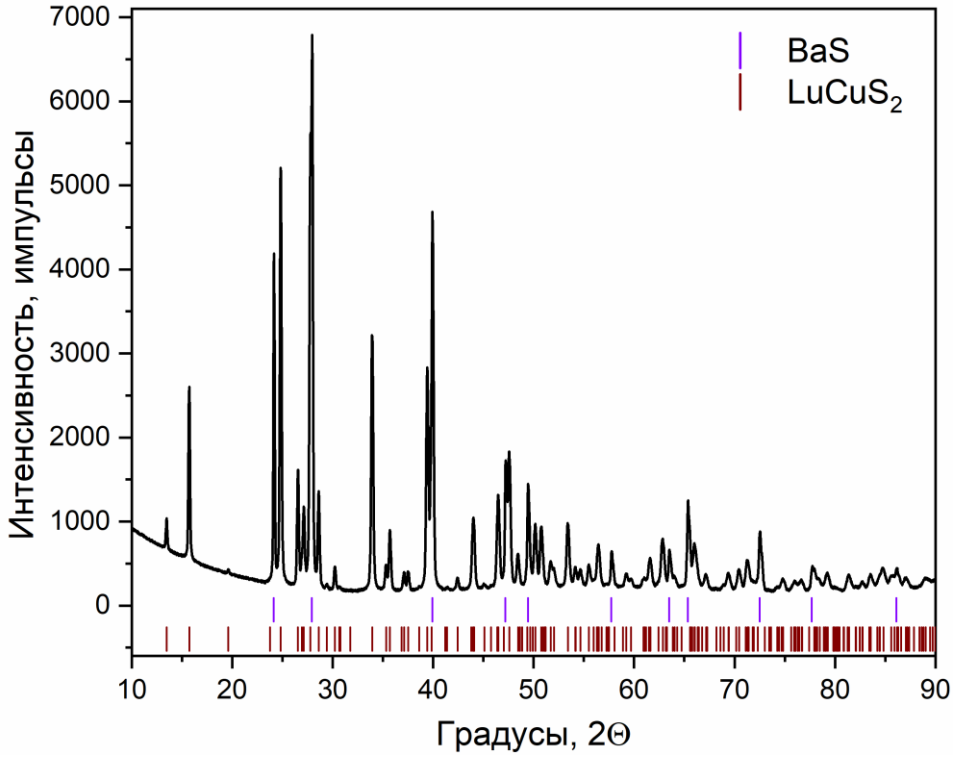
сопутствующих газах или повышение температуры увеличило бы восстанавливающую и сульфидирующую способность.

Для другого способа тиоцианат аммония (NH_4SCN) разлагали в круглодонной колбе при температуре 300°C в потоке аргона. Синтезы для $BaLaCuS_3$, $BaSmCuS_3$ и $BaLuCuS_3$ проводились при температурах 600°C, 900°C и 1200°C в течение от 5 до 8 часов. Остальные синтезы велись при температуре 1000°C в течение 6 часов. Установлено, что с уменьшением ионного радиуса РЗЭ ухудшается выход целевого продукта. Для $BaLaCuS_3$ сульфидирование полностью проходит за 6 часов при 600°C; для $BaSmCuS_3$ сульфидирование полностью проходит за 7 часов при 900°C; для $BaLuCuS_3$ полное сульфидирование достигается за 8 часов при 1200°C, но с частичным разрушением целевого соединения на сложные и исходные сульфиды состава: $BaLuCuS_3$, BaS, $BaCu_2S_2$ (Рис. 3.6а). Подобное разложение при таких же условиях синтеза наблюдается для фаз $BaYbCuS_3$ и $BaScCuS_3$. Для дальнего ряда лантаноидов и скандия оптимальной температурой синтеза является 900°C с увеличением времени синтеза.

Для восстановления однофазности образцов был проведен отжиг в вакууимируемых ампулах при 900°C в течение 24 часов. Для $BaYbCuS_3$ однофазность была достигнута. $BaLuCuS_3$ после отжига полностью разложился на фазы BaS и $LuCuS_2$ (Рис. 3.6б). Второй опыт с понижением температуры до 600°C в течение 48 часов показал частичное образование соединения $BaLuCuS_3$. $BaScCuS_3$ также претерпел полное разрушение на неизвестные компоненты. Повторный отжиг при 600°C в течении 48 часов привел к образованию исходных сульфидов BaS и $ScCuS_2$.



(а)



(б)

Рисунок 3.6 Дифрактограммы после сульфидирования оксидной шихты $BaLuCuO_x$ при 1200°С (а) и после ампульного отжига данной шихты при 900°С (б)

3.4 Сульфидирование сульфатной шихты

Соли серной кислоты были выбраны по причине термической устойчивости и дешевизны. При восстановлении в среде сульфидирующих агентов образуется сернистый газ (SO_2), тогда как восстановление простых солей (хлоридов, бромидов, фторидов) ведет к образованию кислот, которые могут конденсироваться на отдельных частях установки и повлиять как на выход и качество продукта, так и на срок службы установки.

$$RE_2(SO_4)_3 + BaSO_4 + CuSO_4 + (H_2S;\ C_2S) = REBaCuS_3 + SO_2 + H_2O \quad (3.5)$$

Метод включает в себя следующие стадии:

1. Растворение исходных компонентов в серной кислоте. Исходными компонентами могут служить соли, оксиды и металлы (РЗЭ, барий и медь).
2. Упаривание до сухого остатка.
3. Сульфидирование смеси сульфатов в токе инертного газа и сульфидирующих агентов при температурах 600°С – 1200°С.

Данный метод пропускает этап разложения до оксидов, и после удаления избытка серной кислоты можно приступать к сульфидированию смеси сульфатов.

Сульфидирующими агентами являлись газы разложения тиоцианата аммония (NH_4SCN). Синтез проводили так же, как и для нитратного метода, описанного выше. Синтезы для $BaCeCuS_3$, $BaErCuS_3$ и $BaScCuS_3$ проводились при температурах 600°С, 900°С и 1200°С в течение 5, 6 и 8 часов соответственно. Установлено, что с уменьшением ионного радиуса РЗЭ уменьшается выход соединения и получения однофазного образца становится затруднительным. Для $BaCeCuS_3$ сульфидирование полностью проходит за 4 часа при 900°С; для $BaErCuS_3$ сульфидирование полностью проходит за 8 часов при 600°С; для $BaScCuS_3$ полное сульфидирование достигается за 6

часов при 600°С. При 1200°С продукт представляет смесь сульфидов и неизвестной фазы. При этом для $BaCeCuS_3$ наблюдается преимущественное сохранение искомой фазы, в то время как для соединений $BaErCuS_3$ и $BaScCuS_3$ происходит полное разрушение целевой фазы на неизвестные компоненты менее чем за 4 часа синтеза. Неизвестные фазы не были индетифицированны по имеюшимся картотекам, индитификация и индицирование затрудненно из-за многофазности полученых образцов.

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. Однако, как видно из экспериментов, при полном получении искомого сложного сульфида настает момент его разрушения. Расчёт необходимого времени синтеза веществ становится затруднительным для РЗЭ иттриевой подгруппы и неэффективным для соединений на основе лютеция и скандия, однако элементы церевой группы получаются стабильно, и скорость стадии разрушения сложного соединения достаточно велика, чтобы пренебречь 1-2 часами синтеза. Тем не менее данным способом была получена чистая фаза $BaLuCuS_3$ при 800°С за 3.5 часа, объём навески смеси сульфатов составлял 1 г.

3.5 Прочие способы сульфидирования

Методы синтеза транспортной реакции и сольвотермальным способом не дали нужных результатов. При использовании транспортной реакции по методу Г. Шефера [162] использовали исходные сульфиды BaS, $Cu_{1,95}S$ и RE_2S_3 (RE = Nd, Sm), в качестве газовой фазы переноса служил йод I_2. Перенос осуществляли в ампуле с горячей зоной 900°С и холодной зоной 700°С. Итогом являются монокристаллы $RECuS_2$ в горячей зоне и смесь йода и BaS в переходной зоне. Главным образом, сложность переноса связана с ковалентно-ионной связью при газовом переносе элементов. Первыми в переносе участвовали ионы неодима и самария, вместе с ними переносились ионы меди.

Сульфид бария, имея структуру NaCl, менее подвержен переносу и в общей ионной атмосфере будет осаждаться первым. При этом целевое вещество $BaRECuS_3$ имеет выраженную слоистую структуру, которую можно представить комплексное соединение $RECuS_2 \cdot BaS$. Тетраэдрическо-октаэдрическое строение $RECuS_2$ более простое и выгодное с точки зрения симметрии и кристаллохимии по этой причине должно образовываться проще. BaS, находясь в положениях между сетками из $RECuS_2$, имеет не такую связующую силу и будет кристаллизоваться как индивидуальная фаза. Вероятно, при применении метода “качающейся” печи, где при переменной температуре ионная атмосфера в газовой фазе была бы более равномерной, искомые вещества имели какой-либо процент выхода.

Сольвотермальный способ был применен по методике Ян Лиу [163]. В качестве исходных веществ были взяты: $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Cu_{1,95}S$, $Gd(NO_3)_3$, S и этилендиамин. Смесь веществ автоклавировалась ампуле из «пирекса» при 170°C в течение 168 часов. В результате получена смесь сульфида меди (I), сульфида бария, сложного сульфида $BaCu_2S_2$ и комплекса Gd^{+3} с этилендиамином.

3.6 Проблема получения $BaEuCuS_3$

Получение $BaEuCuS_3$ осложнено устойчивостью иона Eu^{+2}. При синтезе методом оксидной шихты образуется смесь сложных сульфидов Eu_2CuS_3, $BaEuS_2$ и $BaCu_2S_2$ при температуре выше 800°C, идентичный результат дает метод сульфидирования смеси сульфатов. При сульфидировании ниже 800°C европий сохраняет трех валетное состояние, в следствии чего, образуется соединение $BaEuCuS_3$ в смеси с Eu_2O_2S, помимо этого на дифрактограмме присутствует гало неизвестного состава на 4.40Å (рис. 3.7). Исследование устойчивости Eu^{+2} в сульфидной форме показало, что при попытке окислить и перевести Eu^{+2} в Eu^{+3} образуется устойчивый оксисульфат европия $Eu_2O_2SO_4$ [29]. Соединение $BaEuCuS_3$ получилось ампульным методом синтеза. Были

взяты исходные сульфиды BaS и EuS, металлическая медь, элементарная сера в мольных соотношениях 1:1:1:2 соответственно. Провакуумированная кварцевая ампула нагревалась до 800°C и держалась при заданной температуре в течение 24-часов, далее медленно охлаждалась до комнатной температуры за 10 часов. В результате получился спек черного цвета.

Согласно значениям ионных радиусов, в данном соединении возможна частичная замена кристаллографических позиций Ba^{+2} на атомы Eu^{+2}. Но отсутствие сульфида бария и соединений на его основе по данным РФА исключает такую возможность. Помимо этого, УФ-спектр соединения $BaEuCuS_3$ не содержит энергетических переходов характерных для Eu^{+2}. Также стоит отметить, что $BaEuCuS_3$, полученный в смеси с Eu_2O_2S, и монофазный $BaEuCuS_3$, полученный ампульным методом, имеют очень близкие параметры элементарной ячейки, a=4.073 Å, b=13.45 Å, c=10.370 Å, V=568.09 $Å^3$ и a=4.056 Å, b=13.439 Å, c=10.32 Å, V=562.64 $Å^3$ соответственно. Из данного сравнения можно сделать вывод, что $BaEuCuS_3$ может иметь очень малую область существования твердых растворов. Но, скорее всего, уменьшение параметров ячейки связано с методом получения образца и после термического отпуска параметры элементарной ячейки увеличатся.

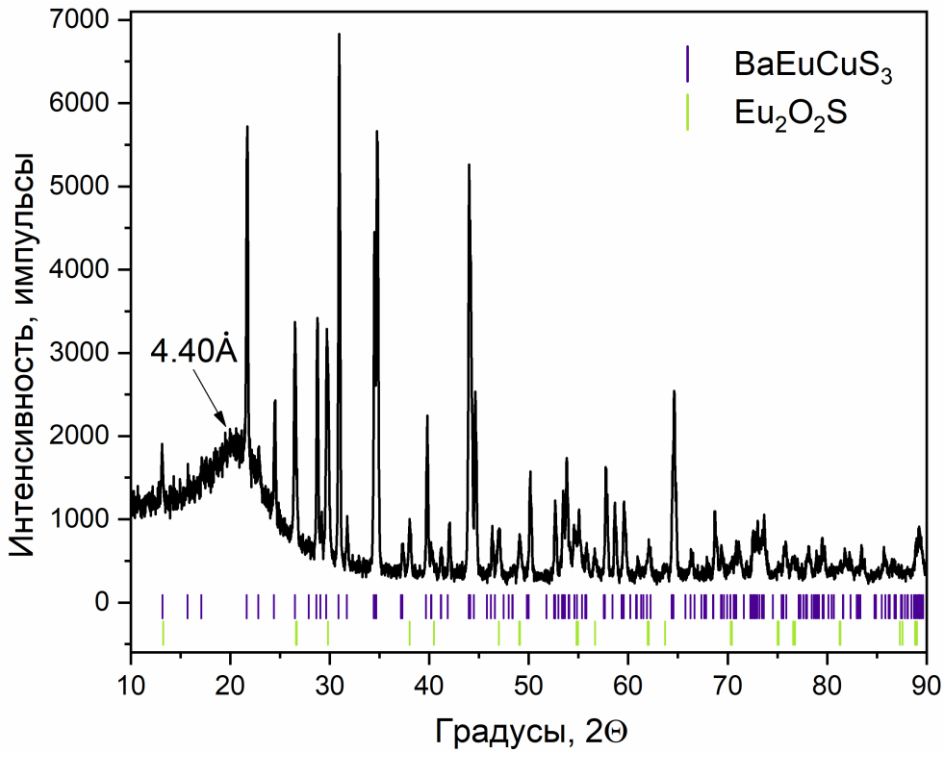


Рис. 3.7 Дифрактограмма оксидной шихты после сульфидирования при 800°С

3.7 Выводы главы 3

В результате проведенных опытов по получению чистых фаз в ряду сложных соединений $BaRECuS_3$ получены практически применимые результаты. Во-первых, метод сплавления исходных сульфидов хоть и повышает гоммогенность пробы, но в силу химических особенностей многостадийного взаимодействия сульфидов при нагревании, искомая фаза не получается в чистом виде и содержит промежуточные многокомпонентные соединения и исходные сульфиды в том числе: BaS, $BaCu_2S_2$ и др. В следствии чего, требуется дополнительный ампульный отжиг. Во-вторых, ампульный отжиг является одним из эффективных способов получения чистых фаз, однако стоит использовать либо металлический порошок меди в стехиометрии с элементной серой, либо медь содержащие соединения по типу $BaCu_2S_2$ т.к. сульфиды меди (I) являются бертоллидами и зачастую могут нарушать фазовое равновесие в полученном образце. Но такие методы синтеза требуют

прекурсоров в виде исходных сульфидов, что увеличивает количество этапов подготовки синтеза.

В свою очередь, метод сульфидирования оксидной шихты или сульфатной смеси может являтся решением задачи получения сульфидов в большем валовом объеме и за меньшее время чем ампульный метод. Смеси оксидов из РЗЭ, меди и бария являются многокомпонентными и представлены твердыми растворами оксидов. Установлена закономерность концентрации RE_2O_3 в оксидной шихте от радиуса РЗЭ: увеличения доли RE_2O_3 с уменьшением радиуса в ряду РЗЭ приводит к увеличению времени и температуры синтеза. Установлено, что увеличение температуры нагрева свыше 1000°C приводит к разрушению целевого соединения до смеси сульфида бария и $RECuS_2$. Такой же эффект, но более чувствительный, достигается сульфидированием сульфатной смеси. Данный метод значительно сокращает время синтеза, вплоть до 3–4х часов. Однако, в связи с особенностью европия способного иметь устойчивые двухвалентные катионы, такой способ не подходит и получение чистого соединения $BaEuCuS_3$ возможно только ампульным методом.

Полученные выводу позволяют расширить способы получения чистых соединений ряда $BaRECuS_3$. До этого, данные соединения получали методом ампульного синтеза, либо сплавлением исходных сульфидов с дальнейшим ампульным отжигом, что является весьма время- и ресурсозатратными методами при получении партии вещества до 5 грамм. Новые способы синтеза заметно сокращают время получения соединений и позволяют получать партии до 50 грамм, используя солевые и оксидные прекурсоры.

4. Кристаллическая структура соединений $BaRECuS_3$ (RE =Sc, Y, La-Lu)

4.1. Структурные типы и параметры элементарной ячейки

Уточнение и определение параметров элементарной ячейки проводилось на порошковых образцах, полученных методами

сульфидирования оксидной шихты или сульфатной шихты. В общей сложности произведена структурная съемка 16 образцов. Из них пять впервые синтезированные; пять приняты в Кембриджский центр структурных данных (CCDC), еще четыре новые структуры готовы к публикации. В приложении приведены дифрактограммы после уточнения методом Ритвельда, рисунки 1-16.

Соединения $BaRECuS_3$ кристаллизуются в трех структурных типах: $BaLaCuS_3$ пр.гр. Pnma, β-$BaLaCuSe_3$ пр.гр. Pnma и $KCuZrS_3$ с пр.гр. Cmcm. Данные структурные типы близки по кристаллическому строению, что позволяет сравненивать параметров э.я. и трансформацию полиэдрического строения. Линейная зависимость объема ячейки (V) от ионного радиуса (IR) иона РЗЭ, свидетельствующет о том, что формульный химический состав $BaRECuS_3$ близок к реальному (Рис. 4.1). Объем элементарной ячейки линейно уменьшается с уменьшением ионного радиуса лантанида с координационным числом, равным 6. Стоит отметить, что приведенная зависимость неприменима к $BaLaCuS_3$ который имеет отличный структурный тип. Для всех соединений данного типа координационное число для РЗЭ равно 6, тогда как у $BaLaCuS_3$ координационное число лантана равно 7. Параметры элементарной ячейки и структурный тип для соединений $BaRECuS_3$ приведён в таблице 4.1.

Известно родственное соединение $BaLaCuS_3$, где сера заменена на селен. $BaLaCuSe_3$ имеет две полиморфные модификации: α-$BaLaCuSe_3$ и β-$BaLaCuSe_3$. Обе структуры имеют пр.гр. Pnma, но α-модификация кристаллизуется в СТ $BaLaCuS_3$, а β-модификация в СТ β-$BaLaCuSe_3$. Логично предположить, что $BaLaCuS_3$ так же имеет две кристаллические модификации. Для проверки данной гипотезы был проведен термический анализ (Раздел 5.1), по данным которого, полиморфизм для $BaLaCuS_3$ найден не был.

На основании хорошей зависимости изменения параметров э.я. в ряду $BaRECuS_3$ были проведены расчёты параметров элементарной ячейки β-$BaLaCuS_3$ в СТ β-$BaLaCuSe_3$. Данные приведены в таблице 4.1.

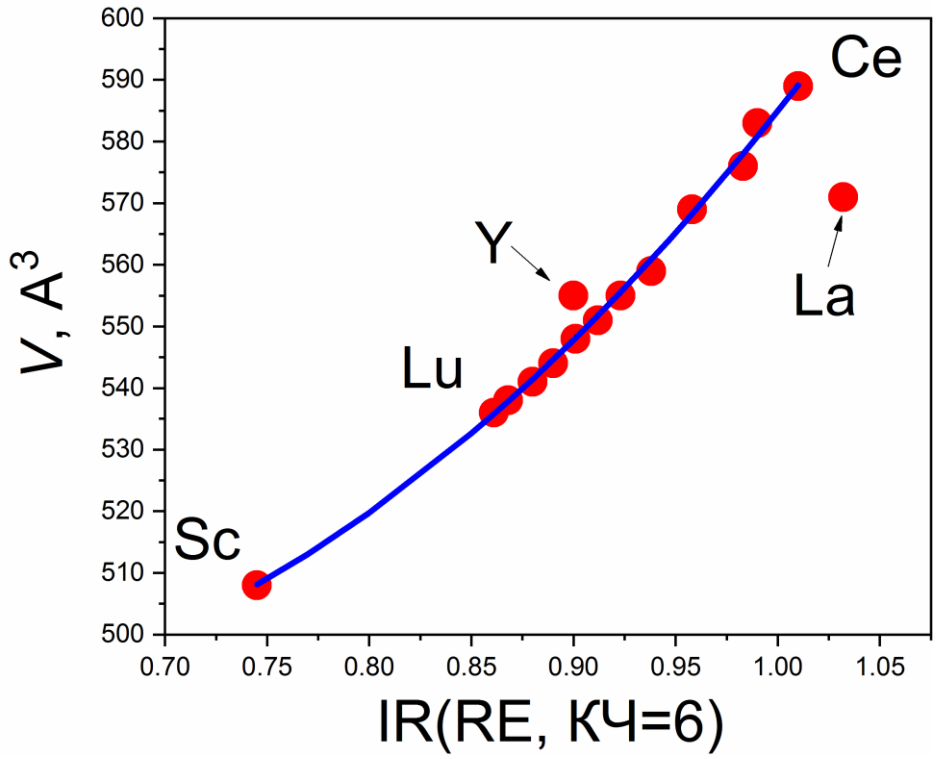


Рисунок 4.1 Зависимость объема элементарной ячейки соединений $BaRECuS_3$ (красные кружки) от радиуса иона редкоземельного элемента. Синия линия – линия апроксимации.

Параметры э.я. полученных порошковых образцов при сравнении с литературными данными монокристалльных образцов, имеют не большое расхождение [5]. При сравнении с образцами, полученных методом плавления с дальнейшим отжигом описанными в работе А.В. Соловьевой [46], параметры э.я. для La, Pr и Sm схожи. Но для Dy и Lu параметры э.я. уменьшаются для литых образцов с различием в 1.3% для Dy и 2.9% для Lu. Такое различие и отхождение от линейности для ряда лантаноидов может быть связано с нарушением стехиометрии либо сохранением частичной микро-напряжённости после плавления и недостаточным временем отжига для данных образцов.

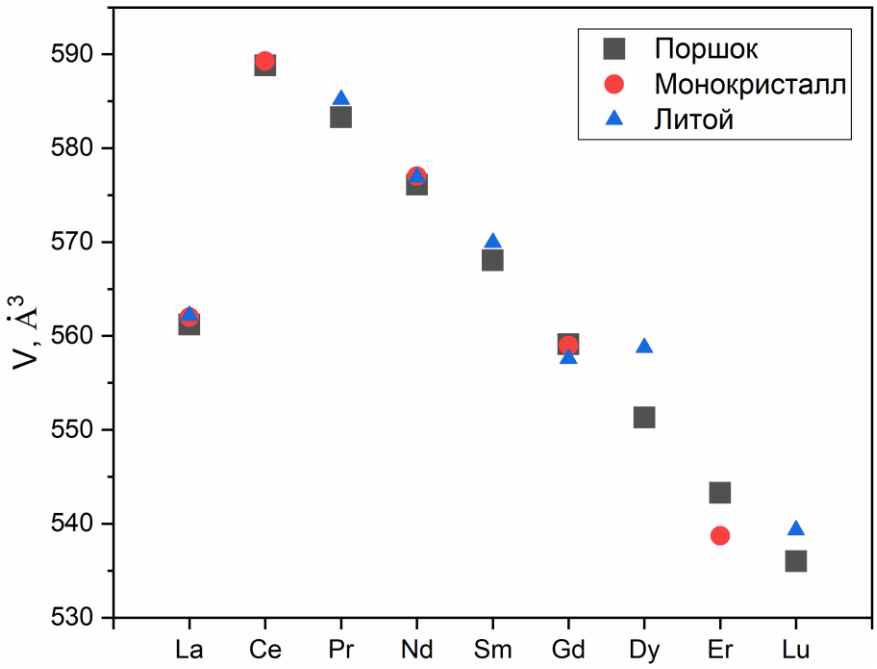


Рисунок 4.2 Сравнительная зависимость объема э.я. от способа получения образца $BaRECuS_3$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Lu) [5, 46].

Установлена структура и кристаллохимические параметры для впервые полученных соединений: $BaEuCuS_3$, $BaDyCuS_3$, $BaTbCuS_3$, $BaHoCuS_3$, $BaTmCuS_3$ и $BaYbCuS_3$. Структура определялась методом автоиндицирования дифрактограмм в ПО TOPAS 4.2 и последующем выбором изоструктурного соединения. Для шести вышеперечисленных соединений близким по параметрам элементарной ячейки и структурным характеристикам является соединение $BaErCuS_3$ пространственной группы Cmcm.

Таблица 4.1 Структурные параметры соединений $BaRECuS_3$.

Соединение	СТ	пр.гр	*a*, А	*b*, А	*c*, А	$V_{эя}$, $А^3$
$BaScCuS_3$	$KCuZrS_3$	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)
$BaLaCuS_3$	$BaLaCuS_3$	Pnma	11.356(9)	4.266(1)	11.789(4)	571.114(5)
$BaCeCuS_3$	$\beta BaLaCuSe_3$	Pnma	10.675(5)	4.1266(2)	13.367(7)	588.844(1)
$BaPrCuS_3$	$\beta BaLaCuSe_3$	Pnma	10.56074(6)	4.11305(2)	13.42845(7)	583.289(5)
$BaNdCuS_3$	$\beta BaLaCuSe_3$	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)

Для соединений, приведенных в таблице 4.1 были уточнены параметры э.я. и позиций атомов методом Ритвельда. Отдельно уточнялись параметры э.я соединений $BaRECuS_3$ (RE = Sc, Y, La, Ce, Nd, Gd, Er), параметры которых были определенны в работах Иберса из дифрактометрии монокристаллов [5]. Различия в параметрах э.я. для порошковой и монокристальной съемки не превышают 1,5%, отмечены повышенные тепловые параметры для порошкового образца $BaLaCuS_3$, связанные с большим градиентом размера зерна в диапазоне от 100 нм до 100 мкм, что подтверждается микроснимками РЭМ (Рис. 4.3).

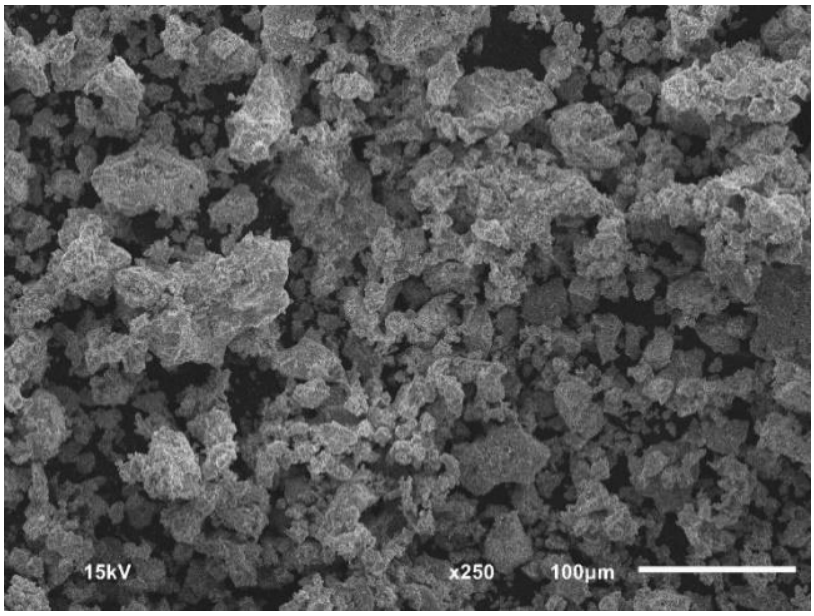


Рисунок 4.3 РЭМ изображение порошкового образца $BaLaCuS_3$.

Правильность выбора пространственной группы, помимо рентгеноструктурного анализа, подтверждалась ИК и КР – спектрометрическими методами (Рис. 4.4). Данные наглядно показывают различие между пространственными группами. Для группы Cmcm в ИК-спектрах присутствуют пики ~250см$^{-1}$ и ~300 см$^{-1}$, в то время как для Pnma группы они отсутствуют. Таким же методом подтвержден новый структурный тип для $BaPrCuS_3$ и определен структурный тип для $BaSmCuS_3$.

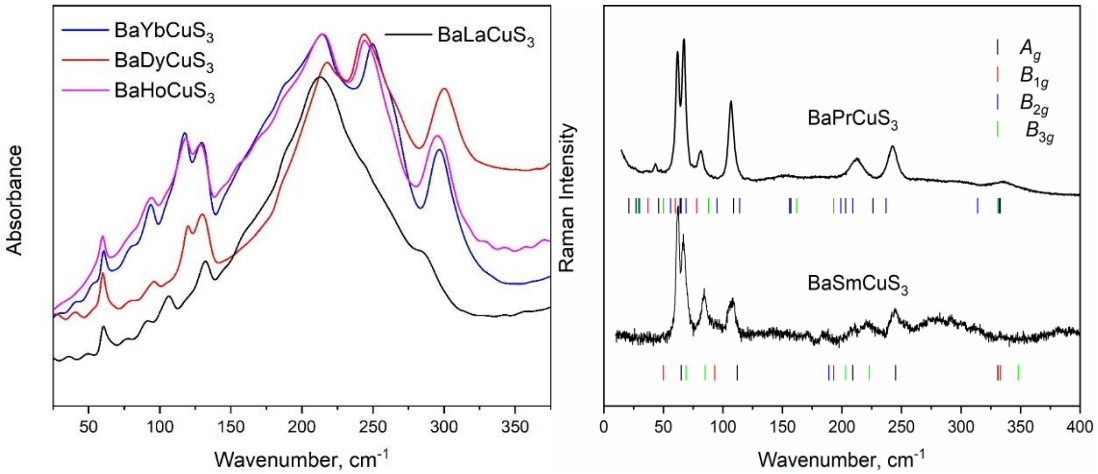


Рисунок 4.4 ИК- и КР- изображение порошковых образцов $BaRECuS_3$.

Ранее было заявлено, что структурным типом соединения $BaPrCuS_3$ является соединение $KCuZrS_3$, пространственная группа Cmcm [46]. Однако

индицирование рентгенограмм фаз $BaPrCuS_3$ и $BaSmCuS_3$ имело два решения для пространственных групп Pnma и Cmcm.

Для новой модели $BaPrCuS_3$ в уточнении методом Ритвельда предполагалось, что позиция Nd^{+3} в новом изоструктурном соединении $BaNdCuS_3$ занята ионом Pr^{+3}. Данная модель имеет структурный тип β-$BaLaCuSe_3$. Для построение другой модели для $BaSmCuS_3$ позиции ионов K^+ в соединении $KThCuS_3$ были заменены на Ba^{+2}, а Th^{+4} – на Sm^{+3}. Данное соединение имеет структурный тип $KCuZrS_3$. Полученные структурные модели использовались в последующих структурных расчётах и уточнениях.

Тепловые параметры ионов Ba^{+2}, Pr^{+3} и Sm^{+3} уточнялись анизотропно, но ионы Cu^+ и S^{+2}, в силу их подвижности в структуре, уточнялись с использованием изотропных тепловых параметров. Для других соединений уточнялись только изотропные колебания. Данные по заселённости, координации позиций атомов и тепловым колебаниям приведены в приложении, Таблица 1.

4.2. Кристаллическая структура соединений $BaRECuS_3$

Соединения ряда $BaRECuS_3$ существуют в трех стабильных полиморфных модификациях (Рис. 4.5). Pnma (СТ $BaLaCuS_3$), Pnma (СТ β-$BaLaCuSe_3$) и Cmcm (СТ $KZrCuS_3$). Данные по длинам связи и валентным углам приведены в приложении, Таблицы 2, 3 и 4. Смена СТ в ряду осуществляется через морфотропные переходы.

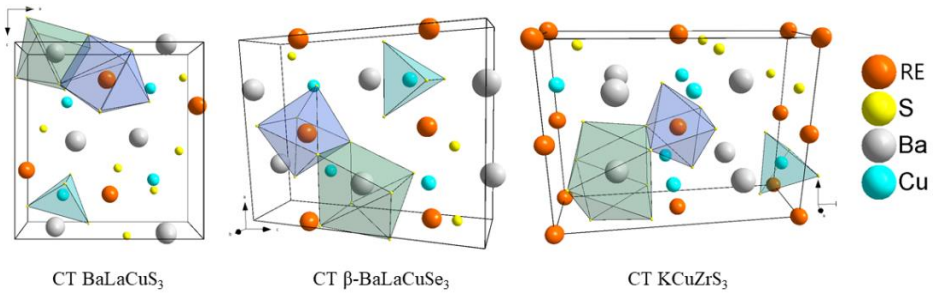


Рисунок 4.5 Строение элементарной ячейки и полиэдров в соответствии со структурным типом соединения.

Прдеставителем СТ $BaLaCuS_3$ из всего ряда РЗЭ является только соединение с лантаном. Полиэдрическое строение этого соединения характеризуется двумя одношапочными призмами (КЧ = 7) BaS_7 и LaS_7, имеющими общее четырехугольное основание, и тетраэдрами CuS_4. Средняя длина связи Ba-S равна 3.181 Å, La-S 2.962 Å (Рис. 4.6). Большой ионный радиус лантана, по сравнению с другими РЗЭ, прриводит к тому, что полиэдрическое строение представлено цепочками из полиэдров CuS_4, BaS_7 и LaS_7 и имеют менее выраженное слоистое строение по сравнению с другими структурными типами этого класса соединений (Рис.4.7). Более того, из-за схожести полиэдров BaS_7 и LaS_7 структура э.я. так же 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.

Смена структурного типа с $BaLaCuS_3$ на β-$BaLaCuSe_3$ происходит уже с церия. При этом координационные числа сохраняются для катионов меди (КЧ 4) и бария (КЧ 7), у РЗЭ координационное число снижается с 7 до 6, образуя октаэдрический полиэдр RES_6 (Рис. 4.6). В СТ β-$BaLaCuSe_3$ кристаллизуются соединения с Ce по Nd. Среднее межатомное расстояние для ионов лантаноидов в октаэдрических положениях уменьшается с 2.872 Å до 2.850 Å. Изменения для полиэдров CuS_4 и BaS_7 так же носит характер уменьшения средней длины связи. Для CuS_4 с 2.434Å до 2.417Å. Для BaS_7 изменение происходит с 3.209Å до 3.185Å (Рис. 4.6).

Начина с $BaSmCuS_3$ структура изменяется на $KZrCuS_3$ с пр.гр. Cmcm. Данный структурный тип характерен для остального ряда с Sm по Lu, включая Y и Sc. Для данной группы соединений сохраняется полиэдрическое строение RE^{+3} с КЧ 6 и Cu^{+1} с КЧ 4. Координация ионов Ba^{+2} меняется с одношапочной тригональной призмы (КЧ 7) на квадратную антипризму (КЧ 8) (Рис.4.6). Для октаэдрического окружения РЗЭ происходит сокращение среднего расстояния RE-S в зависимости от уменьшения ионного и кристаллического радиуса

атома с 2.789 Å до 2.698 Å и 2.601 Å для Sc. Наблюдается небольшое отклонение от зависимости в случае $BaErCuS_3$ вследствие небольшого увеличения длины ионной связи Er-S. Симметричное уменьшение длины связи для Ba-S происходит как раз для соединения $BaErCuS_3$. В целом наблюдается уменьшение длины связи Ba-S 3.297 Å до 3.267 Å в ряду Sm-Dy, дальше длина связи соединениях Ho и Tm сохраняется в районе 3.27 Å и далее уменьшается до 3.264 Å для Yb и достигает своего минимума в 3.260 Å для Lu и Sc (Рис. 4.6). Вследствие эффекта лантанидного сжатия и сохранения жесткости координационного полиэдра бария и несильного изменения средней длины связи Ba-S все полиэдрические деформации пришлись на тетраэдры CuS_4. Длина связи Cu-S меняется скачкообразно в диапазоне от 2.4 Å до 2.36 Å и равна 2.321 Å для Sc (Рис. 4.6). Такая особенность должна отразиться на физико-химических свойствах соединений, но возможна компенсация изменением длин в связях Ba-S для соединений с Sm по Dy. Иттриевая подгруппа будет в большей степени подвержена тетрадному эффекту в соответсвтии с предельной напряженностью в полиэдрах бария и меди.

При рассмотрении изменения величины в тетраэдрах CuS_4 хорошо видно общую тенденцию искажения относительно идеального тетраэдра с углом в 109°. Из ряда сильно выбиваются соединения с участием Sc, La и Gd (Рис. 4.7). Такая особенность объясняется тем, что $BaLaCuS_3$ имеет другой структурный тип и является самым искаженным, что отражается на его физических свойствах, которые подробно описаны в 5 главе. Соединения с Sc и Gd имеют близкий искаженный угол для S1-Cu-S1, однако сохраняют тенденцию симметрии тетраэдра в ряде прочих РЗЭ. Стоит отметить малое изменения в ряду РЗЭ для углов S2-Cu-S2. Однако, с уменьшением радиуса РЗЭ углы имеют больший разброс для позиции S1-Cu-S1, что говорит о увеличении напряженности на связях и изменении физических свойств, в частности температуры плавления.

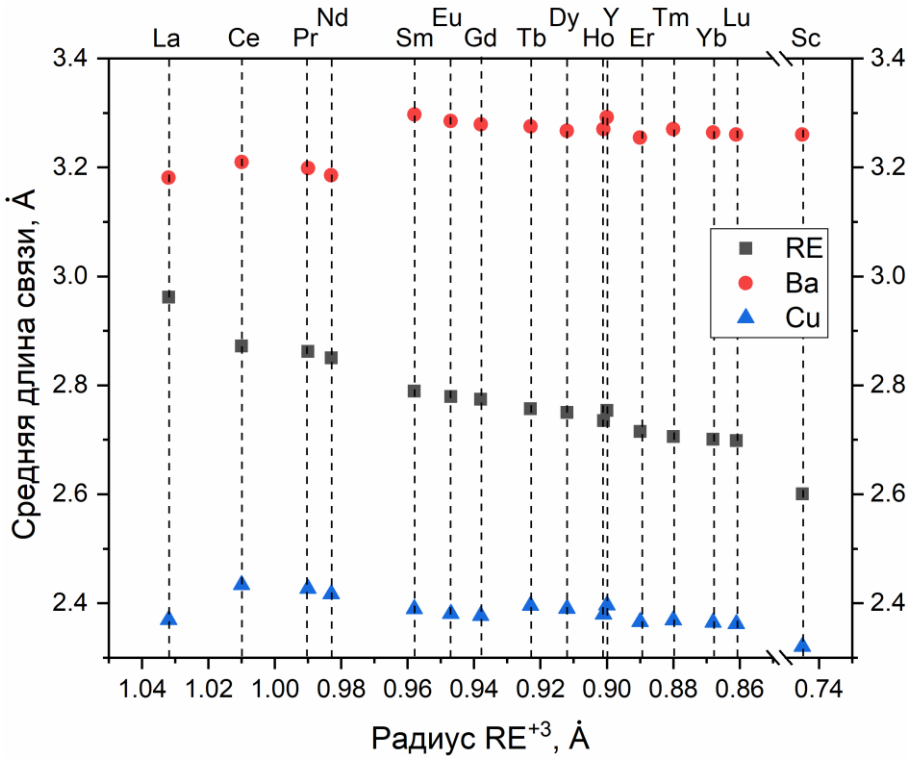


Рисунок 4.6 Зависимость длины связи в соединениях $BaRECuS_3$ от радиуса иона РЗЭ.

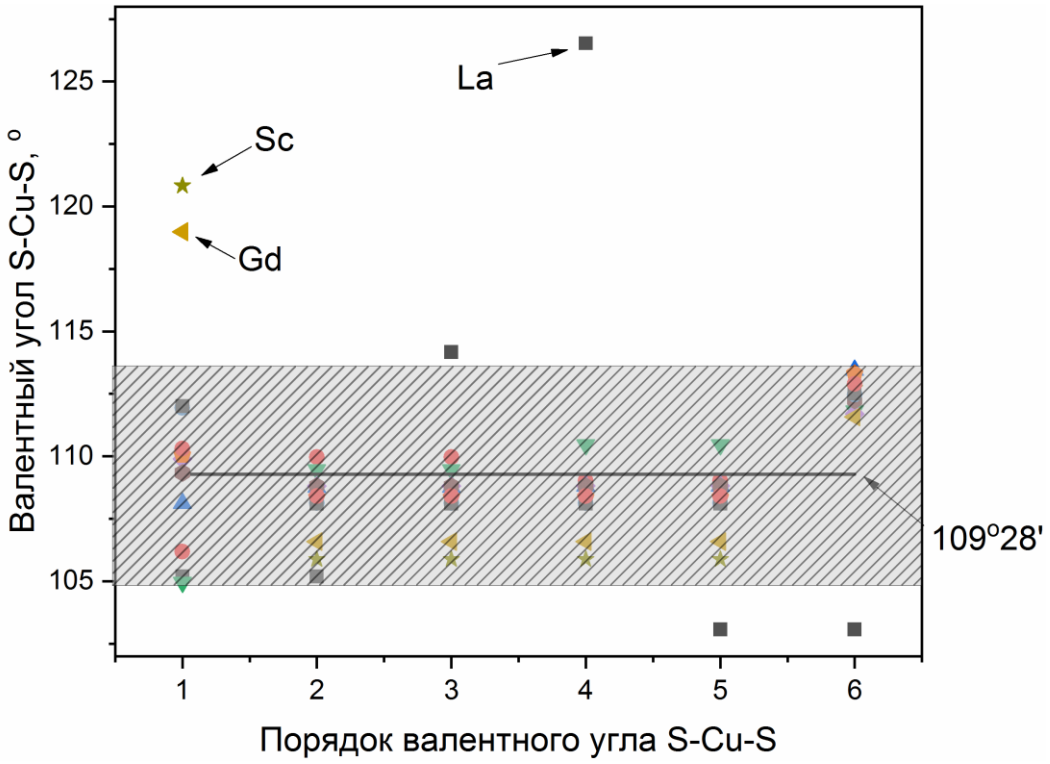


Рисунок 4.7 Изменения велечины валентного угла связей S-Cu-S в соединениях $BaRECuS_3$.

Смена структурного типа с β-$BaLaCuSe_3$ на $KZrCuS_3$ возможно происходит на гипотетическом соединении $BaPmCuS_3$. Структурный тип для данного соединения трудно определить, так как для соединений с Nd и Sm полиморфизм не зафиксирован. Возможно, такое соединение будет иметь две структурные модификации, относящиеся к пр.гр. Pnma и Cmcm. При этом возможна смена структурного типа с более симметричного Cmcm на Pnma по причине увеличения ионного радиуса катиона Pm при нагревании. Но также возможен более логичный переход из Pnma в Cmcm посредством общего увеличения полиэдрических объемов и длин связи в результате нагрева. Для имитации ионного радиуса Pm^{+3} (КЧ6 0.970Å) можно скомбинировать средний ионный размер из катионов Nd^{+3} (КЧ6 0.983Å) и Sm^{+3} (КЧ6 0.958Å) и в итоге получить твердый раствор состава $BaNd_{0.5}Sm_{0.5}CuS_3$. Для такого соединения средний ионный радиус лантаноида будет равен 0.9705Å.

При общем рассмотрении строения полиэдрической структуры соединений $BaRECuS_3$ можно отметить, что тетраэдры CuS_4 остаются стабильными и не изменяют координацию, хотя подвержены существенному искажению (Рис. 4.8). Так же октаэдры RES_6 для структурных типов $BaLaCuSe_3$ и $KZrCuS_3$, сохраняют свое координационное окружение, а деформация полиэдров гораздо ниже, чем для полиэдрического строения меди. В свою очередь, основное окружение катионов бария всегда состоит из 8 атомов серы. В пр.гр. Pnma происходит сдвиг атомов S2 по оси b, вследствие чего один из атомов отдаляется, и его можно рассматривать как укороченный контакт. Это явление хорошо видно в тенденции изменении угла Ba-S1 в ряду Ce-Nd.

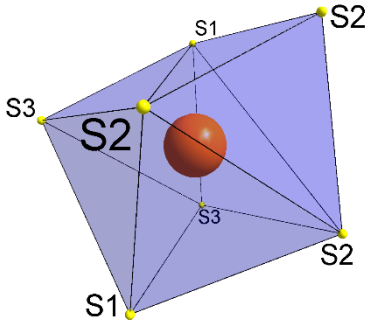
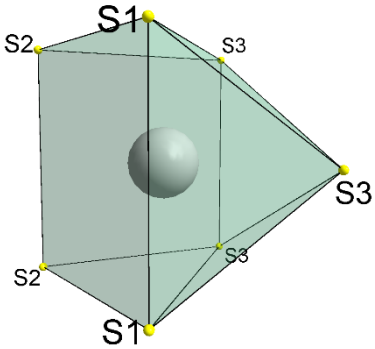
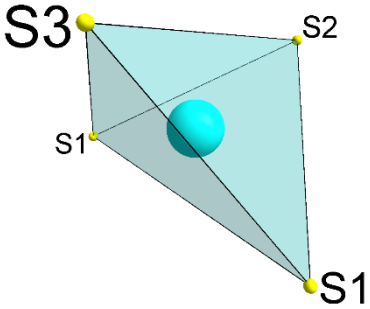
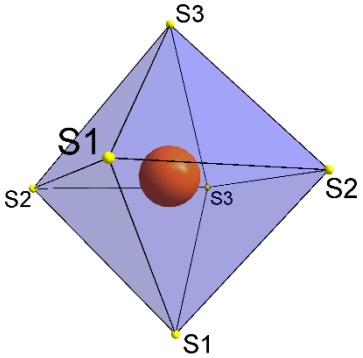
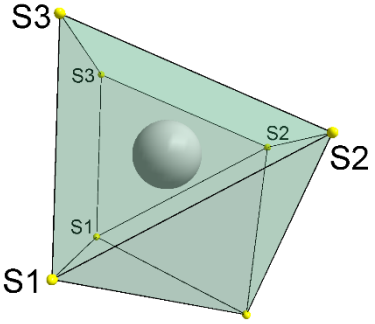
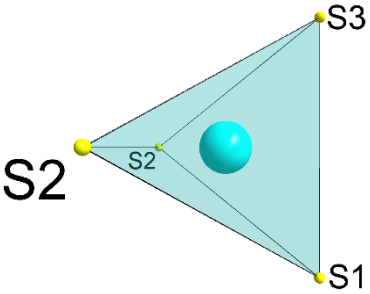
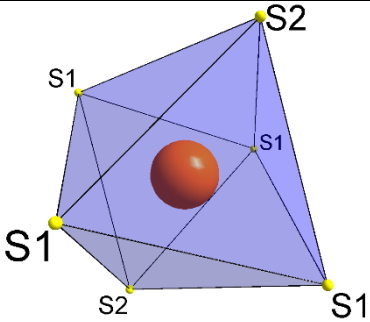
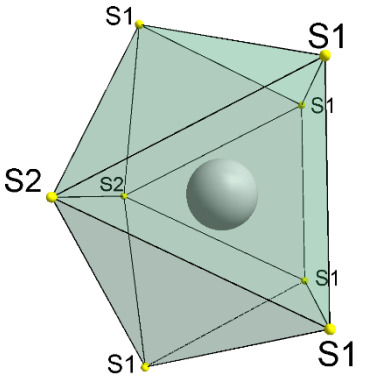
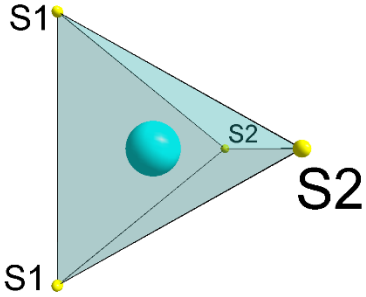
CT $BaLaCuS_3$		
La (КЧ-7)	Ba (КЧ-7)	Cu (КЧ-4)
		
CT β-$BaLaCuSe_3$		
Ce-Nd (КЧ-6)	Ba (КЧ-7)	Cu (КЧ-4)
		
CT $KZrCuS_3$		
Sc, Y, Sm-Lu (КЧ-6)	Ba (КЧ-8)	Cu (КЧ-4)
		

Рисунок 4.8 Изменение координационного окружения трех структурных типов $BaRECuS_3$ (RE-РЗЭ).

4.3. Закономерность морфотропных переходов соединений типа $ABCX_3$ (A = Sr, Ba, Eu^{2+}, Pb^{2+}; B = РЗЭ; C = Cu, Ag; X = S, Se)

Деформация кристаллической структуры и изменение соответствующей пространственной группы в соединениях $ABCX_3$ должны зависеть от ионных радиусов IR(A), IR(B), IR(C), поскольку от них напрямую зависят длины цепочек полиэдров. Можно предположить, что радиусы анионов IR(X) должны приводить к общей деформации объема ячейки без резкого изменения структуры, и пространственная группа не должна зависеть от этого фактора. Необходимо было найти коэффициент допуска t (IR(A), IR(B), IR(C)), который отвечает за изменение пространственной группы, но функция неизвестна. Для решения этой задаче в пакете ПО Python 3.6 была построена модель глубокого обучения с тремя входными нейронами IR(A), IR(B), IR(C), двумя промежуточными слоями имеющих два нейрона и одним выходным нейроном [164].

Для всех слоев использовалась стандартный вид сигмовидной функции активации. В модели выходной нейрон со значением 0 означает пространственную группу Pnma, а 1 означает группу Cmcm. Было запущено около 2000 этапов обучения, и, наконец, функция малых потерь (5,2%) была достигнута с достаточно высокой точностью. Первая матрица весов показала, что веса, связанные с нейронами IR(A) и IR(C), большие и положительные в диапазоне 1,3–2. Веса, связанные с IR(B) также большие, но отрицательные, а значения веса находятся в диапазоне от –3,4 до –3,0. Таким образом, можно сделать вывод, что коэффициент допуска должен прямо пропорционально зависеть от значений IR (A) и IR (C), а в обратном отношении – от IR(B). Более того, было обнаружено, что веса, соответствующие IR(X)-нейрону, невелики и находятся в пределах 0.3-0.4. Можно сделать вывод, что значение выходного нейрона, то есть пространственная группа, практически не зависит от IR (X). Кроме того, как видно из таблицы 1.1, парные соединения $ABCX_3$ (X = S, Se) всегда кристаллизуются в одной и той же пространственной группе. В итоге,

был предложен безразмерный коэффициент допуска $t = IR(A)IR(C)/IR(B)^2$. Все соединения $ABCX_3$ (X = S, Se) из ICSD были отсортированы по увеличению t-фактора и представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 Коэффициенты допуска t для некоторых соединений типа $ABCX_3$

Соединения	**$t = IR(A)*IR(C)/IR(B)^2$**	**Пр. гр.**
$EuNdCuS_3$	0.704209	*Pnma*
$SrNdCuS_3$	0.709843	*Pnma*
$PbBiCuS_3$	0.729569	*Pnma*
$SrLaCuSe_3$	0.741104	*Pnma*
$SrLaCuS_3$	0.741104	*Pnma*
$EuPrCuS_3$	0.765228	*Pnma*
$SrPrCuS_3$	0.77135	*Pnma*
$SrPrCuSe_3$	0.77135	*Pnma*
$SrCeCuS_3$	0.782375	*Pnma*
$SrCeCuSe_3$	0.782375	*Pnma*
$BaNdCuS_3$	0.799982	*Pnma*
$EuSmCuS_3$	0.817204	*Pnma*
$BaLaCuS_3$	0.835212	*Pnma*
$BaLaCuSe_3$	0.835212	*Pnma*
Eu_2CuS_3	0.836298	*Pnma*
$SrGdCuS_3$	0.859243	*Pnma*
$SrGdCuSe_3$	0.859243	*Pnma*
$PbGdCuSe_3$	0.879701	*Pnma*
$BaCeCuS_3$	0.881724	*Pnma*
$BaCeCuSe_3$	0.881724	*Pnma*
$EuDyCuS_3$	0.90172	*Pnma*
$Y_{0.11}Yb_{0.89}YbCuS_3$	0.907855	*Pnma*
$PbTbCuS_3$	0.908526	*Cmcm*
$PbDyCuS_3$	0.930575	*Cmcm*
$SrYCuSe_3$	0.933333	*Pnma*
$PbHoCuS_3$	0.953436	*Cmcm*
$PbYCuS_3$	0.955556	*Pnma*

Продолжение таблицы 4.2		
$BaGdCuS_3$	0.968353	*Cmcm*
$BaGdCuSe_3$	0.968353	*Cmcm*
$BaLaCuS_3$	0.977149	*Cmcm*
$PbTmCuS_3$	0.999483	*Cmcm*
$SrLuCuS_3$	1.019801	*Cmcm*
$SrLuCuSe_3$	1.019801	*Cmcm*
$PbYbCuS_3$	1.02731	*Cmcm*
$PbLuCuS_3$	1.044082	*Cmcm*
$BaErCuS_3$	1.075622	*Cmcm*
$BaErCuSe_3$	1.075622	*Cmcm*
$BaLaAgSe_3$	1.39202	*Cmcm*
$BaErAgSe_3$	1.792703	*Cmcm*
$BaGdAuSe_3$	2.001264	*Cmcm*

Критическое значение t = 0.908 определяет границу между пространственными группами Cmcm и Pnma. Как показано на рисунке 4.8, все соединения $ABCX_3$ (X = S, Se) могут быть представлены в виде точек в поле, определяемом двумя параметрами IR(A)×IR(C) и $IR(B)^2$, а линия t = IR(A) IR(C)/IR(B)2 = 0.908 разрезает пространство на два поля с разными пространственными группами (Рис. 4.9). Только два соединения $PbYCuS_3$ и $SrYCuSe_3$ (или $PbTbCuS_3$ и $PbDyCuS_3$), расположенные вблизи демаркационной линии и связанных точек, находятся вдали от общей тенденции. Для объяснения этой зависимости стоит более детально подойти к изучению структуры пограничных соединений с применением всего современного комплекса структурного анализа. Что касается предсказания типа структуры для $BaPmCuS_3$, то это кажется невозможным, поскольку предполагается, что соответствующая точка появляется на демаркационной линии и может соответсвовать точке морфотропного перехода.

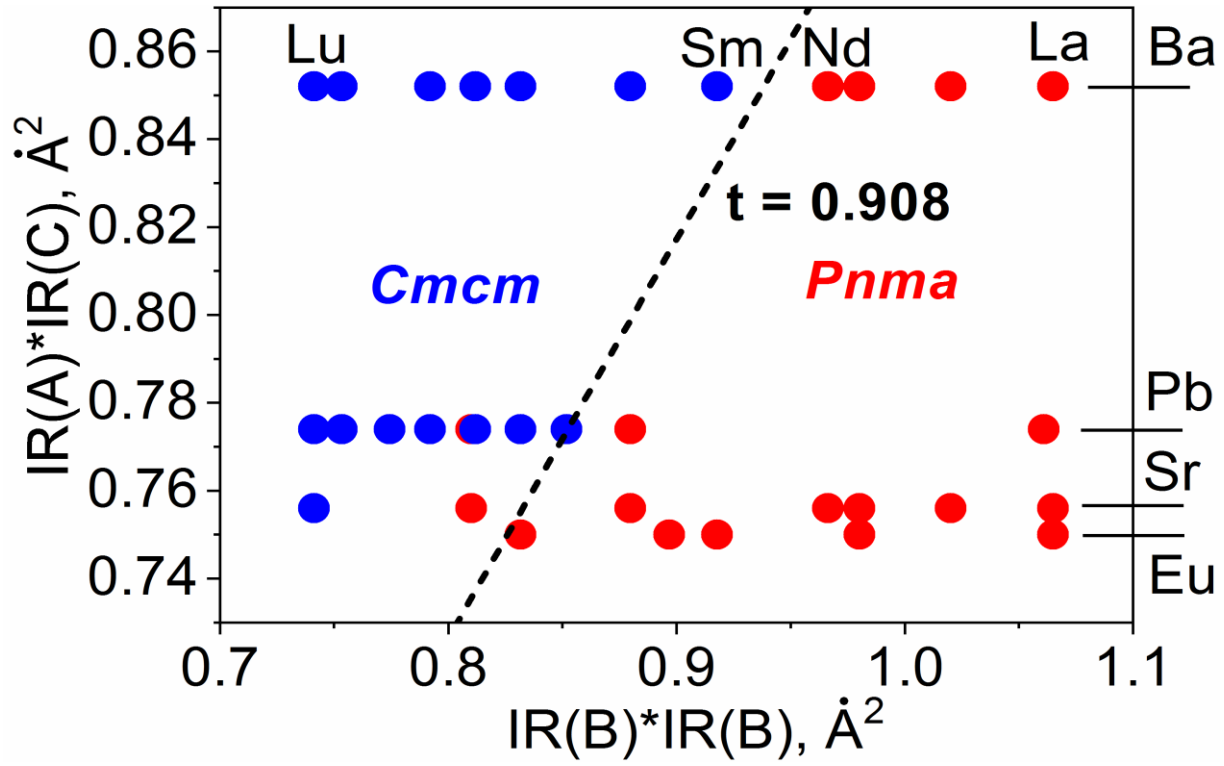


Рисунок 4.9. Типы структур для известных соединений $ARECuX_3$ (A=Eu, Sr, Pb, Ba; X = S, Se)

4.4. Выводы главы 4

Кристаллическая структура ряда $BaRECuS_3$ (RE=РЗЭ) имеет три структурных типа. К СТ $BaLaCuS_3$ относитя только $BaLaCuS_3$, к СТ $BaLaCuSe_3$ относятся соединения $BaRECuS_3$ (RE = Ce-Nd) и к СТ $KZrCuS_3$ относятся остальные соединения с Sm по Lu, включая Sc и Y. Весь ряд разбивается на две пр.гр.: с La по Nd кристаллизуются в пр.гр. Pnma, а с Sm по Lu, включая Sc и Y кристаллизуются в пр.гр. Cmcm. Все структурные типы для ряда $BaRECuS_3$ схожи своим слоистым строением, где слои представлены сеткой полиэдров $[RECuS_3]^{-2}$ между которыми располагаются атомы бария. Основное изменение структуры связано с изменением КЧ для атомов РЗЭ и Ba, полиэдры меди всегда сохраняют свое тетраэдрическое строение.

Длины связи и объем полиэдров РЗЭ в зависимости от ионного радиуса на протяжении всего ряда закономерно уменьшаются. Однако, для полиэдров бария и меди наблюдаются сильное искажения и скачкообразное изменение

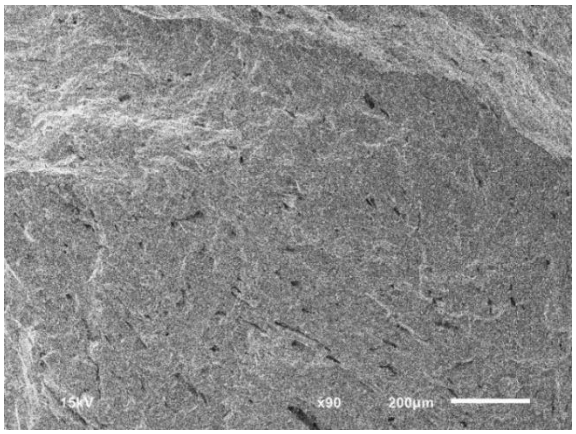
средней длины связи в них. Такое изменение напряженностей связей в полиэдрах должно отражаться на прямую в физических свойства веществ.

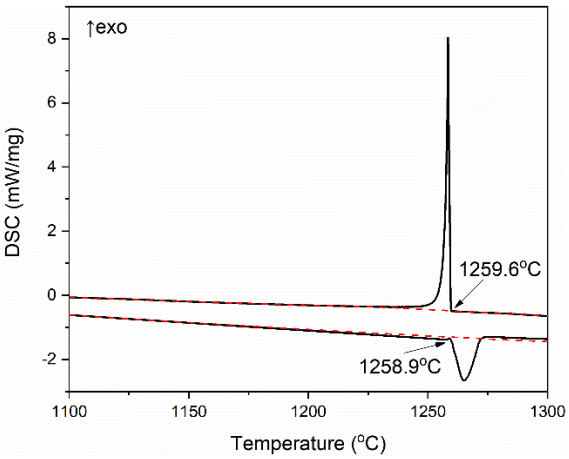
На основе соотношений ионных радиусов катионов в структурах соединений $ARECuX_3$ (A = Sr, Ba, Eu^{2+}, Pb^{2+}; RE = РЗЭ; X = S, Se) при помощи глубокого машинного обучения, построена структурная карта с четкой дифференциацией на две пр.гр, Pnma и Cmcm. Для гипотетического соединения $BaPmCuS_3$ пр.гр. предположить невозможно, так как соединение находится на границе смены труктурных типов.

5.Свойства соединений $BaRECuS_3$

5.1 Термические характеристики соединений

Методом СТА определены температуры и энтальпии плавления ряда соединений (Таблица 5.1). Характер плавления для всех соединений конгруэнтный, термограммы веществ представлены в приложении, рисунки 17–19. Рентгенофазовый анализ образцов после плавления показал многофазную смесь, состоящую из $BaRECuS_3$, BaS и неизвестной фазы. Только образец $BaLaCuS_3$ после плавления сохранил свой состав (Рис. 5.1а). Данный вид плавления связан с кристаллической структурой соединения $BaLaCuS_3$. Поскольку полиэдры BaS_7 и LaS_7 имеют достаточно жесткое строение, то при распределении энергии во время нагрева примерно одинаково на эти связи. Однако связи Cu-S испытывают достаточно сильное напряжение и должны разрываться первыми, однако сохраняются валентные связи Ba-S-Cu и La-S-Cu, в следствии чего сооединение плавиться конгруэнтно. Исследование морфологии образца $BaLaCuS_3$ после СТА на РЭМ, показало его цельность с незначительными микротрещинами и поамиы (Рис. 5.1б). Выраженная спаянность слоев отсутствует, в отличие от других соединений данного ряда, полученных ампульным методом синтеза.





(а) (б)

Рис. 5.1 Изображение микрофотографий РЭМ (а) и ДСК кривой плавления (б) соединения $BaLaCuS_3$.

Температура плавления веществ постепенно увеличивается от $BaCeCuS_3$ до $BaGdCuS_3$ с 1238 °C до 1403 °C. Далее идет понижения температуры плавления до 1365°C у $BaHoCuS_3$ и резкое возрастание до 1433 °C для $BaErCuS_3$, что составляет максимум для всего ряда $BaRECuS_3$, далее температура линейно уменьшается до 1389 °C для соединения $BaLuCuS_3$ и 1257 °C у $BaScCuS_3$ (Рис. 5.2а).

Таблица 5.1 Температуры и энтальпии плавления соединений ряда $BaRECuS_3$

Соединение	Температура плавления, $T_{пл}$		Энтальпия плавления, $\Delta H_{пл}$	
	°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

* - для $BaEuCuS_3$ приведены температуры и энтальпии распада соединения

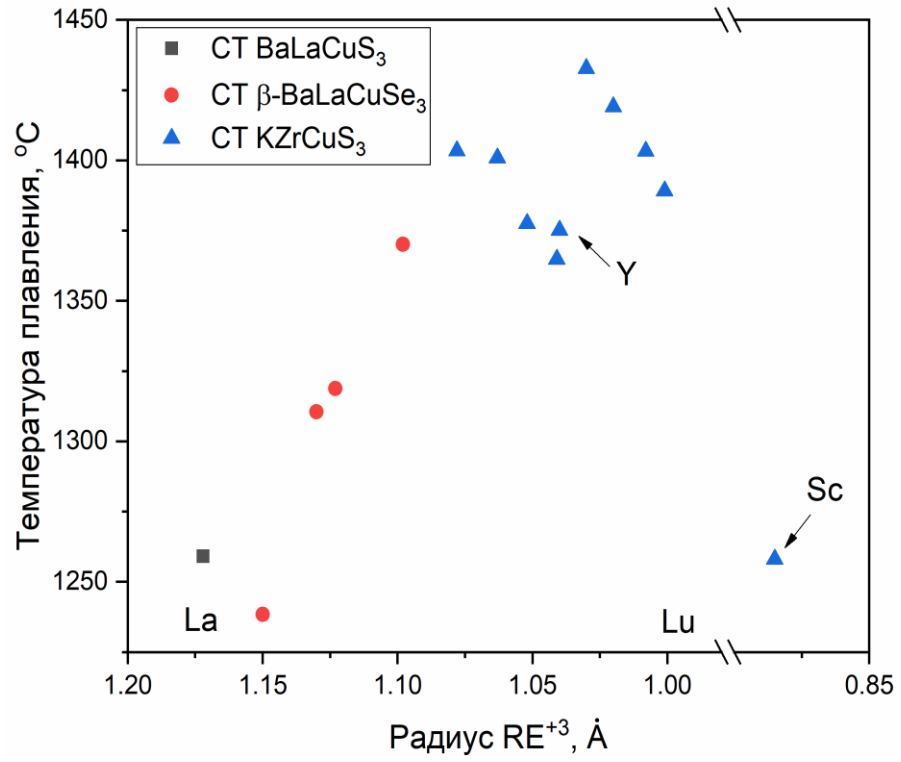
В целом зависимость изменения температуры плавления для соединений $BaRECuS_3$ можно разбить на две части, для легких (Ce–Sm) и тяжелых лантаноидов (Gd–Lu). Для цериевой подгруппы характерно увеличение резкое увеличение температуры плавления от Ce до Sm. При этом наблюдается увеличение температуры плавления на 70 градусов между $BaCeCuS_3$ и $BaPrCuS_3$ и похожий разрыв на 50 градусов между $BaNdCuS_3$ и $BaSmCuS_3$. Второй разрыв можно отнести к смене структурного типа. Более симметричные позиции атомов для пр.гр. Cmcm дают больший запас по силе удерживания и компенсации тепловых колебаний атомов, в отличие от пр.гр. Pnma. Для подгруппы тяжелых элементов можно наблюдать тетрадный эффект, где температура плавления уменьшается от Gd к Ho, затем резко увеличивается для Er и так же уменьшается к Lu. При этом –*d* эллементы La и Sc имеют самые низкие для этих соединений температуры плавления. Y имея схожий ионный радиус с Ho, так же имеет близкую температуру плавления к нему же.

Некоторые энтальпии при плавлении достигают значений выше 100кДж/моль, что свидетельствует о протекании параллельного процесса на ряду с плавлением вещества. Такие высокие энтальпии присущи процессу диссоциации. Энергия диссоциации для переходных металлов, связанных с атомом углерода, составляет свыше 400кДж/моль, а для галогенидов и халькогенидов свинца в диапазоне 160-380кДж/моль. [165, 166]. Такое сопоставление позволяет предположить о частичной диссоциации вещества при его плавлении. Если же говорить о теплоте плавления самих веществ, то они должны быть такого же порядка, как и родственные соединения типа $EuRECuS_3$ и $SrRECuS_3$, которые были исследованы в работах А.В. Русейкиной и Н.В. Сикериной [45, 47]. Как следует из этих работ, энтальпии таких соединений не превышают 30кДж/моль и имеют четкую зависимость от ионного радиуса РЗЭ и структурного типа соединения. В то время как энтальпии плавления $BaRECuS_3$ прослеживаются волнами на графике

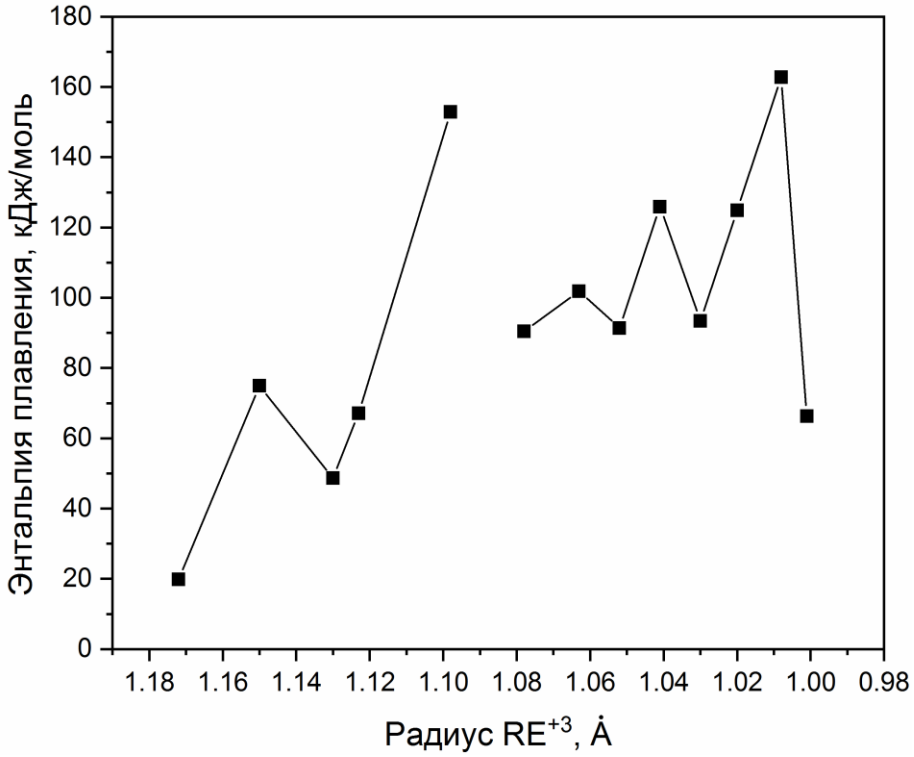
зависимости энтальпии плавления вещества от ионного радиуса лантаноида (Рис. 5.2б). Такой разброс данных сложно интерпретировать и находить в них зависимость, но в целом, можно сказать, что энтальпия увеличивается при уменьшении радиуса иона лантаноида. Так как процессы плавления и частичной диссоциации, по всей видимости, проходят параллельно, то энтальпию плавления сложно отделить от энтальпии диссоциации. Тепловой эффект прелставлен в виде суммы энтальпий плавления и дисоциации:

$$\Delta H_{пл}=\Delta H_{пл.(BaRECuS3)}+\Delta H_{дис.} \quad (5.1)$$

Отдельно стоит выделить соединение $BaEuCuS_3$. При нагревании данное соединение разрушается на отдельные фазы без плавления, одна из которых BaS и неизвестная фаза. Данные СТА приведены в приложении, рисунок 20. Деструкция происходит при температуре 1141°С, энтальпия деструкции составляет 589 кДж/моль. Такая внушительная величина может соответствовать также параллельному процессу образования новых связей и переходу иона Eu^{+3} в Eu^{+2}.



(а)



(б)

Рис. 5.2 Зависимость (а) температур плавления соединений и (б) удельной теплоты плавления от кристаллического радиуса лантаноида.

5.2 Оптические свойства соединений

Оптическая ширина запрещенной зоны высчитывалась из колебательных спектров поглощения диапазона 200-1400 нм. УФ спектры соединений приведены в приложение (рис. 21). Применялись методы построения графиков Таука и графиков Кубелки-Мунка. Найденные значения ширины запрещенной зоны представлены в таблице 5.2. Зависимость ширины запрещенной зоны от ионного радиуса РЗЭ элемента схожа с зависимостью температуры плавления.

Значения ширины запрещенной зоны для $BaRECuS_3$ типичны для многоцелевых сульфидных материалов, содержащих одновалентный ион меди, и составляют значения выше 2эВ. В это время выделяется четыре соединения ниже этого значения: $BaCeCuS_3$, $BaEuCuS_3$, $BaYbCuS_3$ и $BaLuCuS_3$.

В ряду лантаноидов уменьшения энергии ширины запрещенной зоны для $BaYbCuS_3$ носит более резкий характер, чем у той же термической зависимости, и может объясняется электронным строением иона Yb^{+3} $[Xe]4f^{13}6s^0$ и тем самым создающею дополнительную «дырочную» проводимость за счет недостающего электрона на *f*-уровне. Однако возможным альтернативным объяснением сужения запрещенной зоны в $BaYbCuS_3$ по отношению к ближайшим изоструктурным $BaHoCuS_3$, $BaErCuS_3$ и $BaTmCuS_3$ может быть присутствие небольшой доли ионов иттербия в валентном состоянии Yb^{+2} в отличие от доминирующего состояния Yb^{3+} (или, в более сложном случае, смешанного валентного состояния Yb^{+2} + Cu^{+2}). Чтобы проверить это предположение, мы исследовали люминесценцию $BaYbCuS_3$ при возбуждении на 647 нм и 410 нм. Характерной люминесценции ионов Yb^{+2} в сложных сульфидах в ближнем ИК диапазоне не обнаружено. Следовательно, наиболее вероятное объяснение дополнительного поглощения $BaYbCuS_3$ в диапазоне 500–600 нм и соответствующего сужения запрещенной зоны должно объясняться состояниями с переносом заряда, связанными с

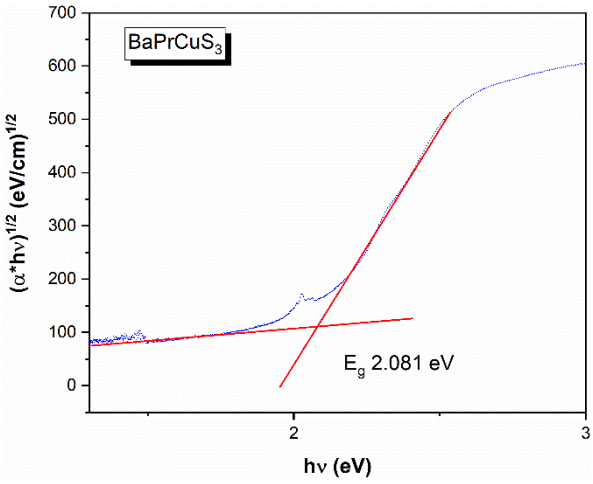
Yb^{+3}. Обычно эти состояния в оксидах трехвалентных редкоземельных ионах лежат в диапазоне 5-6 эВ. Однако двухвалентный ион иттербия с его электронной конфигурацией f^{14} должен обладать повышенной стабильностью полностью заполненной *f*-оболочки. Эта повышенная стабильность должна приводить к нижележащим энергетическим состояниям с переносом заряда. В сочетании с более низкой электроотрицательностью серы, в сравнении с кислородом, перенос заряда для $BaYbCuS_3$ будет осуществляться более легко. Этот результат показывает, что оптическую ширину запрещенной зоны халькогенидов можно эффективно регулировать путем добавления Yb^{+3}. Однако фотоэлектрическая эффективность поглощения переноса заряда требует дополнительных исследований.

Для $BaCeCuS_3$ прослеживается похожая картина, как и для $BaYbCuS_3$. Только в состоянии Ce^{+3} конфигурация составляет $[Xe]4f^15d^06s^0$, что должно увеличивать электронную проводимость, вместо дырочной, как у $BaYbCuS_3$. Видимо, увеличение количество электронов в *f*-*f* переходах так же благотворно влияет на уменьшение ширины запрещенной зоны, как и увеличение дырочной проводимости в сложных халькогенидных соединениях. Данный эффект также может способствовать регулированию величины оптической ширины запрещенной зоны в халькогенидах. Спектр УФ отражения не имеет переходов характерные для Ce^{+2} или Ce^{+4}, но имеет Ce^{+3} переходы $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$. $BaLuCuS_3$ же имеет самое малое значение ширины запрещенной зоны в 1.57 эВ. Если рассматривать ион Lu^{+3} с атомной конфигурацией $[Xe]4f^{14}5d^06s^0$, то он обладает повышенной стабильностью из-за заполненной *f*-оболочки, вследствие чего происходит перенос заряда и уменьшение ширины запрещённой зоны. Однако электронно-дырочная подвижность должна быть ниже, чем у родственных соединений с Ce^{+3} и Yb^{+3}, вследствие чего были бы интересны исследования по синтезу, значениям электронной подвижности и ширины запрещенной зоны в ряду изоморфных соединений $BaCe_{1-x}Yb_xCuS_3$.

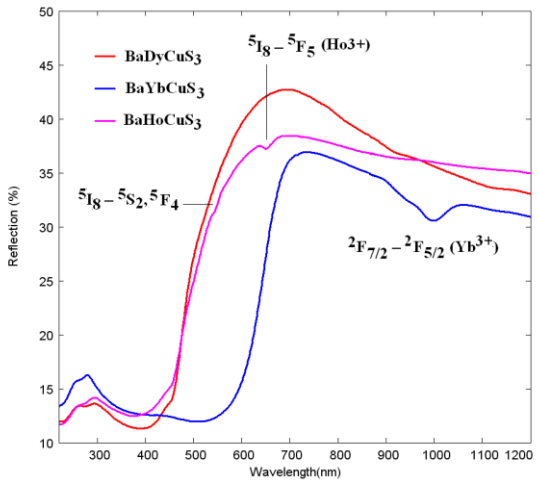
Таблица 5.2 Значения запрещенной зоны ряда соединений.

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

Также можно выделить отдельно $BaScCuS_3$, $BaLaCuS_3$ и $BaPrCuS_3$. Изображение Таука в случае непрямых разрешенных переходов для УФ-видимых спектров, записанных для $BaPrCuS_3$, показано на рис. 5.4а. Оптическая ширина запрещенной зоны для $BaPrCuS_3$ равна 2.08 эВ. Это значение близко к значению ширины запрещенной зоны 2.00 эВ, определенному для $BaLaCuS_3$ и $BaScCuS_3$, а также к ширине запрещенной зоны другого недавно исследованного сульфида $EuErCuS_3$ (1.94 эВ) [79]. В то же время несовершенная линейность экспериментального спектра в области до 2.5 эВ указывает на вклад других типов переходов в соответствии с предположением, что значительный вклад несут так же косвенные переходы в районе 1.8 эВ. Помимо основной полосы поглощения, в спектре можно обнаружить небольшой узкий пик при ~2 эВ, который приписывается переходу *f-f* ионов Pr^{+3}, а именно $^3H_4$ -$^1D_2$. Другие заметные *f-f*-переходы иона Pr^{+3}, а именно $^3H_4$-^3P_J (J = 0,1,2) и $^1S_0$, не могут быть разрешены в полученном спектре, и, следовательно, следует заключить, что уровни ^3P_J Pr^{+3} погружены в зону проводимости $BaPrCuS_3$. В то же время следует предположить, что *f-d* переход ионов Pr^{+3} вносит вклад в формирование основной полосы поглощения.



(а)



(б)

Рисунок 5.4 Изображение Таука $BaPrCuS_3$ (а) и УФ-спектры отражения $BaDyCuS_3$, $BaHoCuS_3$ и $BaYbCuS_3$ (б)

Для сравнения, спектры отражения $BaDyCuS_3$, $BaHoCuS_3$ и BaYbCuS3 представлены на рис. 5.4б. В двух из этих спектров наблюдаются отдельные характеристические полосы, соответствующие *f*-*f*-переходам редкоземельных ионов. Полоса $^2F_{7/2}$ - $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} расположена в области ниже 1000 нм для $BaYbCuS_3$, а в спектре отражения $BaHoCuS_3$ хорошо выраженная полоса $^5I_8$ - $^5F_5$ при 660 нм и слабо выраженная полоса $^5I_8$ - $^5S_2$ вместе с $^5F_4$ при 550 нм.

5.3 Электронная структура

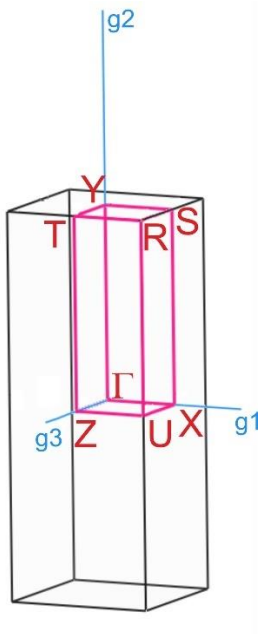
Электронная структура была рассчитана для соединений с ионами La и Sc, так как учет вклада *f*- электронов на данный момент не до конца ясен и содержит в себе большую расчетную ошибку при установлении электронной структуры методами расчета функциональной плотности. Структурные параметры, полученные ранее, были взяты за начальные для оптимизации геометрии ab initio, включая параметры элементарной ячейки и положения атомов. Оптимизированная структура соответствует экспериментальным данным, таблицы приведенных данных указаны в приложении Таблица 5.

Обязательной частью механической устойчивости кристаллической решетки являются расчеты упругих постоянных и модулей упругости [167,

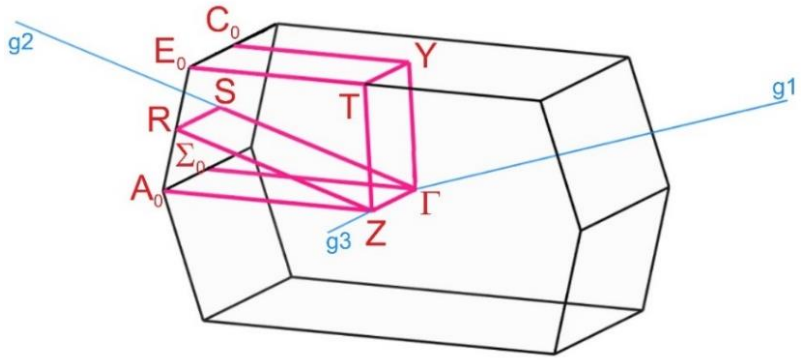
168]. Деформационное поведение решетки описывается матрицей упругих постоянных второго порядка C_{ij} [169]. Расчетная матрица жесткости C_{ij} ромбических сингонии, в частности Pnma и Cmcm, представлена ниже. Необходимые и достаточные критерии Борна для устойчивости ромбической системы [169]: $C_{11} > 0$, $C_{11}C_{22} > C_{12}^2$, $C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{55} > 0$, $C_{66} > 0$. Все вышеперечисленные условия выполнены для предсказанной орторомбической структуры. Таким образом, структура $BaRECuS_3$ устойчива по упругим свойствам. Расчетное значение модуля объемной упругости (B) оказалось равным 75.03 ГПа для $BaLaCuS_3$. Полученное значение близко к модулю объемной упругости германия B = 77.2 ГПа [170] и цинковой обманки ZnS кубической сингонии B = 77 ГПа [171]. Таким образом, твердость этих материалов должна быть практически одинаковой. Расчетное значение B ниже, чем в кремнии (B = 98 ГПа), а значение ширины запрещенной зоны (1.1 эВ [172]) почти вдвое больше.

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} 126.60 & 42.15 & 55.39 & & & \\ 42.15 & 126.33 & 57.32 & & & \\ 55.39 & 57.32 & 112.58 & & & \\ & & & 48.34 & & \\ & & & & 43.77 & \\ & & & & & 38.04 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Точки высокой симметрии зоны Бриллюэна для Pnma выбраны как Г – X – S – Y – Г – Z – U – R – T – Z | X – U | Y – T | S – R для расчета зонной структуры $BaLaCuS_3$. Координаты особой точки зоны Бриллюэна (ЗБ): Г (0, 0, 0), R (0.5, 0.5, 0.5), S (0.5, 0.5, 0), T (0, 0.5, 0,5), U (0.5, 0, 0.5), X (0.5, 0, 0), Y (0, 0.5, 0), Z (0, 0.5, 0.5), эти точки показаны на рисунке 5.5а. Результаты расчета зонной структуры $BaLaCuS_3$ представлены на рисунке 5.6а.



(а)

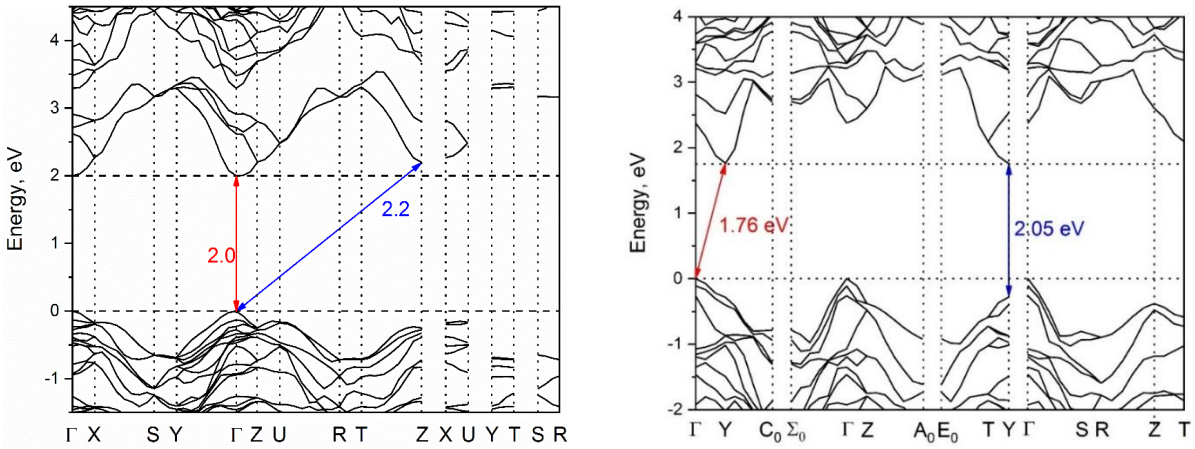


(б)

Рисунок 5.5 Зона Бриллюэна $BaLaCuS_3$ (а) и $BaScCuS_3$ (б)

Величина запрещенной зоны определяется как разница между минимумом зоны проводимости (CBM) и максимумом валентной зоны (VBM). Обнаружено, что VBM хорошо локализован в окрестности Г-точки, а CBM также находится в центре зоны Бриллюэна. Расчетное значение ширины запрещенной зоны для прямых электронных переходов, рассчитанное с использованием приближения локальной плотности, составило E_{dg} = 0,779 эВ. Сравнивая полученное значение E_{dg} с экспериментальным результатом E_g = 2,0 эВ [32], можно сделать вывод, что расчеты DFT в приближении LDA занижают экспериментальное значение, что является обычной ситуацией для DFT, так как одна из проблем теоретического расчета модели – это занижение

ширины запрещенной зоны по причине идеализации модели. Было отмечено [173], что эффективный потенциал DFT определяется только с аддитивной константой, которая может зависеть от общего числа электронов в системе. Изменение этой константы при изменении числа электронов от N до N+1 дает дополнительный вклад (так называемый «разрыв производной энергии») в расчетное значение зазора. Чтобы соответствовать экспериментальному значению ширины запрещенной зоны, использовался оператор сдвига энергии, равный 1,221 эВ, таким образом, все зоны проводимости смещались до 2,0 эВ. Из этого можно сделать вывод, что $BaLaCuS_3$ является прямозонным полупроводником с разницей между прямыми и непрямыми электронными переходами, равными 0,2 эВ (см. Рис. 5.6а).



(а) (б)

Рисунок 5.6 Зонная структура $BaLaCuS_3$ (а) и $BaScCuS_3$ (б)

Полная и парциальная плотности состояний структуры $BaLaCuS_3$ показаны на рисунке 5.7. В результате анализа рисунка можно обнаружить, что максимум валентной зоны образован *d*-электронами меди и *p*-электронами серы, таким образом, VBM образована электронами тетраэдров CuS_4. CBM состоит в основном из *d*-электронов ионов лантана. Хорошо видно, что вклад ионов бария в VBM и CBM значительно меньше, чем у других ионов, что позволяет сделать вывод о полупроводниковом поведении $BaLaCuS_3$, связанного с тетраэдрами CuS_4 и ионами La.

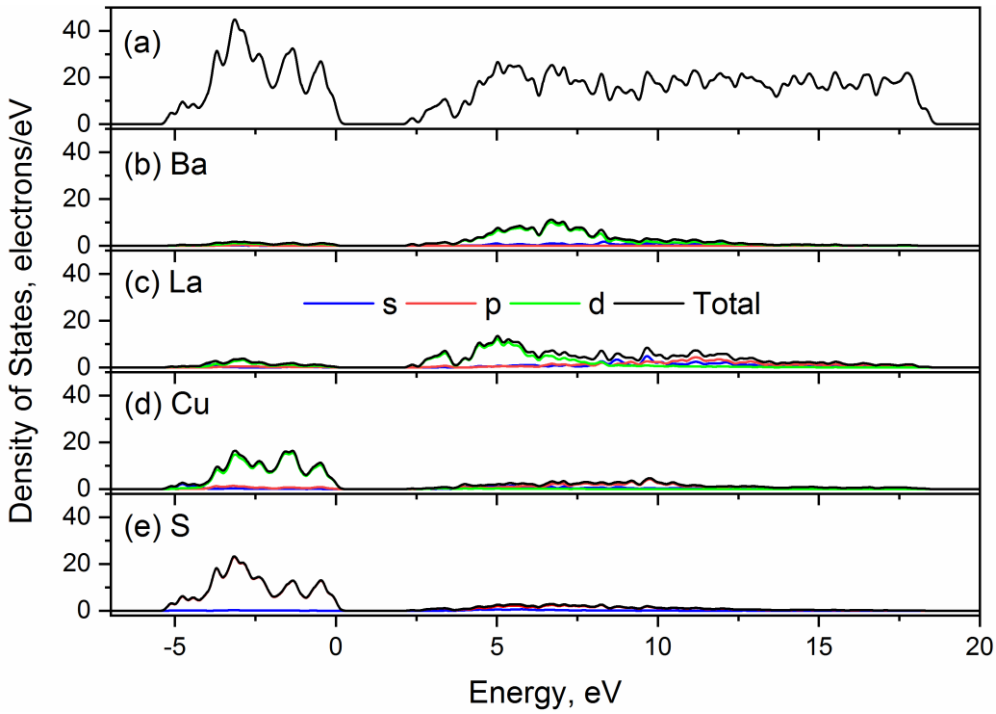


Рисунок 5.7 Полная и парциальная плотность состояний атомов соединения $BaLaCuS_3$.

Выбранный k-точечный путь в зоне Бриллюэна $BaScCuS_3$ показан на рис. 5.5б. Координаты k-точек: Γ (0, 0, 0), Y (0.5, 0.5, 0), C0 (0.271, 0.729, 0), Σ0 (-0.271, 0.271, 0), Z (0, 0, 0,5), A0 (-0.271, 0.271, 0.5), E0 (0.271, 0.729, 0.5), T (0.5, 0.5, 0.5), S (0, 0.5, 0), R (0, 0.5, 0.5). Как видно из рисунка 5.6б, верх валентной зоны расположен в гамма-точке зоны Бриллюэна, а нижняя часть зоны проводимости находится вблизи точки Y, таким образом, $BaScCuS_3$ является непрямым полупроводником с E_{ig}, равным 1.76 эВ. Значение ширины запрещенной зоны прямого типа составляет E_{dg} = 2.05 эВ (от точки Y TVB до точки Y BCB).

Парциальная плотность состояний (PDOS) для $BaScCuS_3$ показана на рисунке 5.8. Ясно, что дно зоны проводимости соединения состоит из d-орбиталей скандия. Видно, что TVB $BaScCuS_3$ образован p-орбиталями серы, которые гибридизуются с *d*-орбиталями меди. Вклад ионов бария в TVB или BCB значительно меньше, чем у других ионов, и из этого можно сделать вывод, что его вклад в полупроводниковые характеристики $BaScCuS_3$ незначительны.

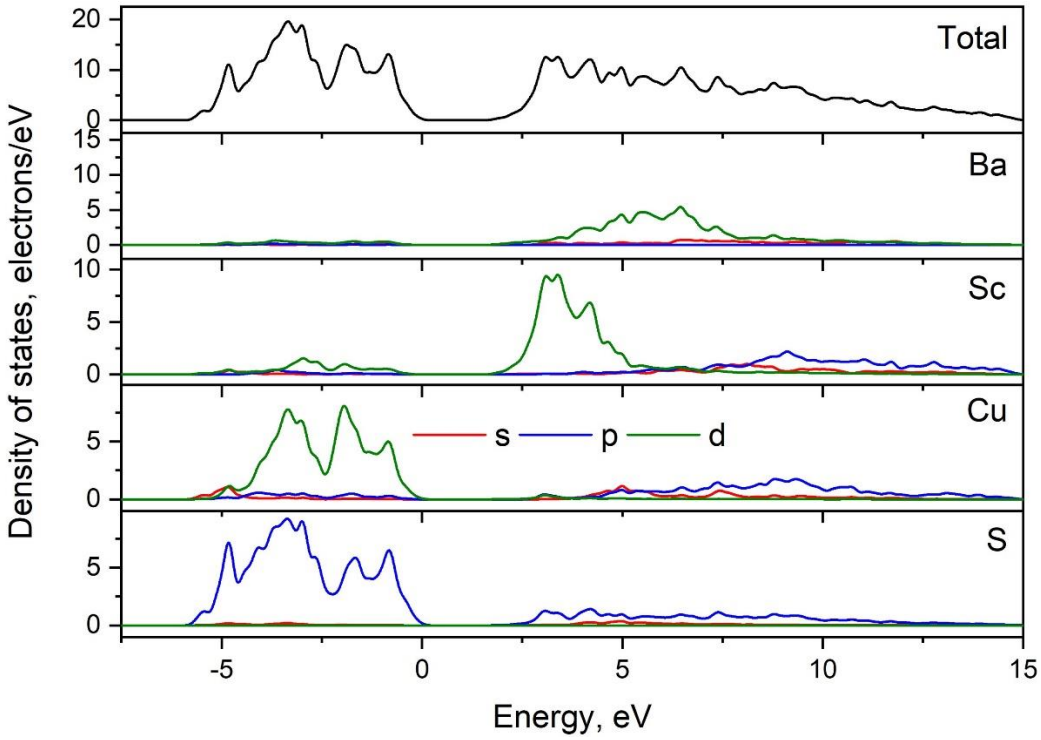


Рисунок 5.8 Полная и парциальная плотность состояний атомов соединения $BaScCuS_3$.

Для $BaScCuS_3$ эксперимент показывает значение основной запрещенной зоны порядка 2.09 эВ. Расчеты предсказывают, что прямая запрещенная зона при переходе от валентной зоны, состоящей из S 3*p* и Cu 3*d*-электронов, к зоне проводимости, дно которой преобладают 3*d*-состояния Sc, должна составлять 2.05 эВ, что хорошо согласуется с расчетами. Для сравнения соединение $BaLaCuS_3$ с шириной запрещенной зоны 2.00 эВ близко по значению ширине запрещенной зоны 2.05 эВ для $BaScCuS_3$. Для $BaYCuS_3$ энергия составляет 2.61 эВ; близким подобным соединением является $BaGdCuS_3$ с Eg = 2.49 эВ. В этом случае ионные радиусы Y^{+3} и Gd^{+3} составляют 1.04 Å и 1.078 Å соответственно. Радиусы Sc^{+3} и La^{+3} равны 0.885Å и 1.172Å. Значения радиусов приведены для координационного числа 6 [92].

5.4 Колебательная структура

Инфракрасные и рамановские спектры порошка $BaLaCuS_3$ и $BaScCuS_3$ показаны на рисунках 5.9 и 5.10 соответственно. Колебательное представление $BaLaCuS_3$ в центре зоны Бриллюэна выражается суммой

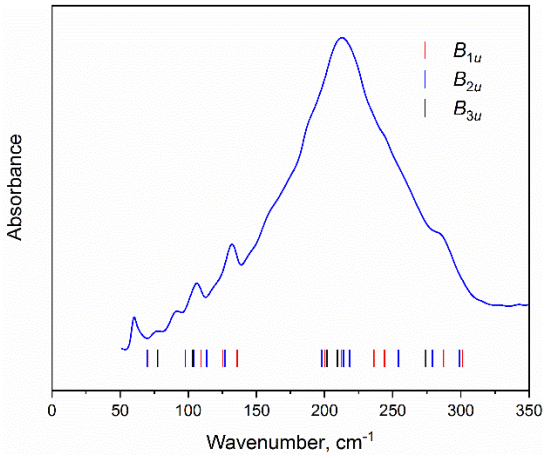
колебаний: $\Gamma_{вибр} = 12A_g + 6A_u + 6B_{1g} + 12B_{1u} + 12B_{2g} + 6B_{2u} + 6B_{3g} + 12B_{3u}$, где вклад колебания инфракрасных мод $\Gamma_{Инфр} = 11B_{1u} + 5B_{2u} + 11B_{3u}$ (акустические моды не были включены) и вклад мод Рамановского колебания $\Gamma_{Raman} = 12A_g + 6B_{1g} + 12B_{2g} + 6B_{3g}$, отдельно учитываются акустические моды $\Gamma_{Акуст} = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$. Параметры A_u отсутствуют. Вычисленные фононные частоты $BaLaCuS_3$ и $BaScCuS_3$ представлены в таблице приложения, Таблица 6, и построены вертикальными линиями, показанными на рисунках 5.9а и 5.10а. Согласно моделированию динамики решетки, можно сделать вывод, что спектральные полосы выше 195 см$^{-1}$ на рисунке 5.9а связанных с колебательными модами CuS_4. Интересно, что разница между частотами валентных колебаний Cu-S и деформационных колебаний CuS_4 невелика, как видно на рисунке 5.11а, б. Самая сильная полоса 212 см$^{-1}$ на рис. 5.9а связана с вращением тетраэдров CuS_4. Полосы в диапазоне 80-140 см$^{-1}$ связаны с трансляциями ионов меди, бария и лантана. Полоса ниже 80 см$^{-1}$ связана со смещением структурных слоев, как показано, на рисунке 5.11в. Спектральные полосы выше 180 см$^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния (рис. 5.10а) являются колебаниями CuS_4. Слабая полоса при 188 см$^{-1}$ связана с поворотами CuS_4, как показано на рисунке 5.11г. Полосы от 65 до 150 см$^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния представляют собой поступательные колебания. Самая сильная линия на 100 см$^{-1}$ - это трансляция атомов меди, отображённая на рисунке 5.11д. Широкая полоса при 80 см$^{-1}$ соответствует трансляционным колебаниям CuS_4, Ba и La, а также комбинациям таких трансляций. Самая низкая полоса комбинационного рассеяния относится к колебаниям слоев (рис. 5.11е).

Для $BaScCuS_3$ колебательное представление в центре зоны Бриллюэна определено как: $\Gamma_{вибр} = 5A_g + 4B_{1g} + B_{2g} + 5B_{3g} + 2A_u + 7B_{1u} + 7B_{2u} + 5B_{3u}$, где вклад колебания инфракрасных мод $\Gamma_{Инфр} = 6B_{1u} + 6B_{2u} + 3B_{3u}$ (акустические моды не включены) и вклад мод Рамановского колебания $\Gamma_{Raman} = 5A_g + 4B_{1g} + 1B_{2g} + 5B_{3g}$, отдельно учитываются акустические моды $\Gamma_{Акуст} = 1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u}$. Параметры A_u не определены, остальные моды оптически активные. В

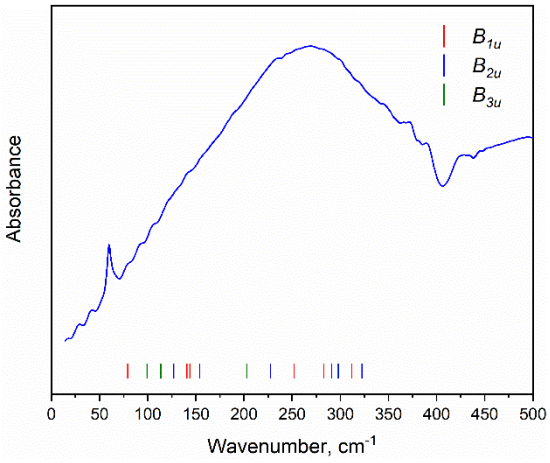
итоге наблюдается 15 мод в спектре КР (рис. 5.10б) и 16 мод в ИК-спектре (рис. 5.9б).

Высокочастотная область колебательных спектров $BaScCuS_3$ связана в основном с различными типами колебаний серы в тетраэдрах CuS_4, включая валентные и деформационные колебания CuS_4 в целом, что делает колебательные структуры для $BaLaCuS_3$ в пр.гр. Pnma и $BaScCuS_3$ в пр.гр. Cmcm практически одинаковыми. По этой причине рисунок 5.11 подходит так же и для структуры $BaScCuS_3$.

Пики спектра КР при 118 и 99 см$^{-1}$ связаны с трансляции меди, а слабая полоса при 90 см$^{-1}$ – колебания бария. Две сильные линии высокой интенсивности при 68 и 76 см$^{-1}$ – это движения структурных слоев $BaScCuS_3$. Инфракрасные полосы в диапазоне 135-160 см$^{-1}$ представляют собой смесь трансляций Sc и S, полоса около 124 см$^{-1}$ является трансляцией меди, а оставшаяся полоса в области низких волновых чисел относится к колебанию слоев в структуре.

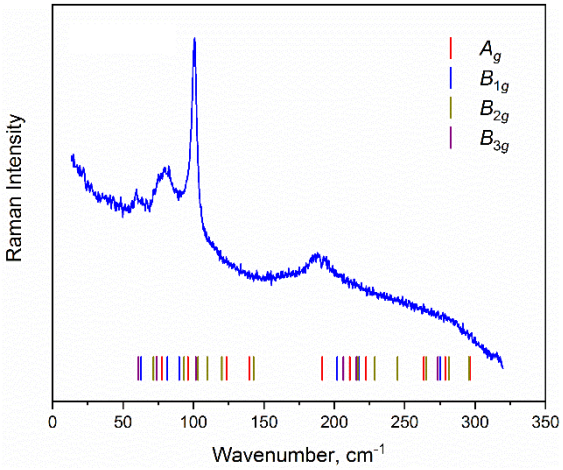


(а)

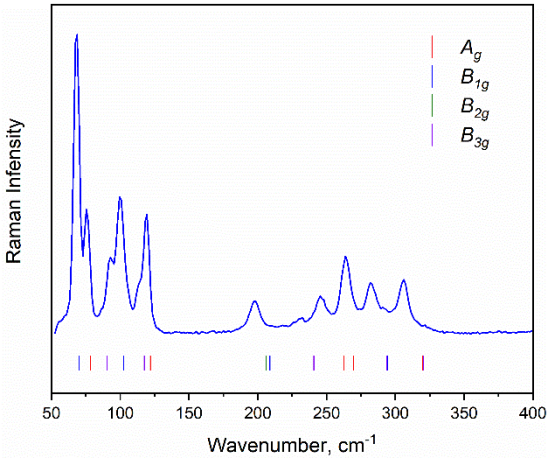


(б)

Рисунок 5.9 Инфракрасный спектр $BaLaCuS_3$, (а) и $BaScCuS_3$ (б) в дальней ИК-области. Вертикальными линиями показано положение рассчитанных ИК-активных полос.



(а)



(б)

Рисунок 5.10 Спектр комбинационного рассеивания $BaLaCuS_3$ (а) и $BaScCuS_3$ (б), записанный при 659,57 нм. Вертикальными линиями показано положение рассчитанных КР-активных полос.

Различие колебаний в СТ β-$BaLaCuSe_3$ и СТ $KZrCuS_3$ было рассмотрено на соединениях $BaPrCuS_3$ и $BaSmCuS_3$ соответственно. Таблица расчитанных КР и ИК колебаний приведена в приложении, Таблица 7. Для $BaPrCuS_3$, принадлежащего пространственной группе Pnma, механическое представление в центре зоны Бриллюэна можно записать как $\Gamma_{vibr} = 12A_g+6A_u + 6B_{1g} + 12B_{1u} + 12B_{2g} + 6B_{2u} + 6B_{3g} + 12B_{3u}$, где вклад мод КР колебаний $\Gamma_{Raman} = 12A_g+6B_{1g} +12B_{2g} + 6B_{3g}$. Минимальные колебания, в точке Г для ЗБ $BaSmCuS_3$, представлены суммой: $\Gamma_{vibr} = 5A_g + 2A_u + 4B_{1g} + 7B_{1u} + B_{2g} + 7B_{2u} + 5B_{3g} + 5B_{3u}$, вклад КР модов $\Gamma_{Raman} = 5A_g+ 4B_{1g} + B_{2g} + 5B_{3g}$. Разница между длинами связей Cu – S1 (Cu – S3) в $BaPrCuS_3$ и Cu – S1 в $BaSmCuS_3$ равна 0,04 Å; между длинами связей Cu – S2 в $BaPrCuS_3$ и Cu – S2 в $BaSmCuS_3$ она равна 0,007 Å. Таким образом, положения спектральных полос, относящихся к колебательным модам тетраэдров CuS_4, не должны существенно различаться, но количество спектральных полос не должно быть одинаковым.

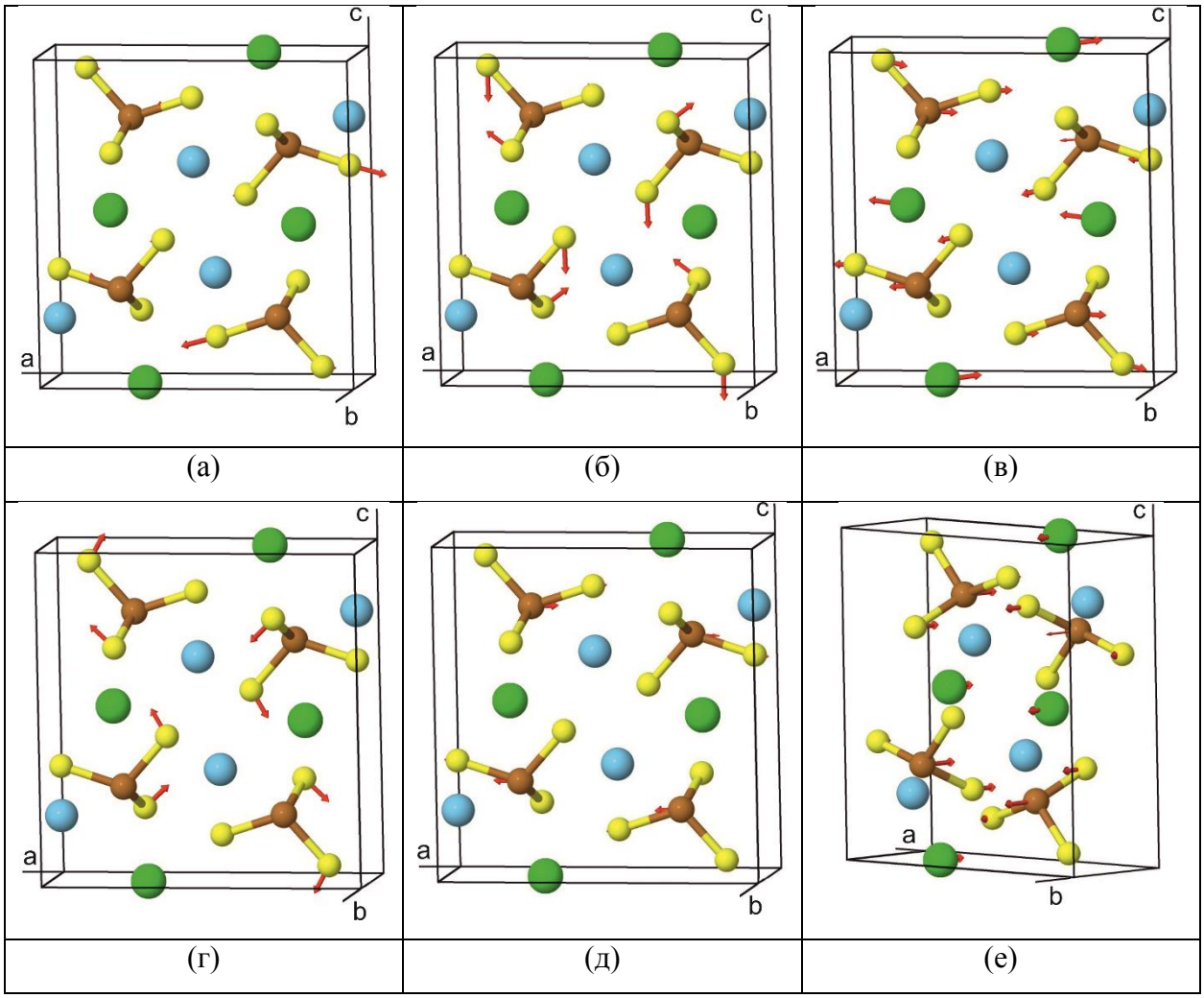


Рисунок 5.11 Расчетные атомные колебания в структуре $BaLaCuS_3$. а) B_{1u} – 301.34 cm^{-1}, б) B_{1u} – 287.28 cm^{-1}, в) B_{1u} – 70.49 cm^{-1}, г) A_{1g} – 191.35 cm^{-1}, д) A_{1g} – 96.13 cm^{-1}, е) B_{3g} – 60.80 cm^{-1}.

Для интерпретации наблюдаемых рамановских спектров был проведен расчет динамики решетки $BaPrCuS_3$ и $BaSmCuS_3$. Значения колебаний атомов были получены с использованием упрощенной версии модели Борна-Кармана [174]. В рамках этой модели учитываются только парные взаимодействия и силовые константы растяжения связей F, и модель подразумевает, что F зависит от r_{ij} (межатомного расстояния). Зависимости $F(r_{ij})$ одинаковы для всех пар атомов: $F(r_{ij}) = \lambda \exp(-r_{ij}/\rho)$, где λ и ρ - параметры, характеризующие выделенное парное взаимодействие.

Согласно моделированию динамики решетки, колебания с низкими волновыми числами (20–115 $см^{-1}$) связаны с колебаниями слоев $[CuRES_3]^{-2}$.

Комбинационно-активный режим с самым низким волновым числом для $BaPrCuS_3$ графически изображен на рис.5.12а. Сильные полосы 62 и 67 см$^{-1}$ в $BaPrCuS_3$ и $BaSmCuS_3$ связаны с антисимметричными смещениями структурных слоев рис. 5.12б. При этом разница между $BaPrCuS_3$ и $BaSmCuS_3$ в спектрах комбинационного рассеяния должна находиться в диапазоне 115–185 см$^{-1}$. В случае $BaSmCuS_3$ колебательных положений для комбинационно-активных мод в этом диапазоне нет, но в случае $BaPrCuS_3$ наблюдается группа линий. Область рамановских спектров между 188 см$^{-1}$ и 250 см$^{-1}$ связана в основном с колебаниями ионов серы, и, например, изгибное колебание CuS_4 в $BaSmCuS_3$ рис. 5.12г. На рисунке 5.12д четко видно, что тетраэдры CuS_4 из соседних элементарных ячеек имеют одну общую вершину, и связанное с ними колебание мостикового иона серы проявляется в спектрах как спектральная полоса около 242 см$^{-1}$. Валентно-подобные колебания в тетраэдрах CuS_4 находятся в диапазоне высоких волновых чисел 310–350 см$^{-1}$ рис. 15.2е.

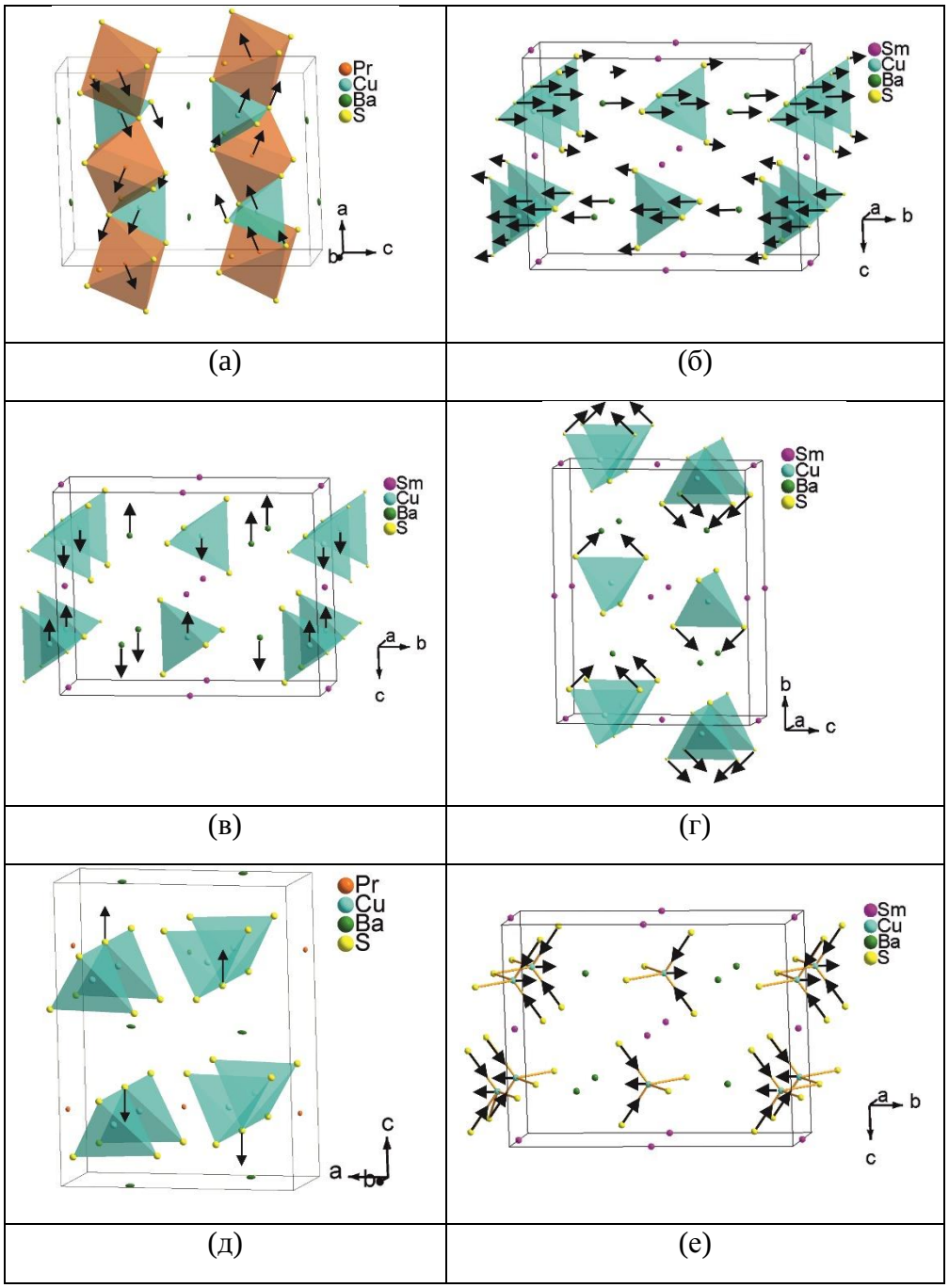


Рисунок 5.12. Расчетные атомные колебания в структурах $BaPrCuS_3$: а) A_g 20.6 cm^{-1}, д) A_g 202.5 cm^{-1} и $BaSmCuS_3$: б) и в) A_g 64.6 cm^{-1}, B_{3g} 68.6 cm^{-1}, г) A_g 209.2 cm^{-1}, е) A_g 330.6 cm^{-1}

5.5 Механизм и кинетика окисления $BaLaCuS_3$

Окисление $BaLaCuS_3$ проводили в потоке искусственного воздуха в диапазоне температур 50-1200 °C при 5 различных скоростях нагрева от 1 до 20 градусов в минуту. ДСК (рис. 5.13) и ТГ (рис. 5.14) получаются с набором различных тепловых эффектов. Образцы $BaLaCuS_3$ повторно окисляли для

каждого отдельного эффекта. Скорость нагрева для повторного окисления составляла 15 градусов в минуту, так как кривая окисления ДСК при этой скорости показала наиболее четкое разделение эффектов (рис. 5.15). Нагревание прекращали в середине выбранного эффекта и охлаждали до комнатной температуры со скоростью 50°С/мин. После охлаждения и извлечения из тигля образцы исследовали методами РФА и ИК-спектрометрии (рис. 5.16 и 5.17).

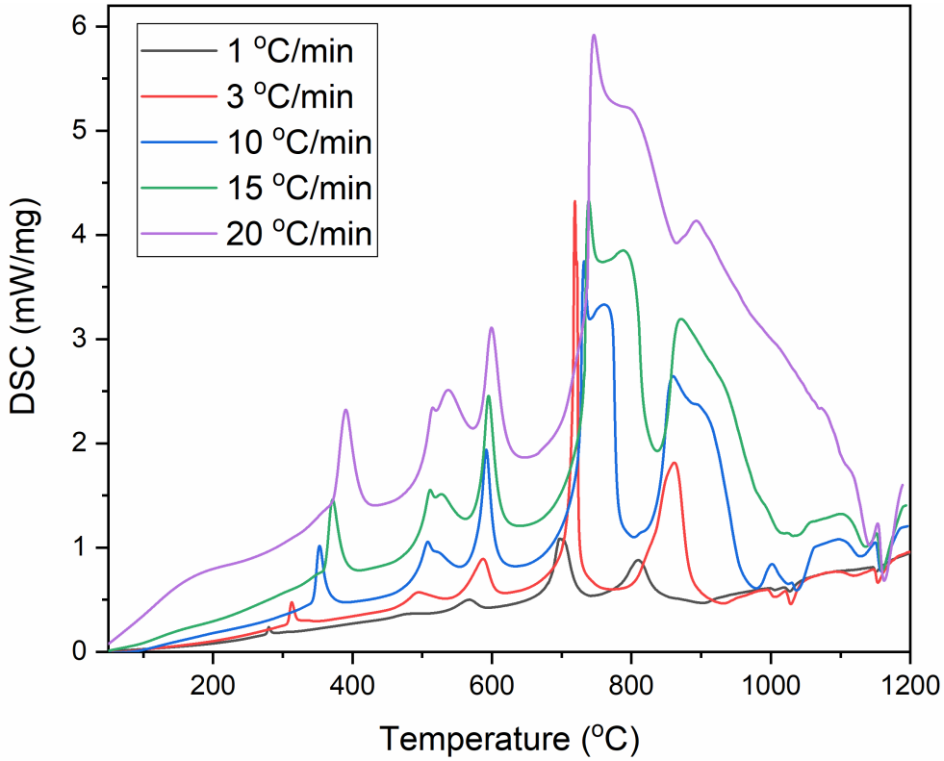


Рисунок 5.13 ДСК окисления $BaLaCuS_3$ при различных скоростях нагрева

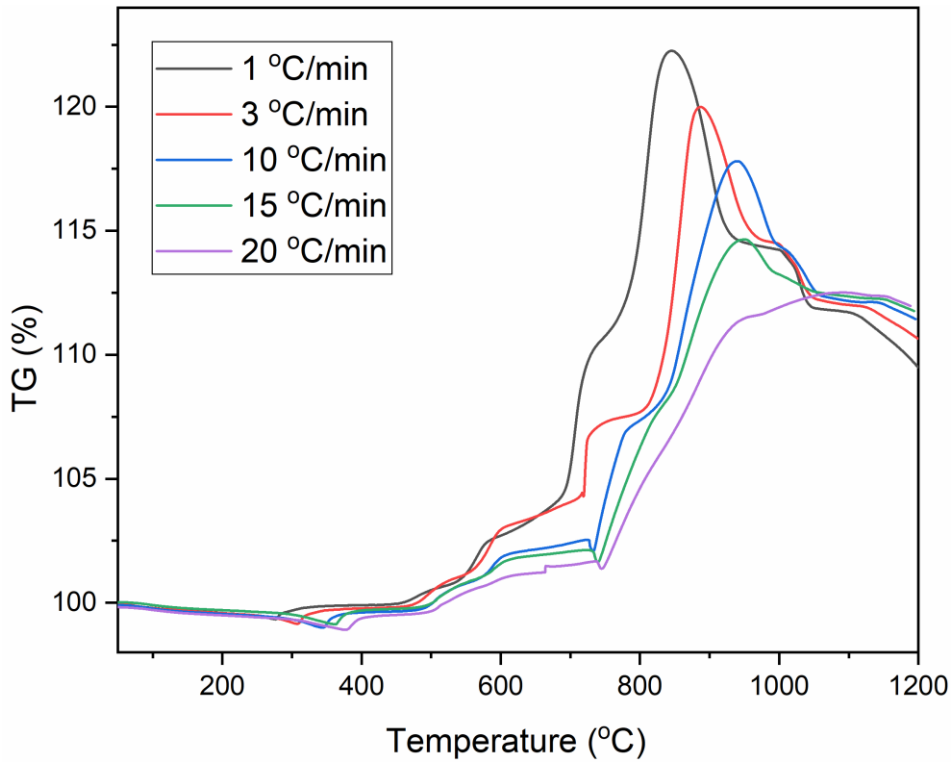


Рисунок 5.14 ТГ окисления $BaLaCuS_3$ при различных скоростях нагрева

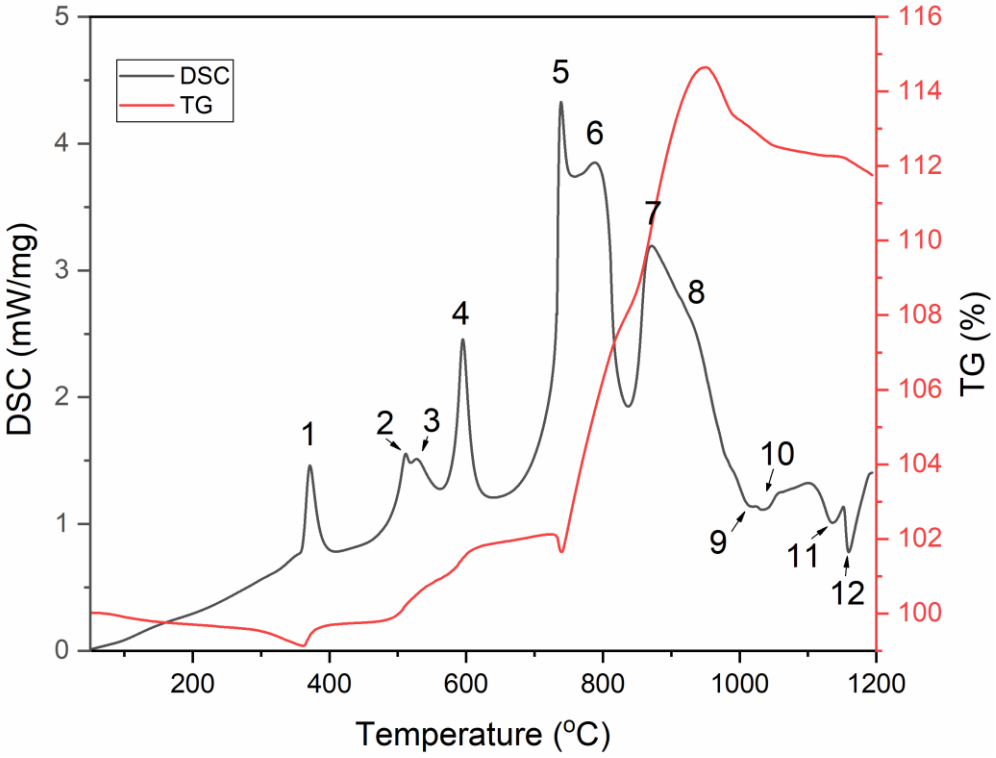


Рисунок 5.15 ДСК/ТГ окисления $BaLaCuS_3$ при скорости нагрева 15°С/мин. Цифрами отмечен порядковый номер эффекта.

$BaLaCuS_3$ претерпевает многоступенчатое окислительное разложение при нагревании в атмосфере воздуха. При нагревании до первого эффекта

окисления происходит небольшая потеря массы, вероятно, из-за выгорания следов серы, сорбированной на образце после синтеза в потоках сульфидирующих газов. Начальная стадия реакции $BaLaCuS_3$ с кислородом воздуха характеризуется выделением $BaSO_4$ посредством окисления BaS из окружения слоев $LaCuS_2$.

Барий является более электроотрицательным элементом (0.89 $эВ^{-1/2}$) чем лантан и медь [180], по этой причине первый переходит из сульфидной формы в более стабильную, сульфатную форму. Этот процесс по стехиометрии соответствует увеличению веса примерно на 15%. Между тем такой прирост массы достигается (при 800-850 °C) только при небольшой скорости нагрева (не более 3°C/мин). При более высоких скоростях нагрева (10-15°C/мин) система может релаксировать только при достижении температуры 880-930°C. В этот момент, согласно РФА (таблицы 5.3 5.4), вторая стадия окисления уже имеет место с переходом следующего электроотрицательно элемента, лантана (1.1 $эВ^{-1/2}$), из сульфидной в оксосульфидную форму.

При скорости нагрева 20°C/мин увеличение массы на кривой ТГ при образовании сульфата-бария вообще не достигается по причине наложения параллельно протекающих химических реакций: образование сульфата и выделения сернистого газа (SO_2). Полные кинетические характеристики окисления $BaLaCuS_3$ представлены в приложении, таблица 8.

Исходя из фазового состава для первых четырех эффектов (рис. 5.16), начальная стадия окисления $BaLaCuS_3$ осложняется о бразованием аморфной формы, представленной на РФА в виде гало с максимумом 4.66Å. Согласно данным ИК спектроскопии (рис. 5.17), только анионы SO_4^{2-} присутствуют для первых пяти эффектов. Никаких колебаний других анионов кислорода и серы не наблюдается. На начальной стадии (до 400°C, 1 эффект) структура достаточно лабильна (кинетические параметры самые низкие): энергия активации окисления всего 77 кДж/моль.

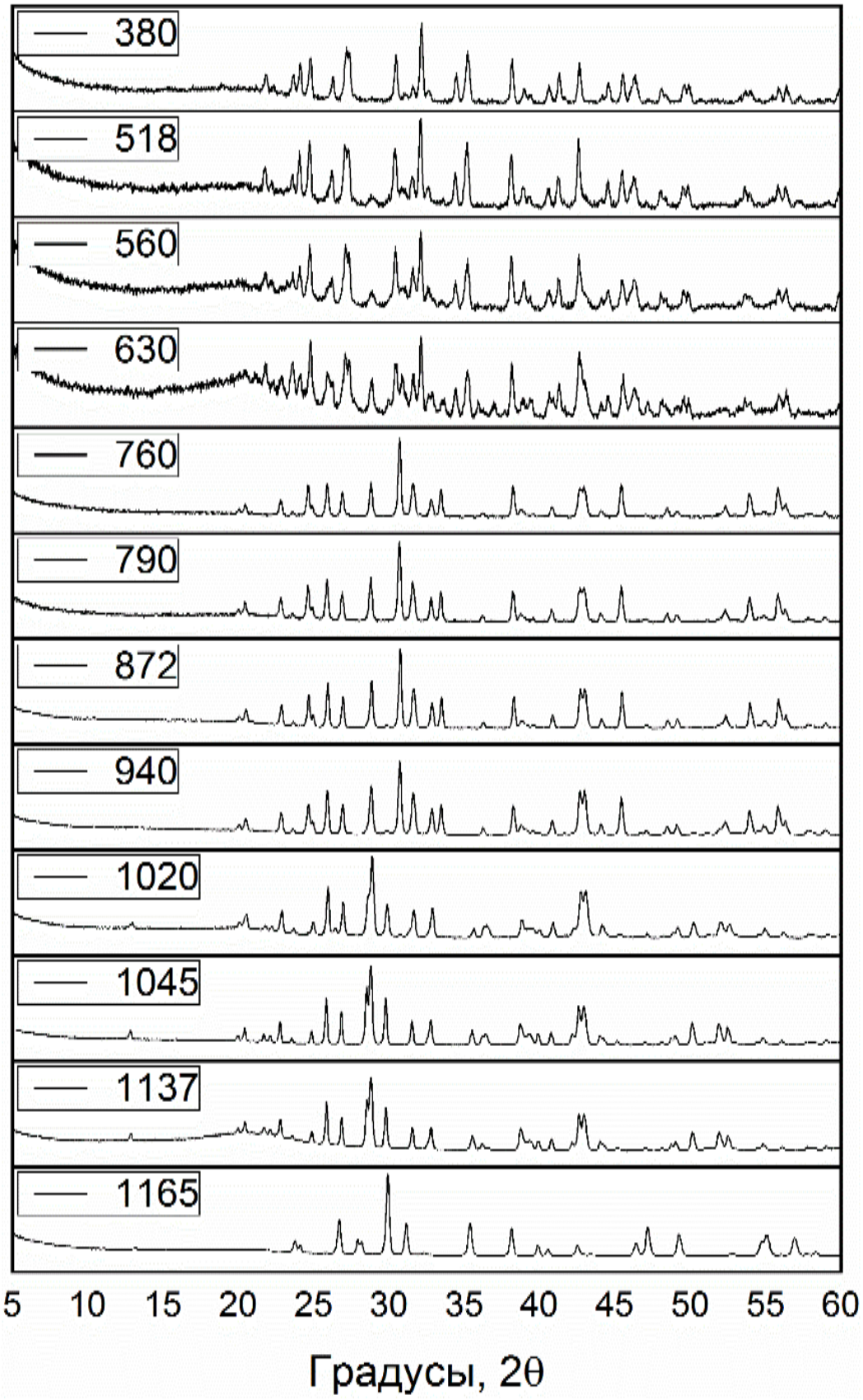


Рисунок 5.16 Дифрактограммы ступеней окисления $BaLaCuS_3$ в диапазоне температур от 380°C до 1165°C

По мере увелечение рентгеноаморфной фазы окисление сульфидно-бариевой составляющей кинетически затрудняется и требуется темперуры порядка 600 °С (табл. 5.3). Это соответствует максимальной кинетической инерции для этого этапа, эффект 4 (табл. 5.5): энергия активации окисления на порядок превышает 625 кДж/моль. Причем изотропность процесса для этого этапа намного больше по сравнению с другими этапами (предэкспоненциальный множитель $8 \cdot 10^{35}$), что более свойственно стекловидным формам, чем кристаллам.

Далее в интервале температур 700-800°С гало на дифрактограммах исчезает (рис. 5.16), энергия активации окисления снижается до 244 кДж/моль (эффект 6), а предэкспоненциальный множитель уменьшается на 26 порядков до $7 \cdot 10^{9}$.

На второй стадии окисления с переходом лантана из сульфидной в оксосульфидную форму с частичной заменой сульфидной среды лантана оксидом (эффект 7). Кинетическая инерция снова увеличивается в небольшой степени, так же, как и энергия активации окисления до 435 кДж / моль:

$$CuLaS_2 + 1.5O_2 = LaCuOS + SO_2 \quad (5.4)$$

Эффекты 8 и 9 возникают при близких температурах, и процесс превращения оксосульфида лантана в форму оксосульфата, вероятно, можно отнести к эффекту 8, а процесс окисления сложного соединения LaCuOS – к эффекту 9. Такой набор реакций можно описать с помощью уравнения:

$$6LaCuOS + 11O_2 = 3La_2O_2SO_4 + 2CuO/Cu_2O + 3SO_2 \quad (5.5)$$

Эта интерпретация подтверждается сравнением энергий активации окисления (233 и 1000 кДж/моль соответственно) с неизмеримо более высокой халькофильностью меди по сравнению с лантаном. И очень высокая кинетическая стабильность тетраэдрического структурного фрагмента CuS_4. Отчетливо прослеживается корреляция последовательности разложения сульфидных компонентов бария, лантана и меди с координационными

характеристиками. Таким образом, полиэдр BaS_7 (одношапочная тригональная призма) наименее устойчив. Октаэдр LaS_6 более стабилен, а тетраэдр CuS_4 наименее подвержен окислительной атаке (Табл. 5.3). Образовавшиеся продукты окисления обладают еще большей инерцией.

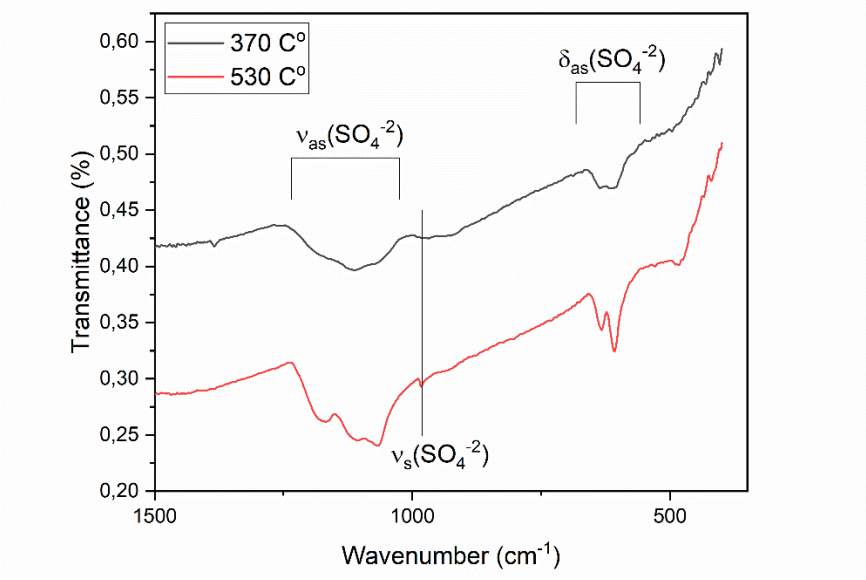


Рисунок 5.17 ИК спектр окисленного $BaLaCuS_3$ при 370°C (черная линия) и 530°C (красная линия)

Далее параллельно идут процессы разложения оксосульфата лантана и образования оксидов меди (таблица 5.3). Это согласуется с другими работами [175,176]. Согласно работе по окислению $RE_2O_2SO_4$ [175], $La_2O_2SO_4$ разлагается на La_2O_3 и SO_2.

Подтверждение данному процессу разложения является потеря массы при 1135 °C, которая составляет _% и соответствует разложению n% $La_2O_2SO_4$. По результатам РФА на дифрактограмма после термической обработки при 1137°C отсутствуют характкерные рефлексы фазы La_2O_3, но отмечено образование рентгенооморфоной фазы с максисум гало на 4.21 Å. Скорее всего, продукт деструкции оксосульфата лантана участвует в образовании рентгеноаморфного промежуточного соединения вместе с другими продуктами окисления $BaLaCuS_3$. При последующем нагревании гало пропадает, и образуется фаза La_2CuO_4.

La_2CuO_4 обычно синтезируется низкотемпературными методами, золь-гель методами или путем разложения оксалата лантана и оксалата меди [177,178,179]. Таким образом, можно расмотерть новый метод высокотемпературного синтеза La_2CuO_4 посредством совместной реакции разложения оксосульфида лантана и оксида меди. Однако, остается не изученным момент образования аморфной фазы.

Согласно проведенным исследованиям, окисление вещества в атмосфере воздуха до температуры 1200°C может быть выражено уравнением:

$$2BaLaCuS_3 + 10.5O_2 = 2BaSO_4 + CuO + La_2CuO_4 + 4SO_2 \quad (5.6)$$

При изучении процесса окисления соединения можно сделать заключение, что оно является весьма стабильным, а даже при достижении критических температур не является токсичным поскольку продукты окисления представляют собой смесь сульфата бария, оксидов меди и сложного оксида La_2CuO_4. Барий и большинство его соединений токсичны для человека, но сульфат бария нерастворим и стабилен, что делает его безопасным для человека и окружающей среды. Остальные продукты окисления не предсталяют большой опасности для человека.

Таблица 5.3 Окисление $BaLaCuS_3$ при скорости нагрева 15 градусов в минуту.

Температурный диапазон, °C	Химические процессы
390 - 805	$BaLaCuS_3 + 2O_2 = BaSO_4 + CuLaS_2$
871	$CuLaS_2 + 1.5O_2 = LaOCuS + SO_2$
1013	$6LaOCuS + 11O_2 = 3La_2O_2SO_4 + 2CuO/Cu_2O + 3SO_2$
938 - 1032	$Cu_2O + 0.5O_2 = 2CuO$
От 1135	$La_2O_2SO_4 = La_2O_3 + SO_2 + 0.5O_2$
От 1159	$La_2O_3 + CuO = La_2CuO_4$

Таблица 5.4 Фазовый состав $BaLaCuS_3$ при скорости нагрева 15 градусов в минуту.

Температура остановки нагрева, °C	Номер эфекта	Фазовый состав	Примечание
380	1	$BaSO_4 + CuLaS_2 + BaLaCuS_3$	Гало на 4.66Å
518	2	$BaSO_4 + CuLaS_2 + BaLaCuS_3$	Увеличение гало
560	3	$BaSO_4 + CuLaS_2 + BaLaCuS_3$	Увеличение гало
630	4	$BaSO_4 + CuLaS_2 + BaLaCuS_3$	Увеличение гало
760	5	$BaSO_4 + CuLaS_2 + BaLaCuS_3$	Отсутствие гало
790	6	$BaSO_4 + CuLaS_2$	
872	7	$BaSO_4 + LaCuOS$	
940	8	$BaSO_4 + LaCuOS + La_2O_2SO_4 + CuO + Cu_2O$	Образование Cu_2O
1020	9	$BaSO_4 + La_2O_2SO_4 + Cu_2O + CuO$	Увеличение Cu_2O
1045	10	$BaSO_4 + La_2O_2SO_4 + Cu_2O + CuO$	Уменьшение Cu_2O
1137	11	$BaSO_4 + La_2O_2SO_4 + CuO$	Гало на 4.21Å
1165	12	$BaSO_4 + La_2O_2SO_4 + CuO + La_2CuO_4$	

5.6 Выводы главы 5

Комплексный анализ чистых фаз соединений ряда $BaRECuS_3$ показал сложные закономерности и некоторые особенности, связанные с кристаллической структурой полученных веществ.

Расчет колебательной структуры для трех структурных типов ($BaLaCuS_3$, β-$BaLaCuSe_3$, $KZrCuS_3$), произведенный на основании данных колебательной спектроскопи и кристаллической структуры, показал схожесть всех трех структурных типов. Теоретические расчеты колебательных спектров согласуются с экспериментальными. Основные колебания приходятся на тетраэдры CuS_4 и общие межслоевые колебания $[RECuS_3]^{-2}$. В свою очередь, для всех спектров ИК спектров присуще полосы в диапазоне 200-230 см$^{-1}$ связанные с общим наложением трансляции колебаний ионов серы. Для КР в районе 100 см$^{-1}$ для всех СТ зафиксированы колебания CuS_4. Количество колебательных полос зависит от симметрии структуры и является диагностическим способом различия структур.

Расчет электронной плотности производился для соединений $BaLaCuS_3$ и $BaScCuS_3$. Согласно расчету электронной зонной структуры, $BaLaCuS_3$ является полупроводником с прямой запрещенной зоной, а $BaScCuS_3$ является полупроводником с непрямой запрещенной зоной. Полупроводниковые свойства обоих соединений связанны с переходами в тетраэдрах CuS_4 и ионами РЗЭ, в то время как, катионы Ba^{+2} обеспечивают слой с энергией пробоя в 5 еВ за счет sp^3d^3 гибридизации, что обуславливает анизотропные свойства соединений всего ряда.

Исследованин оптических свойств в УФ-видимом диапазоне позволило установить значения ширины запрещенной зоны для порошковых образцов $BaRECuS_3$. Данные по ширинам оптической зоны можно разделить на две группы: к первой группе относятся соединения с энергией от 1.5 до 2.0 эВ, такими соединениями являются $BaRECuS_3$ (RE = Sc, La, Ce, Pr, Eu, Yb, Lu), с самым низким значением у $BaLuCuS_3$ 1.57 eV; вторая группа имеет значение ШЗ от 2.1 до 2.6 эВ для соединений $BaRECuS_3$ (RE – Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm), самое высокое значение энергии имеет $BaYCuS_3$ 2.61 eV.

Исследование термических свойств позволило установить зависимость температуры плавления соединений от ионного радиуса РЗЭ, которую можно разделить на два участка. Первый участок относится к ряду от Ce до Sm, где температура плавления возрастает от 1258 ^oC до 1370 ^oC в пределах своего структурного типа. Второй участок с Gd до Lu имеет тенденцию к проявлению тетрадного эффекта. Выделяется из этого ряда две тетрады, Gd – Ho и Er – Lu. В начале температура падает с 1403 ^oC у $BaGdCuS_3$ до 1364 ^oC у $BaHoCuS_3$, затем опять идет на увеличение до 1432 ^oC для $BaErCuS_3$ и уменьшается до 1389 ^oC для $BaLuCuS_3$. Отдельно можно выделить соединения на основе *d*-элементов: $BaLaCuS_3$ имеющий отличный структурный тип, конгруэнтно плавится при 1259 ^oC; $BaYCuS_3$ имеет значения температуры плавления 1375 ^oC; $BaScCuS_3$ имея самый малый радиус из РЗЭ плавится при 1258 ^oC.

Отдельно стоит отметить соединение $BaEuCuS_3$, которое разрушается при температуре 1141°С в силу перехода иона европия из трех валентного состояния в двухвалентное при нагревании. Все вещества плавятся инконгруэнтно, однако энтальпию плавления оценить сложно, в связи с частичной диссоциации соединений при плавлении.

Окисление $BaLaCuS_3$ при скорости нагрева 1 градус/мин начинается уже при 280°С с образованием $BaSO_4$ и $LaCuS_2$. Расчёт окисления воздухом производился исходя из зависимости начала эффекта кривой ДТА от скорости нагрева. Кинетические показатели предполагают возможность хранения данного соединения на воздухе продолжительно время, однако не известно, в какой степени фаза $BaLaCuS_3$ подвергается гидролизу при таком хранении во влажном воздухе. Нагревание образца в атмосфере воздуха до 1200°С имеет многостадийные процесс через образование смеси $BaSO_4$, $La_2O_2SO_4$ и CuO с последующим образованием соединения La_2CuO_4 при 1165 °С.

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 β-$BaLaCuSe_3$ 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, BaX = S, Se). На основе выведенной закономерности построена структурная карта для соединений $ARECuX_3$ (A=Eu, Sr, Pb, BaX = 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 ^{o}C.

Список литературы

1. Самсонов, Г. В. Химия сульфидов редкоземельных элементов и актинидов / Г. В. Самсонов, С. В. Родниковская //Успехи химии. – 1961. – №. 1. – С. 60-91.
2. Ярембаш, Е. И. Халькогениды редкоземельных элементов: Синтез и криталлохимия / Е. И. Ярембаш, А. А. Елисеев – М.: Наука, 1975. – 258 с.
3. Mitchell, K. Rare-earth transition-metal chalcogenides // K. Mitchell, J. A. Ibers / Chemical reviews. – 2002. – №. 6. – P. 1929-1952.
4. Vickery, R. C. Thermoelectric properties of rare earth chalcogenides / R. C. Vickery, H. M. Muir //Advanced Energy Conversion. – 1961. – №1. – P. 179-186.
5. Koscielski, L.A. The structural chemistry of quaternary chalcogenides of the type AMM'Q_3, / L.A. Koscielski, J.A. Ibers // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2012. – 15. – P. 2585-2593.
6. Compound copper chalcogenide nanocrystals / C. Coughlan, M. Ibáňez, O. Dobrozhan, A. Singh, [et al.] // Chem. Rev. – 2017. – № 9 – P. 5865-6109.
7. $BaGa_2MQ_6$ (M = Si, Ge; Q = S, Se): a new series of promising IR nonlinear optical materials / Yin, W., Feng, K., He, R., Mei, D., [et al.] // Dalton Trans. – 2012. – № 41. – P. 5653-5661.
8. Photoluminescence of lithium thiogallate $LiGaS_2$ / A.P. Yelisseyev, M.K. Starikova, V.V. Korolev, L.I. Isaenko [et al.] // J. Am. Opt. Soc. – 2012. – № 5. – P. 1003-1011.
9. Influence of replacing Si by Ge in the chalcogenide quaternary sulfides $Ag_2In_2Si(Ge)S_6$ on the chemical bonding, linear and nonlinear optical susceptibilities, and hyperpolarizability / A.H. Reshak, I.V. Kityk, O.V. Parasyuk, H. Kamarudin [et al.] // J. Phys. Chem. B – 2013. – № 8. – P. 2545-2553.

10. Atuchin, V.V. Sphalerite framework in polar sulfides / V.V. Atuchin, S.V. Borisov, S.A. Magarill, N.V. Pervukhina // J. Chem. Crystallogr. B – 2013. – № 9. – P. 488-192.
11. Murashko, Yu.A. Optical and thermal properties of the $EuLnCuS_3$ (Ln = La, Pr, Sm, Gd) compounds / Yu.A. Murashko, A.V. Ruseikina, A.A. Kislitsyn, O.V. Andreev // Inorg. Mater. – 2015. – № 12. – P. 1213-1218.
12. $LiGaGe_2S_6$: A chalcogenide with good infrared nonlinear optical performance and low melting point / D. Mei, S. Zhang, F. Liang, S. Zhao [et al.] // Inorg. Chem. – 2017. – № 21. – P. 13267-13273.
13. Sum frequency generation of multi-line slab eadio frequency discharge carbon monoxide laser system with intracavity nonlinear $BaGa_2GeSe_6$ crystal / A.A. Ionin, D.V. Badikov, V.V. Badikov, I.O. Kinyaevskiy [et al.] // Opt Lett. – 2018. – № 18. – P. 4358-4361.
14. $PbGa_2GeS_6$ crystal as a novel nonlinear optical material: Band structure aspects / A.O. Fedorchuk, O.V. Parasyuk, O. Cherniushok, B. Andriyevsky [et al.] // J. Alloys Compd. – 2018. – № 740. – P. 294-304.
15. Engineering grain boundaries in $Cu_2ZnSnSe_4$ for better cell performance: A first-principle study / W. J. Yin, Y. Wu, S. H. Wei, R. Noufi [et al.] // Adv. Energy Mater. – 2014. – № 4. – P. 1-5.
16. Growth and characterizations of dual ion beam sputtered CIGS thin films for photovoltaic applications / V. Awasthi, S.K. Pandey, S.K. Pandey, S.Verma [et al.] // J. Mater. Sci.: Mater. Electron – 2014. – № 7. – P. 3069-3076.
17. ZnS buffer layer for $Cu_2ZnSn(SSe)_4$ monograin layer solar cell / M. Nguyen, K. Ernits, K.F. Tai, C.F. Ng [et al.] // Solar Energy – 2015. – № 111. – P. 344-349.
18. A band-gap-graded CZTSSe solar cell with 12.3% efficiency / K. J. Yang, D. H. Son, S. J. Sung, J. H. Sim [et al.] // J. Mater. Chem. A – 2016. – № 4. – P. 10151-10158.
19. Band alignment of Cd-free (Zn, Mg)O layer with $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ and its effect on the photovoltaic properties / B.S. Sengara, V. Garg, A. Kumar, V. Awasthi [et al.] // Opt. Mater. – 2018. – № 84. – P. 748-756.

20. Frumar, M. Crystalline and Amorphous Chalcogenides, High-Tech Materials with Structural Disorder and Many Important Applications / M. Frumar, T. Wagner, K. Shimakawa, B. Frumarova. // NATO.: Science for Peace and Security Series C: Environmental Security – 2015. – № 139. – P. 151-238.
21. SHG in doped GaSe:In crystals / Z. S. Feng, Z. H. Kang, F. G. Wu, J. Y. Gao [et al.] // Opt. Express. – 2008. – № 13. – P. 9978-9985.
22. Formation of inert Bi_2Se_3 (0001) cleaved surface / V.V. Atuchin, V.A. Golyashov, K.A. Kokh, I.V. Korolkov [et al.] // Cryst. Growth Des. – 2011. – № 11. – P. 5507-5514.
23. Wu, P. Quaternary chalcogenides containing a rare earth and an alkali-or alkaline-earth metal / P. Wu, J. A. Ibers // Journal of alloys and compounds. – 1995. – № 1. – P. 206-215.
24. Growth and characterizations of dual ion beam sputtered CIGS thin films for photovoltaic applications / V. Awasthi, S. K. Pandey, S. K. Pandey, S. Verma [et al.] // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2014. – № 25. – P. 3069-3076.
25. Terahertz generation from electron- and neutron-irradiated semiconductor crystal surfaces / S.A. Bereznaya, Z.V. Korotchenko, R.A. Redkin, S.Yu. Sarkisov [et al.] // Infrared Phys. Technol. – 2016. – № 77. – P. 100-103.
26. Growth and characterization of dual ion beam sputtered $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ thin films for cost-effective photovoltaic application / B. S. Sengar, V. Garg, V. Awasthi, S. Kumar [et al.] // Solar Energy. – 2016. – № 139. – P. 1-12.
27. Band alignment of Cd-free (Zn, Mg)O layer with $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ and its effect on the photovoltaic properties / B. S. Sengar, V. Garg, A. Kumar, V. Awasthi, S. Kumar [et al.] // Opt. Mater. – 2018. – № 84. – P. 748-756.
28. Cheng, S. Hierarchy in nonlinear optical responses induced by metal cation tailoring effect in the In-containing chalcogenide compounds / S. Cheng, X. Zhang, M. Lee, J. Zhang // J. Alloys Compd. – 2019. – № 788. – P. 1021-1028.
29. High-temperature oxidation of europium (II) sulfide / Y. G. Denisenko, M. S. Molokeev, A. S. Krylov, A. S. Aleksandrovsky [et al.] // J. Indust. Eng. Chem. – 2019. – № 79. – P. 62-70.

30. Shi, Y. Chalcogenides as thermoelectric materials / Y. Shi, C. Sturm, H. Kleinke // J. Solid State Chem. – 2019. – № 270. – P. 273-279.

31. Band structure of a HgTe-based three-dimensional topological insulator / J. Gospodaric, V. Dziom, A. Shuvaev, A.A. Dobretsova [et al.] // Phys. Rev. B. – 2020. – № 102. – P. 115113.

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

33. Wu, P. 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 // P. Wu, A.E. Christuk, J.A. Ibers / J. Solid State Chem. – 1994. – № 110. – P. 337-344.

34. Yang, Y. Synthesis and characterization of a series of quaternary chalcogenides $BaLnMQ_3$ (Ln = rare earth, M = coinage metal, Q = Se or Te) / Y. Yang, J.A. Ibers // J. Solid State Chem. – 1999. – № 147. – P. 366-371.

35. Huang, F.Q. New layered materials: syntheses, structures, and optical and magnetic properties of $CsGdZnSe_3$, $CsZrCuSe_3$, $CsUCuSe_3$, and $BaGdCuSe_3$ / F.Q. Huang, K. Mitchell, J.A. Ibers // Inorg. Chem. – 2001. – № 40. – P. 5123-5126.

36. The $CsLnMSe_3$ semiconductors (Ln = rare-earth element, Y; M = Zn, Cd, Hg) / K. Mitchell, F.Q. Huang, A.D. McFarland, C.L. Haynes [et al.] // Inorg. Chem. – 2003. – № 42. – P. 4109-4116.

37. Sikerina, N.V. Phase equilibria in the $BaS-Cu_2S-Gd_2S_3$ system / N.V. Sikerina, A.V. Solov'eva, E.N. Toroshchin, O.V. Andreev // Russ. J. Inorg. Chem. – 2007. – № 12. – P. 1982-1986.

38. Sikerina, N.V. Interactions in the $SrS-Cu_2S-Ln_2S_3$ (Ln = Gd or Er) systems and phase-formation laws in the $SrS-Cu_2S-Ln_2S_3$ (Ln = La-Lu) systems / N.V. Sikerina, O.V. Andreev, I.P. Leven // Russ. J. Inorg. Chem. – 2008. – № 3. – P. 455-459.

39. Ruseikina, A.V. Crystal structures and properties of $SrLnCuS_3$ (Ln = La, Pr) / A.V. Ruseikina, L.A. Solov'ev, O.V. Andreev // Russ. J. Inorg. Chem. – 2014. – № 3. – P. 196-201.

40. Ruseikina, A.V. Trends in thermodynamic parameters of phase transitions of lanthanide sulfides $SrLnCuS_3$ (Ln = La-Lu) / A.V. Ruseikina, O.V. Andreev, E.O. Galenko, S.I. Koltsov // J. Therm. Anal. Calorim. – 2017. – № 2. – P. 993-999.

41. Efficiency Limits of Underwater Solar Cells / J. A. Röhr, J. Lipton, J. Kong, S. A. Maclean [et al.] // Joule. – 2020. – № 4. – P. 840-849.

42. Joannopoulos, J. D. Molding the flow of light / J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade // Princeton Univ. Press. – 2008. – № 1. – P. 32-43.

43. Johnson, S. G. Photonic crystals: the road from theory to practice. / S. G. Johnson, J. D. Joannopoulos – NY.: Springer Science & Business Media, 2001. – 145 p.

44. Манцызов, Б. Когерентная и нелинейная оптика фотонных кристаллов / Б. Манцызов – Litres, 2018. – 207 с.

45. Сикерина, Н. В. Закономерности фазовых равновесий в системах SrS-Cu_2S-Ln_2S_3 (Ln = La-Lu), получение и структура соединений $SrLnCuS_3$: диссертация ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Сикерина Надежда Владимировна. – Тюмень, 2005. – 237 с.

46. Соловьева, А. В. Закономерности фазовых равновесий в системах AIIS-FeS, AIIS-FeS-Ln_2S_3, AIIS-Cu_2S-Ln_2S_3 (AII= Mg, Sr, Ba; Ln= La-Lu): диссертация ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Соловьева Анна Владимировна. – Тюмень, 2012. – 176 с.

47. Русейкина А. В. Структура соединений $EuLnCuS_3$ (Ln = La-Nd, Sm), фазовые диаграммы систем Cu_2S-EuS, EuS-Ln_2S_3, EuS-Ln_2S_3-Cu_2S (Ln= La, Nd, Gd), термохимические характеристики фазовых превращений: диссертация ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Русейкина Анна Валерьевна. – Тюмень, 2011. – 198 с

48. New quaternary compounds resulting from the reaction of copper and f-block metals in molten polychalcogenide salts at intermediate temperatures. Valence fluctuations in the layered $CsCuCeS_3$ / A. C. Sutorik, J. Albritton-Thomas, T. Hogan, C. R. Kannewurf [et al.] // Chemistry of materials. – 1996. – №. 3. – P. 751-761.

49. Bugaris, D. E. $RbAuUSe_3$, $CsAuUSe_3$, $RbAuUTe_3$, and $CsAuUTe_3$: Syntheses and structure; magnetic properties of $RbAuUSe_3$ / Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – №. 9. – P. 2587-2590.

50. Wakeshima, M. Crystal structures and magnetic properties of novel rare-earth copper sulfides, EuRCuS3 (R= Y, Gd–Lu) / M. Wakeshima, F. Furuuchi, Y. Hinatsu // Journal of Physics: Condensed Matter – 2004. – №. 16. – P. 5503–5518.

51. Ruseikina, A. V. Crystal structures of $EuLnCuS_3$ (Ln= Nd and Sm) / Ruseikina, A. V., Solovyov, L. A., Molokeev, M. S., Andreev, O. V. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – № 1. – P. 79-83.

52. Chan, G. H. Syntheses, Crystal Structures, and Optical and Magnetic Properties of Some $CsLnCoQ_3$ Compounds (Ln= Tm and Yb, Q= S; Ln= Ho and Yb, Q= Se) / G. H. Chan, L. J. Sherry, R. P. Van Duyne, J. A. Ibers // ZAAC. – 2007. – № 9. – P. 1343-1348.

53. Syntheses, Structure, and Selected Physical Properties of $CsLnMnSe_3$ (Ln= Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y) and $AYbZnQ_3$ (A= Rb, Cs; Q= S, Se, Te) / K. Mitchell, F. Q. Huang, E. N. Caspi, A. D. McFarland [et al.] // Inorg. Chem. – 2004. – № 43. – P. 1082–1089.

54. Tuning of optical band gaps: syntheses, structures, magnetic properties, and optical properties of $CsLnZnSe_3$ (Ln= Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Y) / K. Mitchell, C. L. Haynes, A. D. McFarland, R. P. Van Duyne [et al.] // Inorg. Chem. – 2002. – № 41. – P. 1199–1204.

55. Syntheses, Crystal and Band Structures, and Magnetic and Optical Properties of New $CsLnCdTe_3$ (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Gd− Tm, and Lu) / Y. Liu, L. Chen, L.-M. Wu, G. H. Chan [et al.] // Inorg. Chem. – 2008 – № 47. – P. 855–862.

56. Ruseikina, A.V. Crystal structure of $EuLaCuS_3$ / A.V. Ruseikina, L.A. Solov'ev, O.V. Andreev // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012 – № 4. – P. 574–578.

57. Mansuetto, M. F. Synthesis, structure, and conductivity of the new group IV chalcogenides, $KCuZrQ_3$ (Q= S, Se, Te) / M. F. Mansuetto, P. M. Keane, J. A. Ibers // J. Solid State Chem. – 1992 – № 101. – P. 257–264.

58. Syntheses, structures, physical properties, and electronic properties of some $AMUQ_3$ compounds (A= Alkali Metal, M= Cu or Ag, Q= S or Se) / J. Yao, D. M. Wells, G. H. Chan, H.-Y. Zeng [et al.] // Inorg. Chem. – 2008 – № 47. – P. 6873–6879.

59. Three new phases in the K/Cu/Th/S system: $KCuThS_3$, $K_2Cu_2ThS_4$, and $K_3Cu_3Th_2S_7$ / H. D. Selby, B. C. Chan, R. F. Hess, K. D. Abney [et al.] // Inorg. Chem. – 2005 – № 44. – P. 6463–6469.

60. Syntheses, Structure, Some Band Gaps, and Electronic Structures of $CsLnZnTe_3$ (Ln= La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y) / J. Yao , B. Deng , L. J. Sherry , A. D. McFarland [et al.] // Inorganic chemistry. – 2004. — № 24. – P. 7735-7740.

61. Huang, F. Q. New layered materials: Syntheses, structures, and optical properties of $K_2TiCu_2S_4$, $Rb_2TiCu_2S_4$, $Rb_2TiAg_2S_4$, $Cs_2TiAg_2S_4$, and $Cs_2TiCu_2Se_4$ / F. Q. Huang, J. A. Ibers // Inorganic chemistry. – 2001. – № 11. – P. 2602-2607.

62. Hafner, J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond / J. Hafner // Journal of computational chemistry. – 2008. – № 13. – P. 2044-2078.

63. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen [et al.] – Vienna, Austria: Techn. Universität Wien. 2001. – 277p.

64. Gulay, L. D. Crystal structures of the $RCuPbS_3$ (R= Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) compounds / L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk, M. Wołcyrz, J. Stępień-Damm // Journal of alloys and compounds. – 2005. — № 1-2. – P. 189-195.

65. Strobel, S. Three structure types for strontium copper (I) lanthanide (III) selenides $SrCuMSe_3$ (M= La, Gd, Lu) / S. Strobel, T. Schleid // Journal of alloys and compounds. – 2006. –№ 1-2. – P. 80-85.

66. Strobel, S. Quaternary Strontium Copper (I) Lanthanoid (III) Selenides with Cerium and Praseodymium: $SrCuCeSe_3$ and $SrCuPrSe_3$, Unequal Brother and Sister / / S. Strobel, T. Schleid // Zeitschrift für Naturforschung B. – 2004. – № 9. – P. 985-991.

67. Brennan, T. D. $LaPbCuS_3$: Cu (I) insertion into the α-La_2S_3 framework / T. D. Brennan, J. A. Ibers // Journal of Solid State Chemistry. – 1992. – № 2. – P. 377-382.

68. Gulay, L. D. Crystal structures of the compounds $YCuS_2$, Y_3CuSnS_7 and $YCuPbS_3$ / L. D. Gulay, V. Y. Shemet, I. D. Olekseyuk // J. Alloys Compd. – 2005. – № 388. – P. 59–64.

69. Ruseikina, A. V. Crystal structure of $EuLnAgS_3$ (Ln= Gd and Ho) compounds / A. V. Ruseikina, S. I. Kol'tsov, O. V. Andreev, L. A. Pimneva // Russ. J. Inorg. Chem. – 2017. – № 12. – P. 1632-1637.

70. Gulay, L. D. Crystal structures of the $RCuPbSe_3$ (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) compounds / L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk // Journal of alloys and compounds. – 2005. – № 1-2. – P. 160-164.

71. Gulay, L. D. Crystal structure and magnetic properties of $YbCuPbSe_3$ / L. D. Gulay, D. Kaczorowski, A. Pietraszko // Journal of alloys and compounds. – 2006. – № 1-2. – P. 26-28.

72. Gulay, L. D. Crystal structures of the compounds $YCuPbSe_3$, $Y_3CuSnSe_7$ and $Y_3Cu_{0.685}Se_6$ / L. D. Gulay, V. Y. Shemet, I. D. Olekseyuk // Journal of alloys and compounds. – 2004. – № 1-2. – P. 160-168.

73. Huang, F. Q. Syntheses and crystal structures of three copper tellurides: $BaDyCuTe_3$, $K_{1.5}Dy_2Cu_{2.5}Te_5$, and acentric $K_{0.5}Ba_{0.5}DyCu_{1.5}Te_3$ / F. Q. Huang, W. Choe, S. Lee, J. S. Chu // Chemistry of materials. – 1998. – № 5. – P. 1320-1326.

74. Ruseikina, A.V. Crystal structure of $EuLaCuS_3$ / A.V. Ruseikina, L.A. Solov'ev, O.V. Andreev // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – № 4. – P. 574–578.

75. Prakash, J. Syntheses and Crystal Structures of $BaAgTbS_3$, $BaCuGdTe_3$, $BaCuTbTe_3$, $BaAgTbTe_3$, and $CsAgUTe_3$ / J. Prakash, A. Mesbah, J. C. Beard, J. A. Ibers // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2015. – № 7. – P. 1253-1257.

76. Synthesis, structure, and properties of $EuScCuS_3$ and $SrScCuS_3$ / A. V. Ruseikina, M. S. Molokeev, V. A. Chernyshev, A. S. Aleksandrovsky // Journal of Solid State Chemistry. – 2021. – № 296. – P. 121926.

77. Ruseikina A. V. Crystal structure of $EuCeCuS_3$ / A. V. Ruseikina // Russ. J. Inorg. Chem. – 2016. – № 11. – P. 1403-1407.

78. Ruseikina, A. V. Crystal structure and properties of $AHoCuS_3$ (A= Sr or Eu) / A. V. Ruseikina, Z. A. Demchuk // Russ. J. Inorg. Chem. – 2017. – № 1. – P. 27-32.

79. Synthesis, structure, and properties of $EuErCuS_3$ / A. V. Ruseikina, L. A. Solovyov, V. A. Chernyshev, A. S. Aleksandrovsky [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – № 805. – P. 779-788.

80. Русейкина А. В. Кристаллическая структура соединений α-и β-$SrCeCuS_3$ / А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев // Журнал неорганической химии. – 2016. – №. 4. – С. 504-509.

81. Ruseikina, A. V. Crystal structure variations in the series $SrLnCuS_3$ (Ln= La, Pr, Sm, Gd, Er and Lu) / A. V. Ruseikina, L. A. Solovyov, M. V. Grigoriev, O. V. Andreev // Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry. – 2019. –№ 5. – P. 584-588.

82. Русейкина, А. В. Кристаллическая стру КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $SrTbCuS_3$ / А. В. Русейкина, М. В. Григорьев, Е. О. Галенко, Г. А. Садыхов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук. /– Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016. – С. 67.

83. Русейкина, А. В. Фазовые равновесия в системе Cu_2S-$SrDyCuS_3$ / А. В. Русейкина, А. Е. Пинигина, А. Н. Бандурина, В. В. Григорьева // Химия твердого тела и функциональные материалы-2018. Термодинамика и материаловедение. тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием и 12-го Всероссийского симпозиума с международным участием / под ред. В.В. Гусарова. – Санкт-Петербург: 2018. – С. 304.

84. Русейкина, А. В. Уточнение кристаллической структуры соединений $SrLnCuS_3$ (Ln= Er, Yb) / А. В. Русейкина, Л. А. Соловьев, Е. О. Галенко, М. В. Григорьев // Журнал неорганической химии. – 2018. –№ 9. – С. 1204-1211

85. Bairamova, S. T. Synthesis and properties of structural analogs of the mineral bournonite / S. T. Bairamova, M. R. Bagieva, S. M. Agapashaeva, O. M. Aliev // Inorganic Materials. – 2011. –№ 4. – P. 345-348.

86. Байрамова, С. Т. Фазовые равновесия в квазитройной системе Cu_2S-PbS-Gd_2S_3 по разрезам $CuGdS_2$-PbS и Cu_2S-$PbCuGdS_3$ / С. Т. Байрамова, С. И. Алиева, Д. С. Аждарова, О. М. Алиев // Kimya Problemleri. – 2015. – № 4. – С. 424-427.

87. Ananth, K. P. Synthesis and characterization of Europium sulfide / K. P. Ananth, P. J. Gielisse, T. J. Rockett // Materials Research Bulletin. – 1974. – № 9. – P. 1167-1171.

88. Gladisch, F. C. Eu_2CuSe_3 Revisited by Means of Experimental and Quantum-chemical Techniques / F. C. Gladisch, S. Maier, S. Steinberg // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – № 15. – P. 1510-1517.

89. Accelerated discovery of a large family of quaternary chalcogenides with very low lattice thermal conductivity / K. Pal, Y. Xia, J. Shen, J. He [et al.] // Computational Materials. – 2021. – № 1. – P. 1-13.

90. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий. – М.: Наука, 1971. – 400 с.

91. Бурылев, Б. П. Термодинамические свойства сплавов меди с элементами V и VI групп периодической системы / Б. П. Бурылев // Научные труды Кубанского гос. ун-та. – 1976. –№ 244. – С. 25-43.

92. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography. – 1976. – № 5. – P. 751-767.

93. Ellner, M. On the partial atomic volume and the partial molar enthalpy of aluminium in some phases with Cu and Cu_3Au structures / M. Ellner, K. Kolatschek, B. Predel // Journal of the Less-Common Metals. – 1991. –№ 170. – P. 171-184.

94. 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 // Journal of Solid State Chemistry. – 1991. –№ 93. – P. 202-211.

95. Гезалов, М.А. Структурные переходы в дигините $Cu_{2-x}S$ / М.А. Гезалов, Г.Б. Гасымов, Ю.Г. Асадов [и др.] // Кристаллография. – 1979. – № 24. – С. 1223-1229.

96. Глазов, В.М. К методике получения однофазных халькогенидов меди и серебра / В.М. Глазов, А.С. Бурханов, Н.М. Салеева // Неорган. материалы. – 1977. – № 5. – С. 917-918.

97. Dumon, A. Determination des Modeles D’ Jmperfections de DifferentesvarietesAllotropigue du sulfur cuivreus (DigeniteCubigue chalcocite Hexagonale “Haute et Basse Temperature” chalcocite orthorhombigue) / A. Dumon, A. Lichanot, S. Gramb // J. of Solid State Chem. – 1977. – № 1. – P. 23-35.

98. Evans, J.R. Djurleit ($Cu_{1.90}S$) and low chalcocite (Cu_2S): New Crystal structure studies / J.R. Evans, T. Hovard // J. Science. – 1979. – № 4378. – P. 356-358.

99. Горбачев, В. В. Полупроводниковые соединения A_2B. / В. В. Горбачев – М.: Металлургия, 1980. – 132 с.

100. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, И.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – Киев: Наукова думка, 1974. – 988с.

101. Kawada, I. Barium Disulphide / I. Kawada, K.I. Kato, S. Yamaoka // Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1975. – № 31. – P. 2905-2906.

102. Yamaoka, S. Structural chemistry of the polysulfides Ba_2S_3 and BaS_3 / S. Yamaoka, J.T. Lemley, J.M. Jenks, H. Steinfink // Inorganic Chemistry. – 1975. – № 14. – P. 129-131.

103. Yamaoka, S. Pressure-induced phase transformation in BaS / S. Yamaoka, O. Shimomura, H. Nakazawa, O. Fukunaga // Solid State Communications. – 1980. – № 33. – P. 87-89.

104. Thaddeus, B. M. Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition / B. M. Thaddeus // Materials Park Ohio. – 1990. – C. 2705-2708.

105. Некрасов, Б.В. Основы общей химии. / Б.В Некрасов – СПб.: «Лань», 2003. – Т.1. – 656 с.

106. Зломанов, В.П. P-T-X диаграммы состояния систем металл-халькоген / В.П. Зломанов, А.В. Новосёлова. – М.: Наука, 1987. – 208 с.

107. Джуринский, Б. Ф. Периодичность свойств редкоземельных элементов / Б. Ф. Джуринский // Журн. неорган. химии. – 1980. – № 1. – С. 79-86.

108. Бандуркин, Г.А. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов / Г.А. Бандуркин, Б.Ф. Джуринский, И.В. Тананаев. – М.: Наука, 1984. – 232 с.

109. Flahaut, J. Chimie crystalline des combinaisons ternaries soufrees, seleniurees et tellureesformees par les elemens des terresrares / J. Flahaut, P. Laruelle // Progress in science and technology of rare earths. – 1968. – № 3. – P. 149-208.

110. Миронов, К.Е. Халькогениды редкоземельных металлов. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов: сб. ст. / К.Е. Миронов, А.А. Камарзин – Новосибирск: Наука, 1979. – С. 161-167.

111. Елисеев, А.А. Полисульфиды редкоземельных элементов / А.А. Елисеев, В.А. Толстова, Г.М. Кузьмичева // Журн. неорг. химии. – 1978. – № 12. – С. 1371-1380.

112. Franzen, H.F. La-S (Lanthanum-Sulfur). Binary Alloy Phase Diagrams. / H.F. Franzen // T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – № 3. – P. 2418-2421.

113. Okamoto, H. Ce-S (Cerium-Sulfur). Binary Alloy Phase Diagrams. / H. Okamoto // T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – № 2. – P. 1103-1105.

114. Okamoto, H. Comment on the paper "Pr-S (Praseodymium-Sulfur)" / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria. – 1992. – № 13. – P. 586-587.

115. Горбунова, Л. Г. Фазовые диаграмма системы неодим сера в области 50, 0-60 ат.% серы / Л. Г. Горбунова, Я. И. Гибнер, И. Г. Васильева // Журн. неорг. химии. – 1984. – №. 1. – С. 222.

116. Okamoto, H. S-Sm (Sulfur-Samarium). Binary Alloy Phase Diagrams. / H. Okamoto // T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – № 3. – P. 3278-3281.

117. Okamoto, H. Eu-S (Europium-Sulfur). Binary Alloy Phase Diagrams. / H. Okamoto, // T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – № 2. – P. 1673-1674.

118. Okamoto, H. Eu-S (Europium-Sulfur). Binary Alloy Phase Diagrams. / H. Okamoto // T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – № 2. – P. 1918-1920.

119. Андреев, О. В. Система Lu-Lu_2S_3 / Андреев О. В., Паршуков Н. Н. // Неорганические материалы. – 1991. – №. 12. – С. 2511-2511.

120. Okamoto, H. Dy-S (Dysprosium-Sulfur). Binary Alloy Phase Diagrams. / H. Okamoto // T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – № 2. – P. 1556-1557.

121. Okamoto, H. S-Yb (Sulfur-Ytterbium). Binary Alloy Phase Diagrams. / H. Okamoto // T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio. – 1990. – № 3. – P. 3297-3298.

122. Разумкова И. А. Фазовая диаграмма системы Sc_2S_3–Cu_2S / И. А. Разумкова, О. В. Андреев // Журнал неорганической химии. – 2016. – № 8. – С. 1087-1092.

123. Amdreev, O. V. Phase equilibria in the BaS-Ln_2S_3 systems O. V. Amdreev, P. V. Miodushevscy, R. Serlenga, N. N. Parsukov // Journal of phase equilibria and diffusion. – 2005. – № 2. – P. 109-114.

124. Khritohin, N. A. Thermodynamics of phase changes in systems BaS-Ln_2S_3 (Ln = Pr, Sm, Gd, Tb, Er, Lu) / N. A. Khritohin, O. V. Andreev, O. V. Mitroshin, A. S. Korotkov // Journal of phase equilibria and diffusion. – 2004. – № 6. – P. 515-519.

125. Dismukes, J.P. Physical Properties and Crystal Structure of a New Semiconducting I-III-VI_2 Compound $CuScS_2$ / J.P. Dismukes, R.T. Smith, J.G. White // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1971. – № 32. – P. 913-922.

126. Murugesan, T. Rare earth copper sulphides ($LnCuS_2$) / T. Murugesan, J. Gopalakrishnan // Indian Journal of Chemistry, Section A, Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical. – 1983. – № 22. – P. 469-474.

127. Julien, Pouzol M. Etude cristallochimique des combinations ternaires cuivre-terre rare soufre ou sélénium, situées le long des binaires Cu_2X-L_2X_3 / M. Julien Pouzol, M. Guittard // Annales de Chimie. – 1972. – № 7. – P. 253-262.

128. Андреев, О.В. Теплоты плавления соединений $LnCuS_2$ (Ln= La-Gd) / О.В. Андреев, А.В. Русейкина // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. – 2011. – № 5. – С. 186-189.

129. Electroplating for decorative applications: Recent trends in research and development / W. Giurlani, G. Zangari, F. Gambinossi, M. Passaponti [et al.] // Coatings. – 2018. – № 8. – P. 260.

130. Frumar, M. Amorphous and glassy semiconducting chalcogenides / M. Frumar, B. Frumarova, T. Wagner // Compr. Semicond. Sci. Technol. – 2011. – № 4. – P. 206-261.

131. Hewak, D. W. Controlling light on the nanoscale with chalcogenide thin films / D. W. Hewak, N. I. Zheludev, K. F. MacDonald // Chalcogenide Glasses. . – 2014. – P. 471-508.

132. Adam, J. L. Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications / J. L. Adam, X. Zhang – Oxford: Woodhead publishing, 2014. – 683p.

133. Ternary chalcogenides $LiBC_2$ (B= In, Ga; C= S, Se, Te) for mid-IR nonlinear optics / L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, P. Krinitsin // ournal of non-crystalline solids. – 2006. – № 23-25. – P. 2439-2443.

134. Boyd, R. W. Nonlinear optics / R. W. Boyd // Academic press, 2020. – 613p.

135. Synthesis, properties and applications of 2D non-graphene materials / F. Wang, Z. Wang, Q. Wang, F. Wang [et al.] // Nanotechnology. – 2015. – № 29. – P. 292001.

136. Recent Development of Gas Sensing Platforms Based on 2D Atomic Crystals / J. Cao, Q. Chen, X. Wang, Q. Zhang [et al.] // Research. – 2021. – № 2021. – P. 38.

137. Hydrothermal deposition of antimony selenosulfide thin films enables solar cells with 10% efficiency / R. Tang, X. Wang, W. Lian, J. Huang [et al.] // Nature Energy. – 2020. – № 8. – P. 587-595.

138. Васильев В. П. Аналитическая химия: В 2 кн.: Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2004. – 368 с.

139. Thermal decomposition of NH_4SCN for preparation of Ln_2S_3 (Ln=La and Gd) by sulfurization / M. Ohta, S. Hirai, H. Kato, V.V. Sokolov [et al.] // Mater. Trans. – 2009. – № 7. – P. 1885-1889.

140. Трансформаторы тока / В. В. Афанасьев, Н. М. Адоньев, Л. В. Жалалис [и др.]. – Л.: Энергия, Ленингр. отд-ние, 1980. – 344 с.

141. Li, J. Low temperature route towards new materials: solvothermal synthesis of metal chalcogenides in ethylenediamine / J. Li, Z. Chen, R. J. Wang, D. M. Proserpio // Coordination Chemistry Reviews. – 1999. – № 190. – P. 707-735.

142. Zhang, C. Mild Solvothermal Syntheses of Thioargentates A–Ag–S (A= K, Rb, Cs) and A–Ag–Ge–S (A= Na, Rb): Crucial Role of Excess Sulfur / C. Zhang, K. N. Wang, M. Ji, Y. L. An // Inorganic Chemistry. – 2013. – № 21. – P. 12367-12371.

143. Hydrazine-Hydrothermal synthesis and characterization of the two new quaternary thioantimonates (III) $BaAgSbS_3$ and $BaAgSbS_3 \cdot H_2O$ / C. Liu, Y. Shen, P. Hou, M. Zhi [et al.] // Inorganic chemistry. – 2015. – № 18. – С. 8931-8936.

144. Match! Phase Identification from Powder Diffraction: программное обеспечение для фазового анализа дифрактограмм / разработчик Crystal Impact. – Бонн, 2014.

145. Kraus, W. PowderCell for Windows – Version 2.4 – Structure Visualisation: Manipulation, Powder Pattern Calculation and Profile Fitting / G. Nolze, G. Nolze. – Berlin, Germany: Federal Institute for Materials Research and Testing, 2000. – 45p.

146. TOPAS V4 General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data – User’s Manual / Bruker AXS – Karlsruhe, Germany: Bruker AXS, 2008. – 68p.

147. Pecharsky, V. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials / Pecharsky V., Zavalij P. – NY.: Springer Science & Business Media, 2008. – 751 p.

148. Emond, V. Optimizing and Analyzing X-Ray Powder Diffraction of Orthosilicate Cathodes using a Combined Synchrotron X-Ray Diffraction and Absorption Spectroscopy Setup: Doctoral dissertation / V. Emond. – University of Guelph, 2018. – 106 p.

149. Burton, S. NETZSCH Proteus 6 Thermic Analyses – User’s and Software Manuals / S. Burton – Germany, 2012. – 57 p.

150. First principles methods using CASTEP / S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip [et al.] // Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials. – 2005. – № 5-6. – P. 567-570.

151. Perdew, J. P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew, A. Zunger // Physical Review B. – 1981. –№ 10. – P. 5048.

152. Ceperley, D. M. Ground state of the electron gas by a stochastic method / D. M. Ceperley, B. J. Alder // Physical review letters. – 1980. – №. 7. – P. 566.

153. Monkhorst, H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // Physical review B. – 1976. –№ 12. – P. 5188.

154. Porezag, D. Infrared intensities and Raman-scattering activities within density-functional theory / D. Porezag, M. R. Pederson // Physical Review B. – 1996. – № 11. – P. 7830.

155. Refson, K. Variational density-functional perturbation theory for dielectrics and lattice dynamics / K. Refson, P. R. Tulip, S. J. Clark // Physical Review B. – 2006. – № 15. – P. 155114.

156. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si / J. Tauc // Materials Research Bulletin. – 1968. – № 1. – P. 37-46.

157. George, P. Complex dielectric transformation of UV-vis diffuse reflectance spectra for estimating optical band-gap energies and materials classification / P. George, P. Chowdhury // Analyst. – 2019. – № 9. – P. 3005-3012.

158. Thermal decomposition of europium sulfates $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ and $EuSO_4$ / Y. G. Denisenko, N. A. Khritokhin, O. V. Andreev, S. A. Basova [et al.] // Journal of Solid-State Chemistry. – 2017. – № 255. – P. 219-224.

159. Андреев, О. В. Система Cu_2S-BaS как возможность ВГСП / Андреев О. В., Паршуков Н. Н., Бамбуров В. Г. // Журнал неорганической химии. – 1991. – №. 8. – С. 2106-2107.

160. Митрошин, О. Ю. Фазовые диаграммы, термодинамический анализ систем AS-Ln_2S3, Sc_2S_3-Ln_2S_3, SrS-Sc_2S_3-Ln_2S_3 (A = Sr, Ba; Ln = La-Lu, Y, Sc), структура и характеристики образующихся фаз: автореферат дис. ...

канд. хим. наук: 02.00.04 / Митрошин Олег Юрьевич. – Тюмень, 2006. – 25 с.

161. Андреев, О. В. Фазовые равновесия в системе Cu-Sm-S / О. В. Андреев // Журнал неорганической химии. – 1989. – № 6. – P. 1603-1606.

162. Шефер, Г. Химические транспортные реакции: Транспорт неорганических веществ через газовую фазу и его применение / Г. Шефер; под ред. д-ра хим. наук, проф. Н.П. Лужной. – М.: Мир, 1964 – 189 с.

163. Solvothermal syntheses and characterizations of four quaternary copper sulfides $BaCu_3MS_4$ (M= in, Ga) and $BaCu_2MS_4$ (M= Sn, Ge) / Y. Liu, X. D. Song, R. C. Zhang, F. Y. Zhou [et al.] // Inorganic chemistry. – 2019. – № 22. – P. 15101-15109.

164. Chollet, F. Deep learning with Python / F. Chollet. – New York: Simon and Schuster, 2021. – 384p.

165. Skinner, H.A. Metal-ligand bond-energies in organometallic compounds / H.A. Skinner, J.A. Connor // Pure Appl. Chem. – 1985. – № 57. – P. 79–88.

166. Квантово-химическое исследование структуры и свойств халькогенидов свинца // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9-3. – С. 556-561.

167. Born, M. On the stability of crystal lattices / M. Born // I. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1940. – № 2. – P. 160-172.

168. Born, M. Dynamical theory of crystal lattices / M. Born, K. Huang. – Clarendon press, 1954. – 432 p.

169. Mouhat, F. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems / F. Mouhat, F. X. Coudert // Physical review B. – 2014. – № 22. – P. 224104.

170. Misra, G. Bulk modulus of semiconductors and its pressure derivatives / G. Misra, P. Tripathi, S. C. Goyal // Philosophical magazine letters. – 2007. – № 6. – P. 393-401.

171. Cohen, M. L. Predicting properties and new materials / M. L. Cohen // Solid state communications. – 1994. –№. 1-2. – P. 45-52.

172. Oreshonkov, A. S. New candidate to reach Shockley–Queisser limit: The DFT study of orthorhombic silicon allotrope Si (oP32) / A. S. Oreshonkov, E. M. Roginskii, V. V. Atuchin // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2020. – № 137. – P. 109219.

173. Perdew, J. P. Density functional theory and the band gap problem / J. P. Perdew // International Journal of Quantum Chemistry. – 1985. – № S19. – P. 497-523.

174. Smirnov, M. Li intercalation in TiO_2 anatase: Raman spectroscopy and lattice dynamic studies / M. Smirnov, R. Baddour-Hadjean // The Journal of chemical physics. – 2004. – № 5. – P. 2348-2355.

175. Nathans M. W. The thermal decomposition of the rare-earth sulphates: Thermogravimetric and differential thermal analysis studies up to 1400 °C / M. W. Nathans, W. W. Wendlandt // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1962. – №. 7. – P. 869-879.

176. Zhu, Y. Oxidation mechanism of Cu_2O to CuO at 600–1050 °C / Y. Zhu, K. Mimura, M. Isshiki // Oxidation of Metals. – 2004. – № 3. – P. 207-222.

177. Enhessari, M. Synthesis, characterization and optical band gap of La_2CuO_4 nanoparticles // M. Enhessari, M. Shaterian, M. J. Esfahani, M. N. Motaharian / Materials science in semiconductor processing. – 2013. – № 6. – P. 1517-1520.

178. Minakawa, T. Low-temperature synthesis of (Ba, K, Rb)BiO_3 using molten hydroxides / T. Minakawa, M. Kato, T. Noji, Y. Koike // Physica C: Superconductivity. – 2008. – № 15-20. – P. 1132-1134.

179. Synthesis of CuO, La_2O_3, and La_2CuO_4 by the thermal-decomposition of oxalates precursors using a new method / M. Abboudi, M. Messali, N. Kadiri, A. B. Ali [et al.] // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. – 2011. – №. 6. – P. 683-688.

180. Tantardini C. Thermochemical electronegativities of the elements / C. Tantardini, A. R. Oganov // Nature communications. – 2021. – №. 1. – P. 1-9.

181. Effective approaches of improving the performance of chalcogenide solid electrolytes for all-solid-state sodium-ion batteries / H. Dai, W. Xu, Z. Hu, Y. Chen // Frontiers in Energy Research. – 2020. – № 8. – P. 97.

Приложение

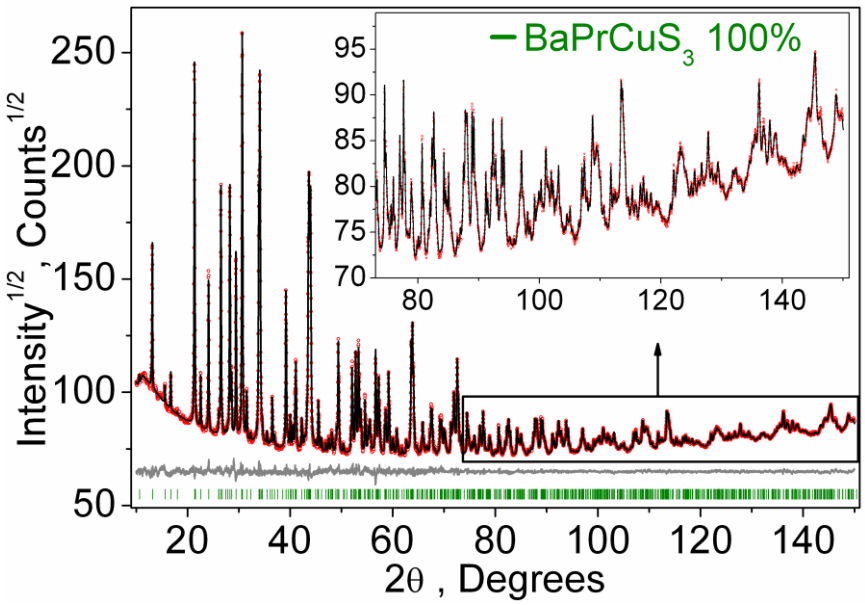


Рисунок 1. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaPrCuS_3$

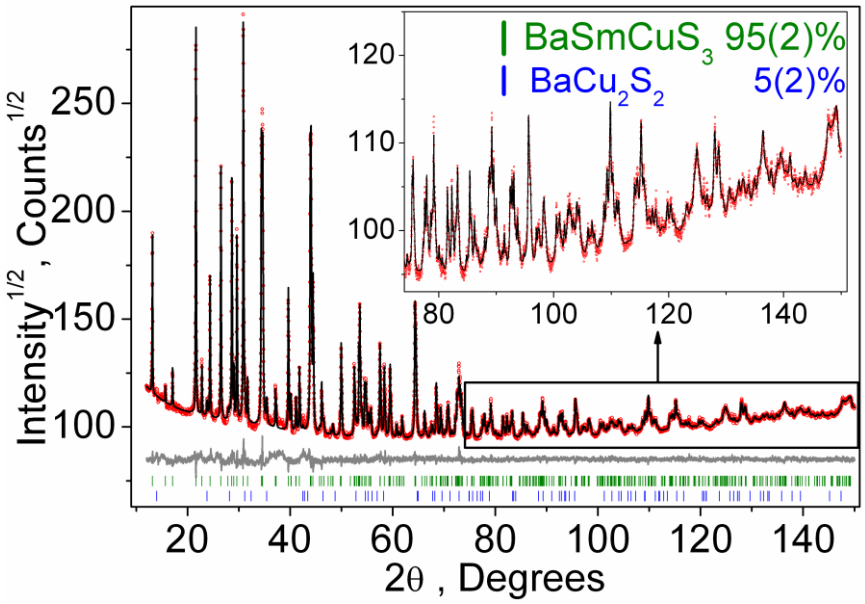


Рисунок 2. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaSmCuS_3$

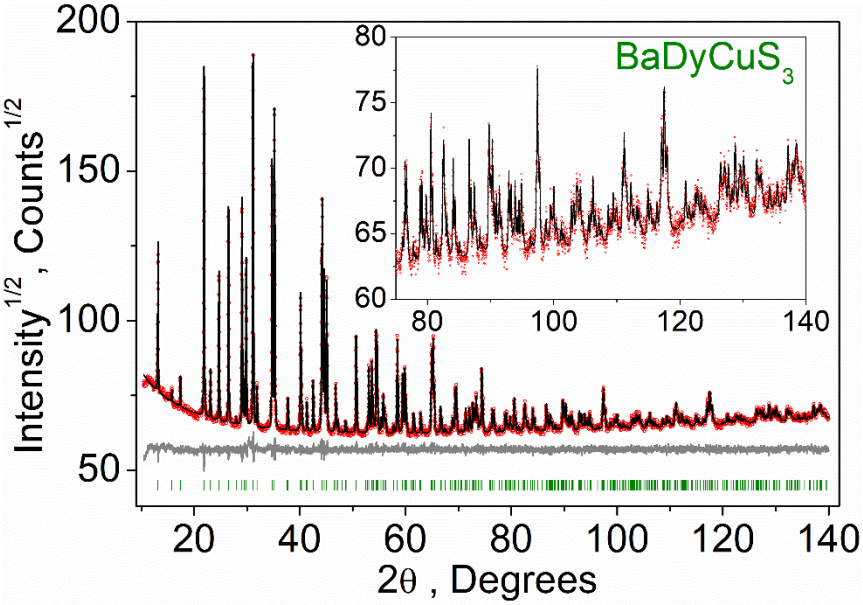


Рисунок 3. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaDyCuS_3$

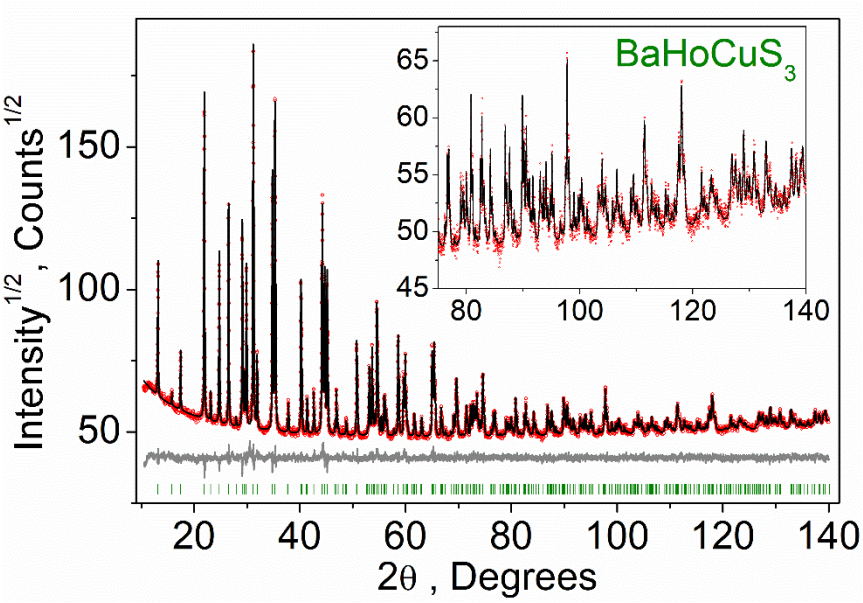


Рисунок 4. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaHoCuS_3$

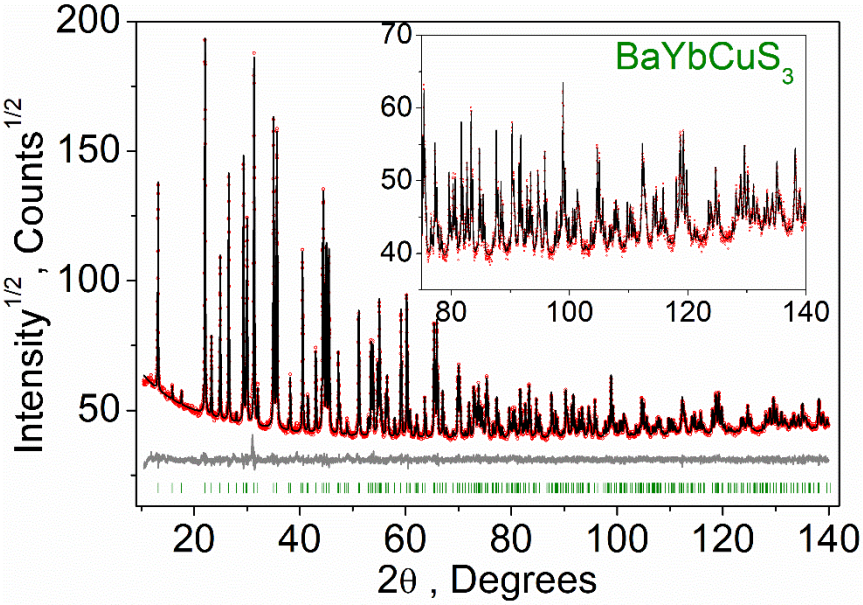


Рисунок 5. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaYbCuS_3$

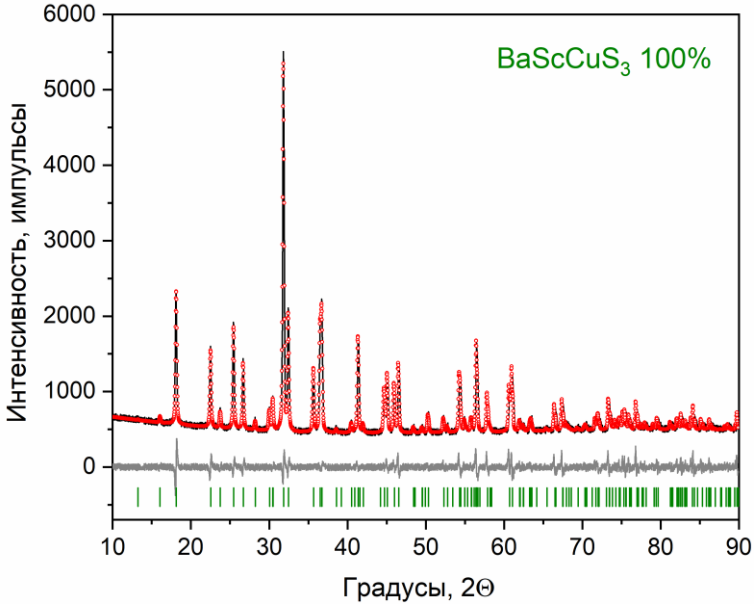


Рисунок 6. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaScCuS_3$

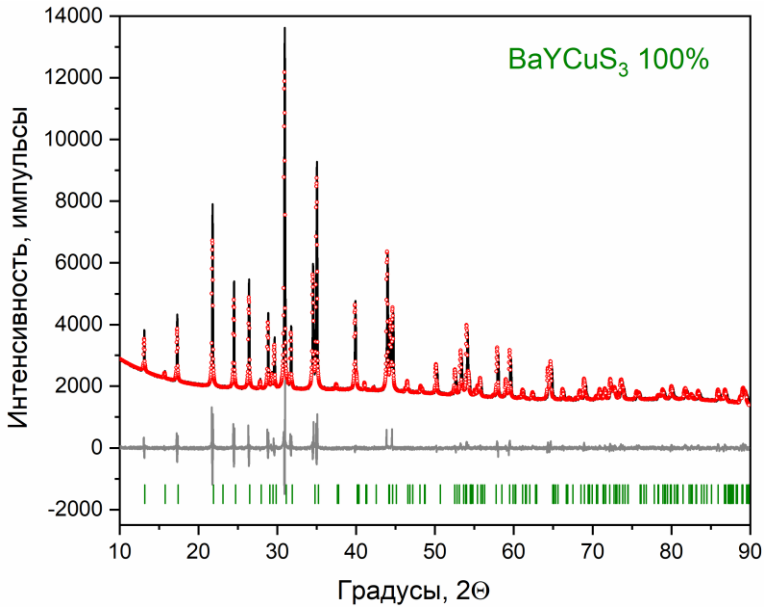


Рисунок 7. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaYCuS_3$

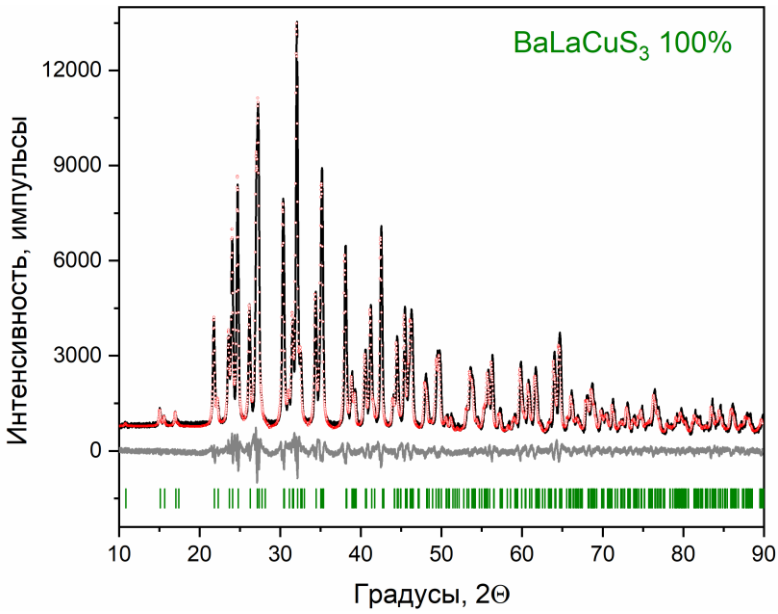


Рисунок 8. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaLaCuS_3$

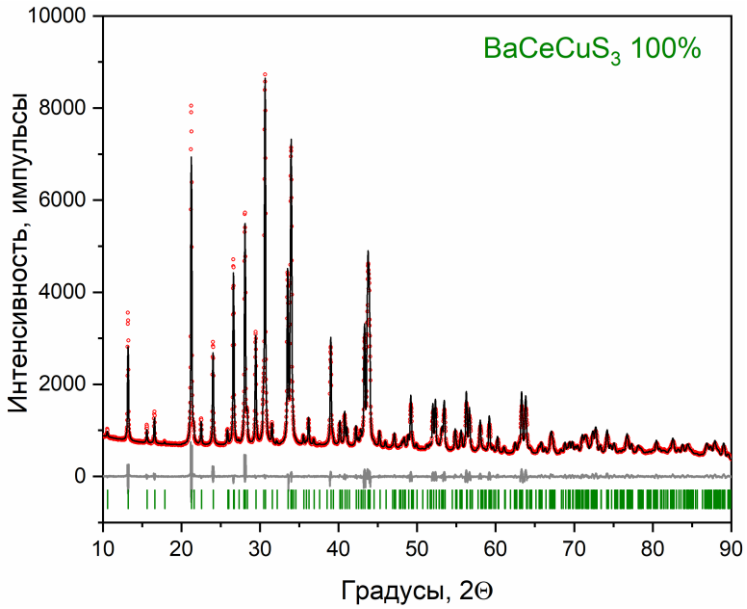


Рисунок 9. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaCeCuS_3$

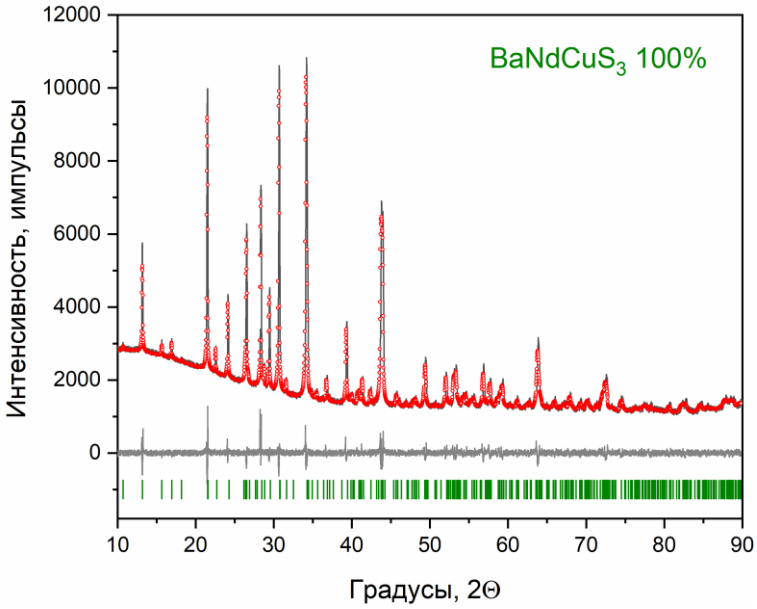


Рисунок 10. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaNdCuS_3$

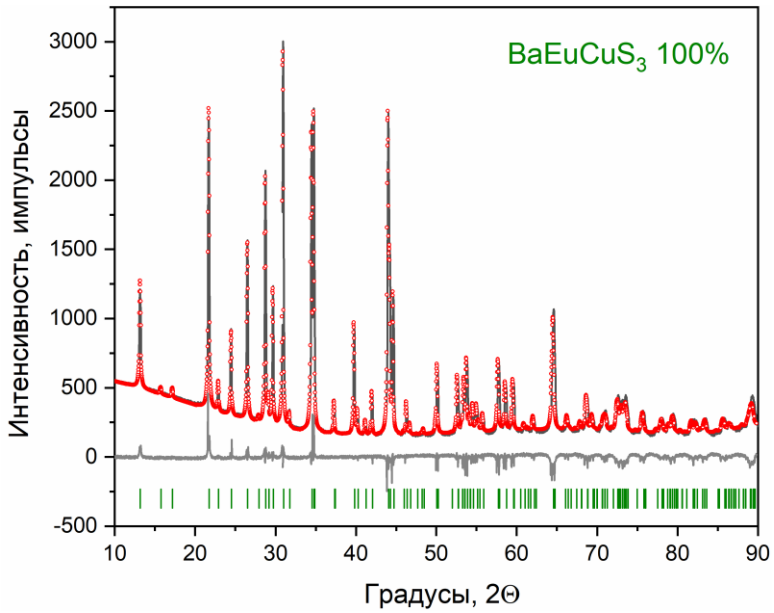


Рисунок 11. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaEuCuS_3$

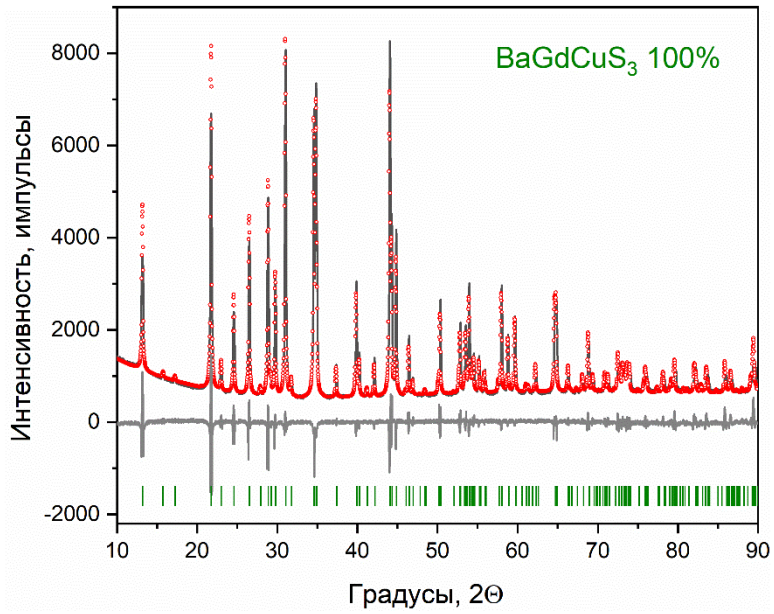


Рисунок 12. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaGdCuS_3$

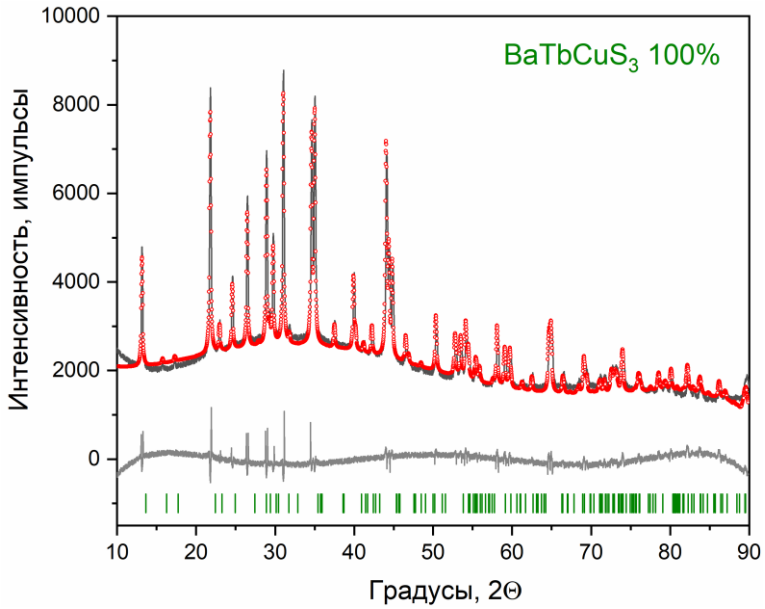


Рисунок 13. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaTbCuS_3$

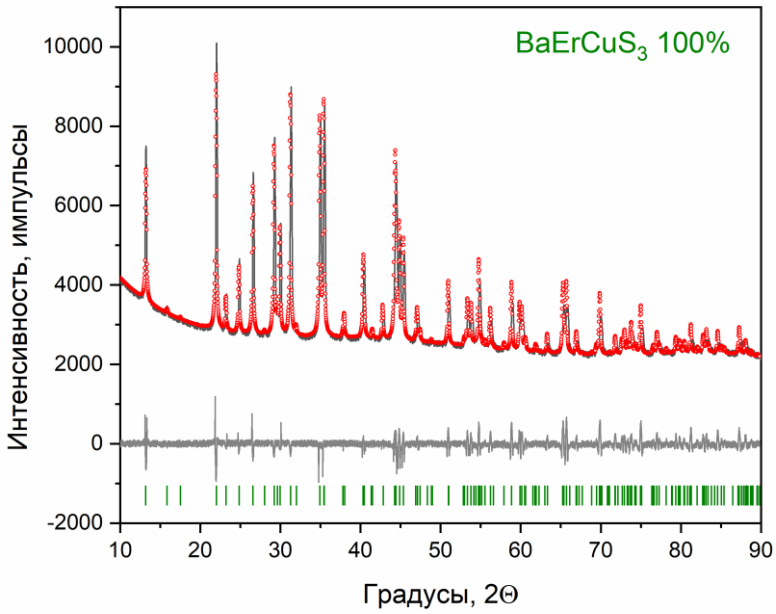


Рисунок 14. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaErCuS_3$

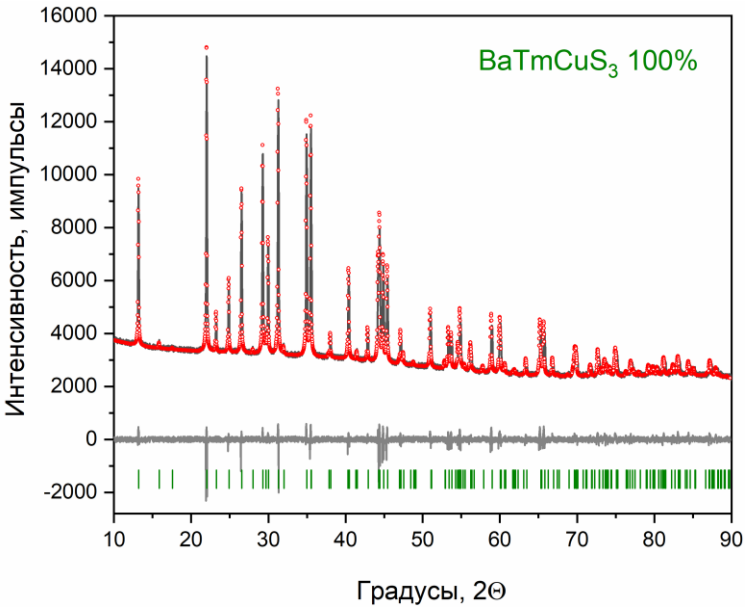


Рисунок 15. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaTmCuS_3$

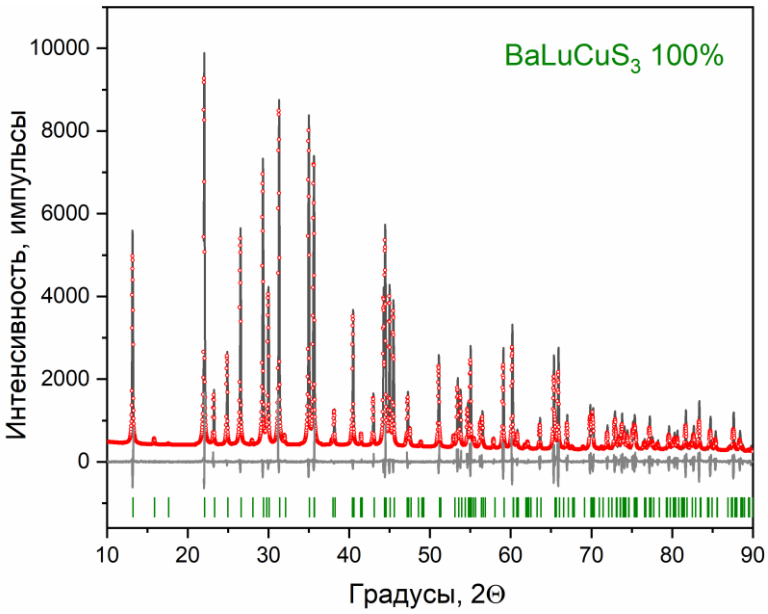


Рисунок 16. Эксперементальная (красные кружки), расчетная (черная сплошная линия) и разностная (серая сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы $BaLuCuS_3$

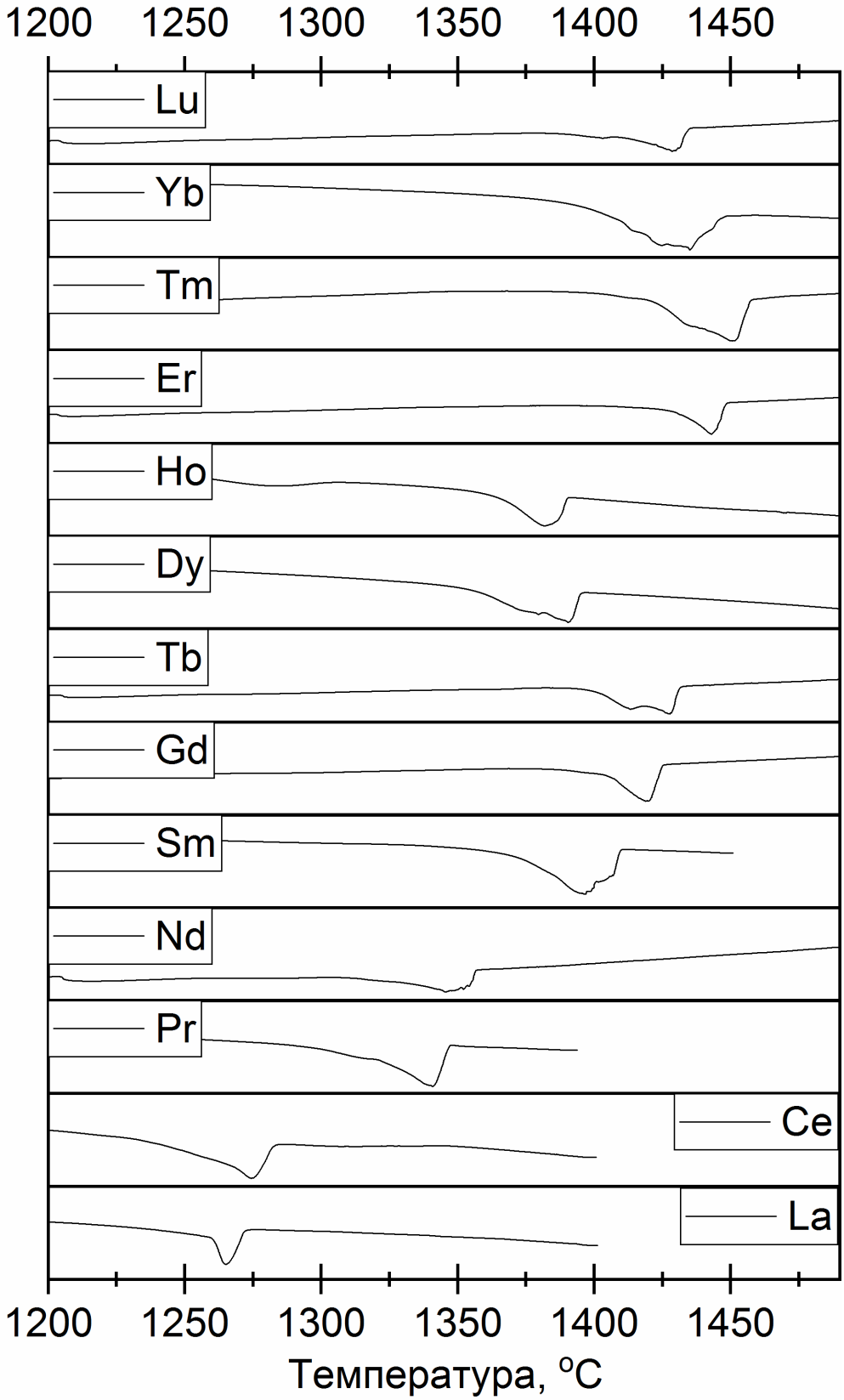


Рисунок 17. Термограммы плавления чистых содинений $BaRECuS_3$ (RE – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

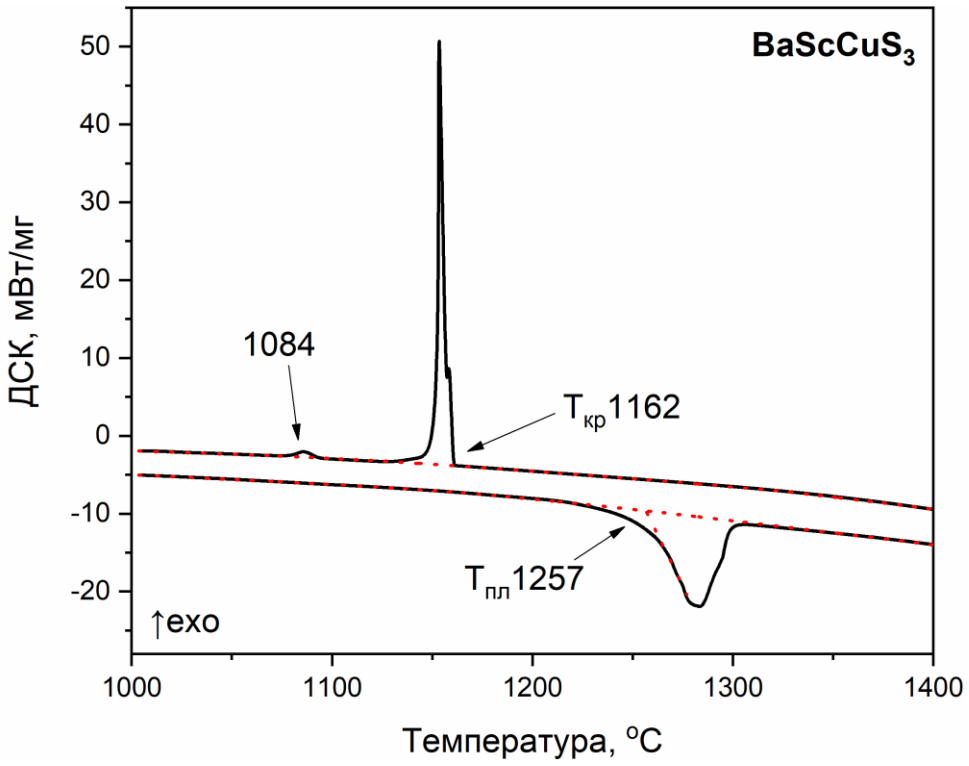


Рисунок 18. Термограмма плавления содеинения $BaScCuS_3$ (черные линии – кривые ДСК, красная пунктриная линия – базальная линия).

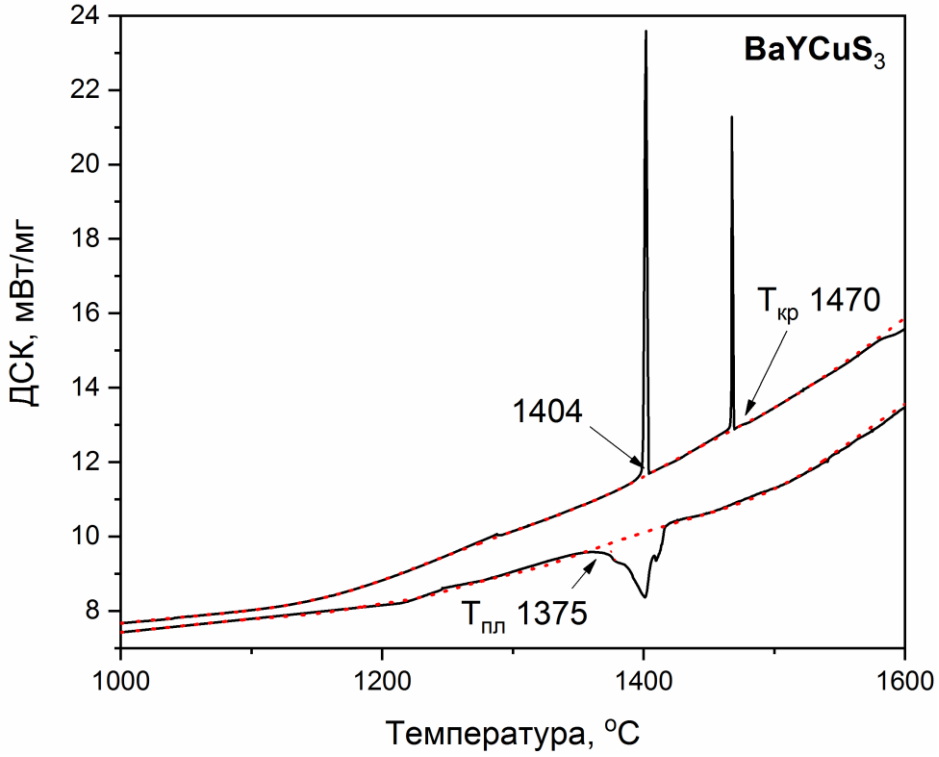


Рисунок 19. Термограмма плавления содеинения $BaYCuS_3$ (черные линии – кривые ДСК, красная пунктриная линия – базальная линия).

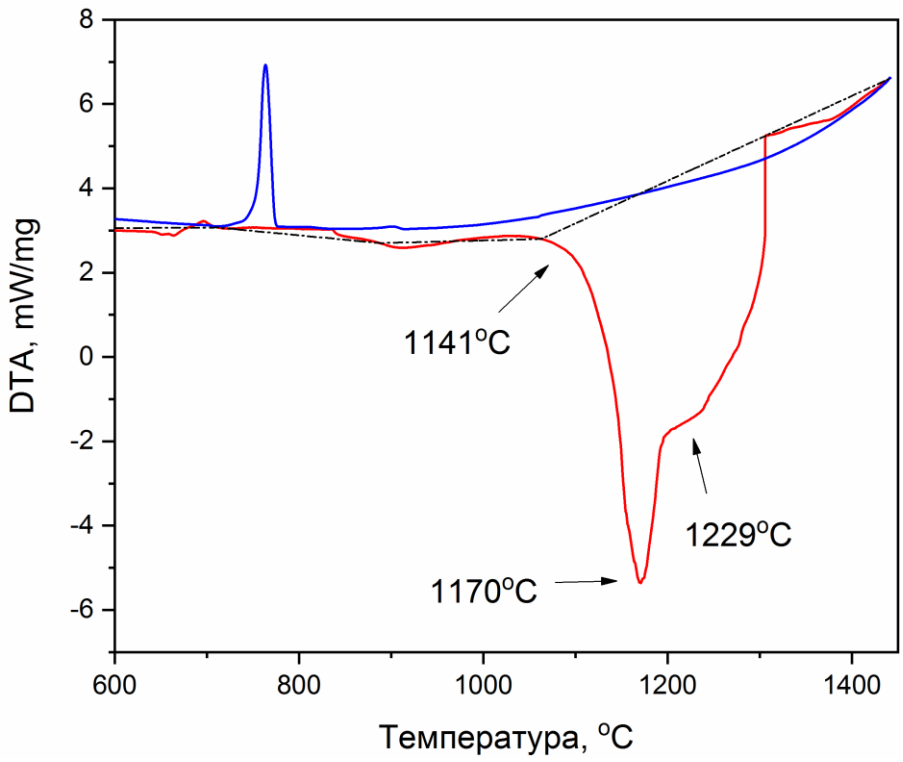


Рисунок 20. Термограмма температурного распада содеинения $BaEuCuS_3$ (красная линия – нагрев, синия линия – охлаждение, черная пунктирная линия – базальная линия нагрева).

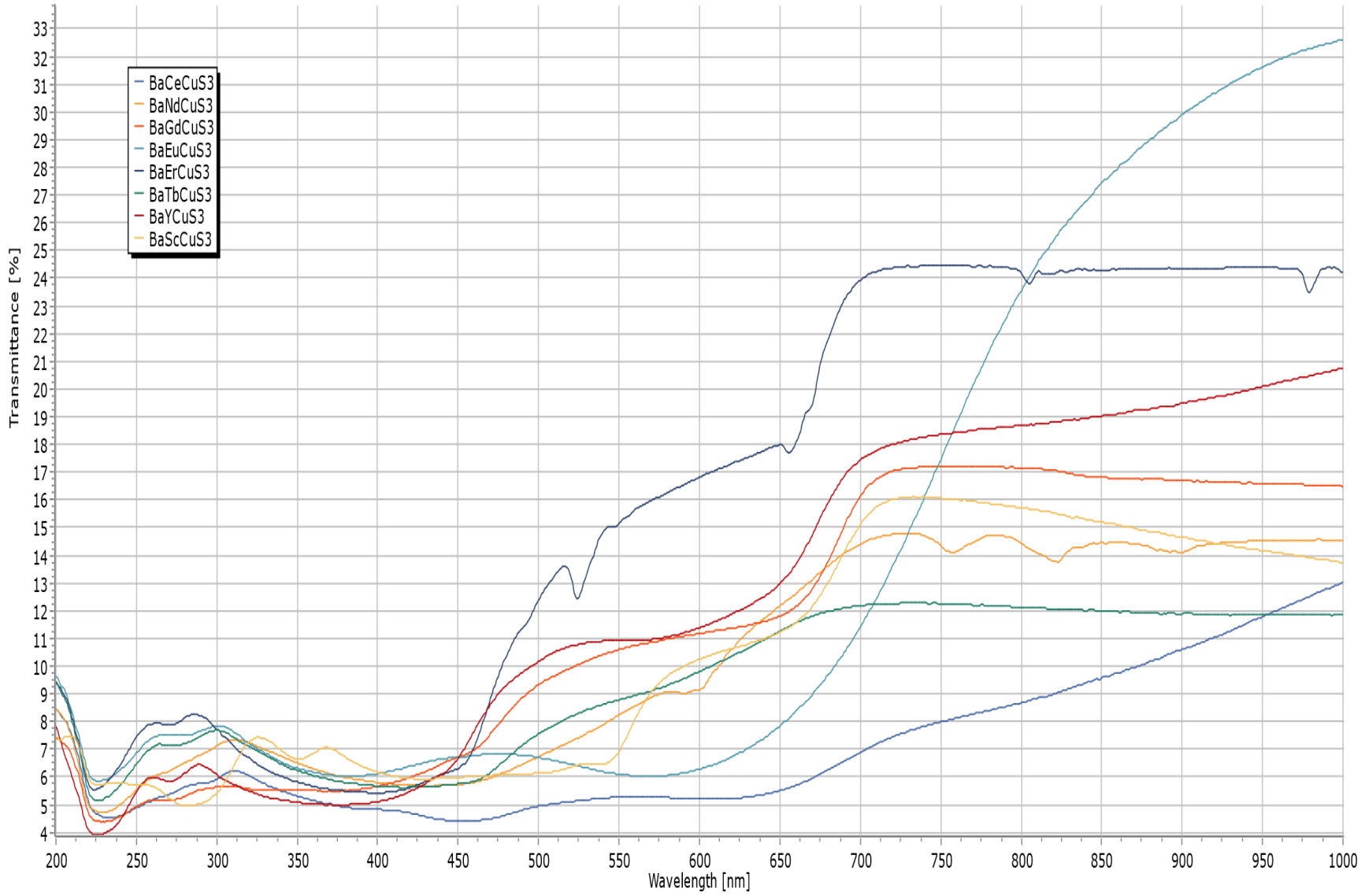


Рисунок 19. УФ спектры соединений $BaRECuS_3$ (RE – Y, Sc, Ce, Nd, Gd, Eu, Er, Tb)

Таблица 1. Координаты атомов и тепловые параметры для соединений $BaRECuS_3$ (RE – Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu)

Атом	x	y	z	B_{iso}	Атом	x	y	z	B_{iso}	Атом	x	y	z	B_{iso}
$BaPrCuS_3$					$BaSmCuS_3$					$BaEuCuS_3$				
Pr	0.00804	0.25	0.75733	0.0041	Sm	0.5	0	0	0.0090	Eu	0.5	0	0	0.012
Cu	0.2406	0.25	0.28297	0.0093*	Cu	0.5	0.53447	0.25	0.0128*	Cu	0.5	0.5342	0.25	0.021
Ba	0.26735	0.25	0.00560	0.0178	Ba	0.5	0.25634	0.25	0.0136	Ba	0.5	0.2561	0.25	0.019
S1	0.0555	0.25	0.3822	0.0038*	S1	0.5	0.63449	0.0670	0.0108*	S1	0.5	0.6341	0.0658	0.045
S2	0.2558	0.25	0.6825	0.0039*	S2	0.5	0.9328	0.25	0.0139*	S2	0.5	0.9316	0.25	0.046
S3	0.4181	0.25	0.3905	0.0070*										
$BaTbCuS_3$					$BaDyCuS_3$					$BaHoCuS_3$				
Tb	0.5	0	0	0.0062	Dy	0.5	0	0	0.24	Ho	0.5	0	0	0.16
Cu	0.5	0.5337	0.25	0.0151	Cu	0.5	0.53360	0.25	0.39	Cu	0.5	0.53282	0.25	0.46
Ba	0.5	0.2559	0.25	0.0142	Ba	0.5	0.25577	0.25	0.35	Ba	0.5	0.25608	0.25	0.42
S1	0.5	0.63411	0.0632	0.0241	S1	0.5	0.63402	0.0613	0.50	S1	0.5	0.63344	0.0599	0.50
S2	0.5	0.9311	0.25	0.1	S2	0.5	0.9321	0.25	0.56	S2	0.5	0.9346	0.25	0.56
$BaTmCuS_3$					$BaYbCuS_3$					$BaLuCuS_3$				
Tm	0.5	0	0	0.15	Yb	0.5	0	0	0.43	Lu	0.5	0	0	0.21
Cu	0.5	0.53302	0.25	0.19	Cu	0.5	0.53355	0.25	0.85	Cu	0.5	0.53368	0.25	0.42
Ba	0.5	0.2558	0.25	0.12	Ba	0.5	0.25536	0.25	0.65	Ba	0.5	0.25528	0.25	0.38
S1	0.5	0.63152	0.0586	0.30	S1	0.5	0.63083	0.05789	0.50	S1	0.5	0.62907	0.0570	0.52
S2	0.5	0.9344	0.25	0.27	S2	0.5	0.9343	0.25	0.56	S2	0.5	0.9340	0.25	0.49

Таблица 2. Длины связи (Å) в ряду соединений $BaRECuS_3$

Длина связи	La		Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd
Межатомные расстояния, Å									
RE-S1	2.9939	RE-S1	2.9096	2.9083	2.9013	RE-S1	2.8110	2.8024	2.7971
RE-S1	2.9996	RE-S1	2.9096	2.9083	2.9013	RE-S1	2.8110	2.8024	2.7971
RE-S2	2.9150	RE-S2	2.8269	2.7993	2.7773	RE-S1	2.8110	2.8024	2.7971
RE-S2	2.9150	RE-S2	2.8351	2.8099	2.7894	RE-S1	2.8110	2.8024	2.7971
RE-S3	2.9415	RE-S3	2.8762	2.8738	2.8661	RE-S2	2.7456	2.7328	2.7279
RE-S3	2.9415	RE-S3	2.8762	2.8738	2.8661	RE-S2	2.7456	2.7328	2.7279
RE-S2	3.0278								
<RE-S>	2.9620		2.8723	2.8622	2.8503		2.7892	2.7792	2.7740
Ba-S1	3.1667	Ba-S1	3.1955	3.1831	3.1689	Ba-S1	3.2302	3.2179	3.2109
Ba-S1	3.1667	Ba-S1	3.1955	3.1831	3.1689	Ba-S1	3.2302	3.2179	3.2109
Ba-S2	3.2304	Ba-S2	3.1409	3.1434	3.1383	Ba-S1	3.2302	3.2179	3.2109
Ba-S2	3.2304	Ba-S2	3.1409	3.1434	3.1383	Ba-S1	3.2302	3.2179	3.2109
Ba-S3	3.1775	Ba-S3	3.2033	3.1886	3.1728	Ba-S1	3.6004	3.5845	3.5788
Ba-S3	3.1775	Ba-S3	3.2033	3.1886	3.1728	Ba-S1	3.6004	3.5845	3.5788
Ba-S3	3.1181	Ba-S1	3.3899	3.3624	3.3395	Ba-S2	3.1272	3.1197	3.1160
						Ba-S2	3.1272	3.1197	3.1160
<Ba-S>	3.1810		3.2099	3.1989	3.1856		3.2970	3.2850	3.2792
Cu-S1	2.3715	Cu-S1	2.3874	2.3735	2.3602	Cu-S1	2.3262	2.3176	2.3149
Cu-S1	2.3715	Cu-S2	2.481	2.4789	2.4719	Cu-S1	2.3262	2.3176	2.3149
Cu-S2	2.398	Cu-S2	2.481	2.4789	2.4719	Cu-S2	2.4529	2.4446	2.4386
Cu-S3	2.3385	Cu-S3	2.3865	2.3758	2.3643	Cu-S2	2.4529	2.4446	2.4386
<Cu-S>	2.3699		2.4340	2.4268	2.4171		2.3896	2.3811	2.3768

Продолжение Таблицы 2									
Длина связи	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
Межатомные расстояния, Å									
RE-S1	2.7765	2.7714	2.778	2.7586	2.7349	2.7218	2.7188	2.7151	2.6028
RE-S1	2.7765	2.7714	2.778	2.7586	2.7349	2.7218	2.7188	2.7151	2.6028
RE-S1	2.7765	2.7714	2.778	2.7586	2.7349	2.7218	2.7188	2.7151	2.6028
RE-S1	2.7765	2.7714	2.778	2.7586	2.7349	2.7218	2.7188	2.7151	2.6028
RE-S2	2.7169	2.7074	2.7062	2.6887	2.6765	2.6742	2.6659	2.6641	2.5971
RE-S2	2.7169	2.7074	2.7062	2.6887	2.6765	2.6742	2.6659	2.6641	2.5971
<RE-S>	2.7566	2.7501	2.7541	2.7353	2.7154	2.7059	2.7012	2.6981	2.6009
Ba-S1	3.2371	3.2287	3.2594	3.2363	3.2214	3.2465	3.2404	3.2372	3.2873
Ba-S1	3.2371	3.2287	3.2594	3.2363	3.2214	3.2465	3.2404	3.2372	3.2873
Ba-S1	3.2371	3.2287	3.2594	3.2363	3.2214	3.2465	3.2404	3.2372	3.2873
Ba-S1	3.2371	3.2287	3.2594	3.2363	3.2214	3.2465	3.2404	3.2372	3.2873
Ba-S1	3.514	3.5029	3.504	3.4821	3.4697	3.4644	3.4545	3.4518	3.3646
Ba-S1	3.514	3.5029	3.504	3.4821	3.4697	3.4644	3.4545	3.4518	3.3646
Ba-S2	3.1127	3.1087	3.1461	3.127	3.1058	3.1231	3.1204	3.1161	3.1014
Ba-S2	3.1127	3.1087	3.1461	3.127	3.1058	3.1231	3.1204	3.1161	3.1014
<Ba-S>	3.2752	3.2673	3.2922	3.2704	3.2546	3.2701	3.2639	3.2606	3.2602
Cu-S1	2.3565	2.3505	2.3718	2.3582	2.3397	2.3387	2.3329	2.3307	2.2712
Cu-S1	2.3565	2.3505	2.3718	2.3582	2.3397	2.3387	2.3329	2.3307	2.2712
Cu-S2	2.4354	2.4301	2.4204	2.4013	2.3920	2.3992	2.3966	2.3938	2.3701
Cu-S2	2.4354	2.4301	2.4204	2.4013	2.3920	2.3992	2.3966	2.3938	2.3701
<Cu-S>	2.3960	2.3903	2.3961	2.3798	2.3659	2.3690	2.3648	2.3623	2.3207

Таблица 3. Велечина валентных углов (°) в ряду соединений $BaRECuS_3$ (RE – La, Ce, Pr, Nd)

Значение угла, °	La	Значение угла, °	Ce	Pr	Nd
S1-RE-S2	72.830	S3-RE-S1 X2	177.099	177.268	177.123
S2-RE-S2 X2	73.834	S2-RE-S1 X2	87.483	88.032	87.965
S3-RE-S1 X2	78.063	S2-RE-S3 X2	88.565	88.240	89.206
S2-RE-S1 X2	78.389	S2-RE-S1 X2	88.613	88.032	87.996
S3-RE-S1 X2	79.959	S3-RE-S1 X2	88.973	89.093	89.503
S2-RE-S3 X2	83.280	S1-RE-S1	90.285	91.878	89.727
S3-RE-S3	92.116	S3-RE-S3	91.629	93.017	91.132
S2-RE-S2	93.201	S2-RE-S3 X2	95.33	94.601	94.777
S2-RE-S1 X2	121.196	S2-RE-S2	174.4	175.865	174.301
S3-RE-S2 X2	124.877	S3-Cu-S1	106.19	108.112	104.958
S1-RE-S2	139.062	S2-Cu-S2	112.474	113.446	111.820
S2-RE-S3	148.107	3S-Cu-S2 X2	109.966	108.811	110.456
S2-RE-S3 X2	158.33	S1-Cu-S2 X2	109.019	108.765	109.46
S3-Cu-S1 X2	105.195	S1-Ba-S1 X2	72.858	73.091	73.707
S1-Cu-S2 X2	103.077	S1-Ba-S3 X2	73.29	72.616	72.501
S3-Cu-S2	114.172	S2-Ba-S1 X2	75.719	74.637	75.155
S1-Cu-S2	126.528	S3-Ba-S3	80.160	78.997	80.284
S1-Ba-S2 X2	68.012	S1-Ba-S1	80.398	78.901	80.410
S3-Ba-S1 X2	74.717	S2-Ba-S3 X2	81.844	84.162	82.440
S3-Ba-S2 X2	76.705	S2-Ba-S2	82.091	81.469	81.409
S2-Ba-S2	81.938	S2-Ba-S1 X2	90.325	90.924	90.799
S3-Ba-S3	83.604	S2-Ba-S3 X2	122.931	120.633	122.115
S1-Ba-S1	83.956	S2-Ba-S3 X2	134.727	136.752	135.178
S3-Ba-S3 X2	84.507	S3-Ba-S1 X2	138.888	139.021	138.807
S1-Ba-S3 X2	92.455	S2-Ba-S1 X2	148.577	147.714	148.861
S1-Ba-S2 X2	120.175				
S3-Ba-S2 X2	130.098				
S3-Ba-S2 X2	137.052				
S1-Ba-S3 X2	159.143				

Таблица 4. Велечина валентных углов (°) в ряду соединений $BaRECuS_3$ (RE – Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu, Sc)

Значение угла, °	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu	Sc
S-RE-S X3	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
S2-RE-S1 X4	91.236	91.010	90.574	90.559	90.397	90.235	90.79	90.341	90.4975	90.654	90.625	91.399
S2-RE-S1 X2	88.764	88.990	89.426	89.441	89.603	89.765	89.21	89.659	89.5025	89.346	89.375	88.601
S1-RE-S1 X2	87.157	87.190	81.257	87.255	86.971	86.687	81.547	86.411	86.0835	85.756	85.718	82.291
S1-RE-S1 X2	92.843	92.810	98.743	92.745	93.029	93.313	98.453	93.598	93.921	94.244	94.282	97.709
S1-Cu-S2 X4	108.808	108.957	105.875	109.254	108.811	108.368	106.064	108.408	108.266	108.124	108.98	106.585
S1-Cu-S1	109.338	109.471	120.826	109.736	109.893	110.05	110.344	110.312	111.1245	111.937	111.998	118.986
S2-Cu-S2	112.236	111.518	112.714	110.081	111.691	113.301	112.396	112.897	112.6805	112.464	112.51	111.574
S2-Ba-S1 X4	148.861	146.653	141.915	142.238	142.129	142.02	142.087	142.14	142.141	142.142	142.122	142.586
S1-Ba-S1 X4	138.807	138.786	141.346	138.745	138.982	139.219	141.345	139.328	139.5365	139.745	139.744	141.315
S1-Ba-S1	135.178	133.571	124.504	130.356	129.941	129.526	124.041	128.892	123.3965	117.901	127.569	122.736
S1-Ba-S1 X2	122.115	121.199	116.329	119.367	119.078	118.789	115.922	118.49	118.1955	117.901	117.951	114.814
S2-Ba-S1 X4	90.799	90.057	91.342	88.573	89.080	89.587	91.616	89.719	89.9845	90.25	90.215	92.331
S2-Ba-S2	81.409	81.390	74.444	81.352	80.589	79.826	79.261	79.861	79.612	79.363	79.403	78.391
S1-Ba-S1 X2	82.44	80.777	79.599	77.451	77.031	76.611	74.091	76.462	76.171	75.88	75.887	74.671
S1-Ba-S1 X2	75.155	74.438	73.244	73.004	73.167	73.33	73.552	73.179	73.2175	73.256	73.295	73.201
S1-Ba-S1 X4	73.707	72.870	73.157	71.196	71.174	71.152	73.218	71.512	71.8145	72.117	72.072	73.064
S2-Ba-S1 X4	72.501	72.031	69.041	71.091	71.001	70.911	68.818	70.685	70.3955	70.106	70.131	68.200

Таблица 5. Экспериментальные и оптимизированные параметры элементарной ячейки и координаты атомов $BaLaCuS_3$ (оптимизированные координаты показаны в скобках).

a (Å)	b (Å)	c (Å)	
11.316	4.236	11.724	Экспериментальные
11.1949	4.15	11.5942	Приведенные
x	y	z	
0.81672 (0.81754)	0.25 (0.25)	0.50661 (0.50880)	Ba
0.48904 (0.48590)	0.25 (0.25)	0.31890 (0.32010)	La
0.25375 (0.25486)	0.75 (0.75)	0.21001 (0.20881)	Cu
0.22497 (0.22385)	0.25 (0.25)	0.29667 (0.29424)	S1
0.38814 (0.38440)	0.25 (0.25)	0.55809 (0.55830)	S2
0.45044 (0.44863)	0.75 (0.75)	0.14883 (0.14802)	S3

Таблица 6. Расчитанные колебательные полосы в ИК и КР спектрах $BaScCuS_3$ и $BaLaCuS_3$

$BaLaCuS_3$							
Комбинационное рассеивание				Не активные колебания	Ифракрасное излучение		
A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_3u
296.42	275.14	295.68	273.58	273.56	301.34	274.29	299.17
278.78	217.57	281.47	215.81	206.83	287.28	209.36	279.11
263.47	202.05	265.29	206.6	205.46	244.01	201.87	254.22
222.47	89.93	244.98	101.74	84.76	236.17	103.49	218.58
210.97	81.66	228.8	74.16	82.25	212.44	77.55	214.067
191.34	62.71	216.83	60.8	64.67	200.3		198.15
139.75		142.66			136.03		126.87
123.62		120.23			125.51		113.69
96.13		109.82			109.48		103.86
77.65		103.33			97.85		97.93
73.74		93.42			70.48		69.88
62.84		71.62					
$BaScCuS_3$							
Комбинационное рассеивание				Не активные колебания	Ифракрасное излучение		
A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_3u
320.1	294	205.9	320.6	-	311.7	322.5	297.5
269.6	208.9		293.9		282.7	298.6	202.7
262.7	102.4		240.7		252.3	291	113.5
122	70		117.6		143.7	227.7	99.3
78.3			90.5		140.8	154.2	
					79.1	127.1	

Таблица 7. Колебательные полосы в ИК и КР спектрах $BaRECuS_3$ (RE – Pr, Sm, Dy, Ho, Yb)

$BaPrCuS_3$	$BaSmCuS_3$	$BaDyCuS_3$		$BaHoCuS_3$		$BaYbCuS_3$	
КР	КР	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК
49	50	64	60.1		60.6	64.4	60.7
56	65	68.9	96.1		93.9	70.3	93.5
58	69	75.44	119.6		118	79.9	117.6
68	85	89.7	130.2		128.2	93	129.2
71	93	107	187.2		184.6	107.7	187
73	112	110.7	217.4	113.8	214.1	111.9	214
74	189	212.1	243.7	212.3	244.6		249.3
82	193	225.8	266.2	230.2	264.2	229.8	266.1
105	203	252.4	300.1	257.1	294.7	255.6	296
106	209	260.7		265.9		266.5	
108	223	281.7		284.2		288.5	
110	245						
112	331						
128	333						
148	348						
154							
170							
192							
198							
202							
213							
218							
221							
234							
235							
237							
250							
251							
259							
265							
269							
271							
291							

Таблица 8. Кинетические характеристики окисления $BaLaCuS_3$

Эффект	экзо	экзо	экзо	экзо	экзо	экзо	экзо	экзо	эндо	эндо	эндо	эндо
Скорость нагрева, °С/мин	Номер пика, °С											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
20	390.3	515.1	537.3	599.2	746.2	805.1	892.9	-	1069.7	1098.5	1141.2	1162.5
15	371.4	511.7	527.4	595.2	738.8	788.3	871.3	937.8	1012.9	1032.1	1135	1159.4
10	352.6	508.1	523.5	591.8	732.2	760.9	859.7	908.5	1024.8	1036.8	1128.3	1158.2
3	312.9	495.2	-	587.2	718.9	721.7	847.9	861.8	1004.4	1028.3	1118.8	1153.5
1	280	479.2	-	567.2	697.4	703.3	810.6	-	1005.3	1027.1	-	1150.2

E_a, кДж·моль$^{-1}$	77	417	270	625	526	244	435	233	1000	1020	1493	4348
A	$1\cdot10^{4}$	$8\cdot10^{25}$	$5\cdot10^{15}$	$8\cdot10^{35}$	$2\cdot10^{25}$	$7\cdot10^{9}$	$4\cdot10^{17}$	$6\cdot10^{7}$	$1\cdot10^{38}$	$2\cdot10^{38}$	$5\cdot10^{53}$	$2\cdot10^{158}$