

На правах рукописи

Сикерина Надежда Владимировна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ SrS - Cu₂S
- Ln₂S₃ (Ln = La - Lu), ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ
SrLnCuS₃**

Специальность 02.00.04.-физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Тюмень - 2005

Работа выполнена на кафедре неорганической и физической химии Тюменского государственного университета

Научный доктор химических наук, профессор

руководитель:

Андреев Олег Валерьевич

Официальные доктор химических наук, профессор

оппоненты:

Черепанов Владимир Александрович

кандидат химических наук

Паршуков Николай Николаевич

Ведущая организация: Институт химии твердого тела

УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «13» декабря 2005 г в 15 часов на заседании диссертационного совета К 212.274.04 при Тюменском государственном университете по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, аудитория 118.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Тюменского государственного университета.

Автореферат разослан « » ноября 2005 г.

Учёный секретарь диссертационного Совета
кандидат химических наук

Котова Т. П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Одной из основных задач в неорганической химии является синтез и изучение новых неорганических соединений. Разработка материалов на их основе, процессов получения и обработки в значительной степени определяют прогресс материаловедения и техники. Исследования фазовых равновесий в системах SrS - Cu₂S - Ln₂S₃ (Ln = La – Lu), образованных сульфидами s-, d-, f-элементов, также не исключает возможность для синтеза новых, неизвестных ранее соединений.

Наличие в катионной подрешётке сложных сульфидов ионов s-, d-, 4f-элементов создаёт предпосылки для формирования свойств соединений с необходимыми количественными значениями. Состав соединений во многом подобен составу оксидных сверхпроводящих керамик.

Анализ особенностей фазовых равновесий в системах SrS - Cu₂S - Ln₂S₃ с получением новых соединений и определением их структуры становится особенно актуальным, поскольку в системах BaS - Cu₂S - Ln₂S₃ (Ln=La – Lu) синтезированы соединения BaLnCuS₃.

Известно, что заполнение 4f электронной оболочки у РЗЭ приводит к проявлению в ряду элементов двух закономерностей: внутренней периодичности и монотонного изменения некоторых свойств РЗЭ. В ряду РЗЭ выделяются три области кристаллохимической неустойчивости Nd - Sm, Gd, Ho – Er, которые делят ряд РЗЭ на четыре тетрады по четыре элемента La - Nd, Pm - Gd, Gd - Ho, Er - Lu. Частично или полностью тетрадный эффект проявляется в подавляющем большинстве систем с участием РЗЭ. Поэтому для детального изучения выбраны системы с участием РЗЭ – типичных представителей каждой из тетрад: La, Nd, Gd, Er.

Для аттестации свойств новых соединений SrLnCuS₃ необходимо было разработать метод получения гомогенных образцов сложных сульфидов в порошкообразном состоянии и прессованных образцов.

Цель работы состоит в изучении фазовых равновесий в системах SrS – Cu₂S – Ln₂S₃ (Ln = La – Lu) по изотермическим и политермическим сечениям, в установлении закономерностей изменения фазовых равновесий в ряду La – Lu; в определении состава, условий получения, концентрационных и температурных интервалов существования, дифрактометрических и структурных характеристик новых сложных сульфидов.

Задачами исследования явились:

- изучение фазовых равновесий в системах SrS – Cu₂S – Ln₂S₃, (Ln = La, Nd, Gd, Er) по разрезам от образующегося сложного сульфида SrLnCuS₃ к простым и сложным сульфидам составляющих систем: CuLnS₂ – SrS (Ln = La, Nd, Gd, Er), Cu₂S – SrLnCuS₃ (Ln = La, Nd, Gd, Er), SrLnCuS₃ – Ln₂S₃ (Ln = Gd, Er), SrLnCuS₃ – SrLn₂S₄ (Ln = Er). Построение фазовых диаграмм разрезов;
- определение дифрактометрических характеристик, сингонии, типа структуры, параметров элементарных ячеек (э. я.), пространственных групп (пр. гр.) соединений SrLnCuS₃ и представление полученных данных по фазам SrGdCuS₃, SrErCuS₃, SrLuCuS₃ в картотеку PDF – 4;

- определение условий получения порошков и прессованных образцов соединения SrGdCuS_3 ;
- установление закономерностей фазовых равновесий в системах $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) в зависимости от соотношения геометрических и энергетических характеристик атомов и катионов РЗЭ, стронция и меди, а также соотношения кислотно-основных свойств сульфидов SrS , Cu_2S и Ln_2S_3 .

Научная новизна:

1. Впервые изучены фазовые равновесия в системах $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) при 1050 К и построены фазовые диаграммы двенадцати разрезов: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SrS}$, $\text{CuLnS}_2 - \text{SrS}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$), $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SrLnCuS}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$), $\text{SrLnCuS}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}$), $\text{SrErCuS}_3 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$.
2. Впервые синтезированы соединения SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$). Соединения SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) имеют кристаллическую структуру ромбической сингонии пр. гр. *Pnma* и принадлежат к структурному типу BaLaCuS_3 . Структура соединений SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$) – ромбическая, структурный тип Eu_2CuS_3 , пр. гр. *Pnma*. Соединения SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}$) изоструктурны KZrCuSe_3 и имеют ромбическую э. я. пр. гр. *Cmcm*.
3. Закономерности фазовых равновесий в системах $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$, ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) соотнесены с геометрическими и энергетическими характеристиками атомов и катионов РЗЭ, стронция и меди, а также кислотно-основными свойствами сульфидов SrS , Cu_2S и Ln_2S_3 . Соединения SrLnCuS_3 отнесены к типу тиосолей, образованных основным сульфидом SrS и амфотерными сульфидами Cu_2S и Ln_2S_3 . Возрастание кислотных свойств Ln_2S_3 приводит к увеличению термической стабильности соединений SrLnCuS_3 .

Практическая значимость.

Впервые экспериментально построенные фазовые диаграммы двенадцати систем и изотермические сечения четырёх систем являются справочным материалом и позволяют определить условия получения литых образцов соединений SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$), образцов из области твёрдых растворов и образцов заданных составов. В системах определены температуры и продолжительности обработки литых и порошкообразных образцов, обеспечивающие достижение равновесного состояния при отжиге.

Впервые установлены дифрактометрические характеристики соединений SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) и представлены в картотеку PDF-4.

Разработан метод получения соединения SrGdCuS_3 в порошке, заключающийся в сульфидировании порошка оксидов, полученного термическим разложением совместно закристаллизованных нитратов меди, стронция и гадолиния.

Полученная информация по фазовым равновесиям в системах $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) дополняет знания по химии простых и сложных сульфидов s-, d-, 4f-элементов.

На защиту выносятся:

1. Фазовые равновесия в системах $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$) при 1050 К, фазовые диаграммы систем: $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SrS}$, $\text{CuLnS}_2 - \text{SrS}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$,

- Gd, Er), $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SrLnCuS}_3$ (Ln = La, Nd, Gd, Er), $\text{SrLnCuS}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Ln = Gd, Er), $\text{SrErCuS}_3 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$.
2. Установленные закономерности изменения фазовых равновесий в системах $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Ln = La – Lu), коррелирующие с природой РЗЭ.
 3. Дифрактометрические характеристики, сингония, тип структуры, параметры э. я. и пр. гр. впервые синтезированных соединений SrLnCuS_3 (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Lu).
 4. Условия получения литых образцов соединений SrLnCuS_3 в гомогенном состоянии. Условия получения гомогенных порошкообразных образцов соединения SrGdCuS_3 .

Достоверность результатов

Заключения о фазовых равновесиях в системах $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Ln = La – Lu) сделаны по результатам комплексного физико-химического анализа образцов. Все образцы отожжены до равновесного состояния. Определены условия получения равновесных образцов.

Фазовые диаграммы систем построены при согласованности данных независимых методов исследования, что позволяет считать их достоверными.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы были представлены на I Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2002»» (Воронеж, 11 - 15 ноября 2002 г); четвертой международной конференции «Благородные и редкие металлы БРМ-2003» (Донецк, 22-26 сентября 2003 г); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 21 - 26 сентября 2003 г); Всероссийской конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы - 2004» (Екатеринбург, 25-27 октября 2004 г); Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» (Тюмень, 26 – 28 мая 2005 г); Russian International Conference on Chemical Thermodynamics (Moscow, 27 June – 2 July, 2005); международной научной конференции «Модернизация образования в условиях глобализации» (Тюмень, 14 – 15 сентября 2005 г).

Работа выполнена при **поддержке грантов:** Министерства образования № А04-2.11-822, Российского фонда фундаментальных исследований № 01-03-333-22А, ICDD (Grant-in-Aid от 1 апреля 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликована статья в Журнале неорганической химии, 2 статьи в «Вестнике Тюменского государственного университета», 6 статей в сборниках трудов конференций. В автореферате также представлено 5 тезисов, опубликованных в материалах международных и Всероссийских конференций.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, списка литературы, приложения. Работа изложена на 169 страницах; приложение включает 48 рисунков и 23 таблицы. Список литературы насчитывает 174 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы, научная новизна, практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе обобщены литературные данные по фазовым равновесиям в системах Sr – S, Cu – S, Ln – S, SrS – AS, SrS – Ln₂S₃, Cu₂S – Ln₂S₃, A^{II}S – Cu₂S – Ln₂S₃ (Ln = La – Lu), по структурам и свойствам образующихся в этих системах соединений. В системах Ln – S выделено 4 типа фазовых диаграмм с участием РЗЭ: La – Eu, Tb – Tm, Gd и Lu, Y; приведены общие закономерности взаимодействия в системах Ln – S, данные о составе редкоземельных сульфидов, их структурах, температурах полиморфных переходов, кристаллохимических характеристиках основных структурных типов. В системах SrS – Ln₂S₃ (Ln = La – Lu) выделены две группы систем с качественно подобными фазовыми диаграммами с участием РЗЭ La – Gd и Tb – Lu; приведена трансформация фазовых диаграмм в ряду систем SrS – Ln₂S₃ и кристаллохимические характеристики структур сложных сульфидов SrLn₂S₄. В ряду РЗЭ происходит постоянная трансформация Т - X диаграмм состояния систем Cu₂S – Ln₂S₃. На участках Nd - Sm, Gd - Tb изменяется тип диаграмм состояния, в связи с чем выделены три группы систем с различным характером взаимодействия.

В главе рассматриваются закономерности изменения свойств в ряду РЗЭ. Освещены основные методы синтеза сульфидных фаз.

Анализ литературных данных показал отсутствие сведений о характере и закономерностях фазовых равновесий в системах SrS – Cu₂S и SrS – Cu₂S – Ln₂S₃. Малоизученные системы, содержащие s-, p-, d-, f-элементы являются перспективными объектами для поиска новых сложных сульфидных фаз, обладающих полезными практическими свойствами. Изучение физико-химических свойств новых сложных сульфидов необходимо для разработки целенаправленного метода синтеза соединений.

Глава 2. Синтез сульфидных фаз, экспериментальные установки, методы физико-химического анализа.

Соединения SrS и Ln₂S₃ синтезировались в потоке сульфидирующих газов H₂S и CS₂, полученных при разложении роданида аммония. В качестве исходных веществ использовали сульфат SrSO₄ марки «х.ч.», оксиды и ацетаты РЗЭ. Температура синтеза SrS и полуторных сульфидов Ln₂S₃ составляет 1200 и 1350 – 1400 К соответственно, продолжительность – 15 - 25 часов. Для укрупнения зёрен, придания веществам химической инертности SrS отжигали в инертной атмосфере в открытом реакторе при 1700 К, порошки полуторных сульфидов обрабатывались в парах серы в открытом реакторе при 1700 – 1900 К. Образцы получены в виде плотных однородных спёков, имеют зернистую структуру. Сульфид меди (I) получен ампульным методом из элементов S «ос.ч. 16-5» и Cu «ос.ч. 11-4» по стандартной методике. Все образцы простых сульфидов SrS и Ln₂S₃ аттестованы на фазовую однородность методом рентгенофазового анализа, содержание сульфидной серы в образцах определялось йодометрически, металла – методом комплексонометрического титрования. Cu₂S аттестован на фазовую однородность методом ДТА.

Образцы системы SrS - Cu₂S синтезированы из исходных компонентов SrS и Cu₂S. Шихта помещалась в графитовые тигли, находящиеся в запаянных кварцевых ампулах. Ампулы термически обрабатывали в печах электросопротивления в режиме непрерывного нагрева либо на установке индукционного нагрева. Состояние расплава наблюдали визуально. Температуры

отжига определены после предварительного изучения системы методами ФХА. Образцы отжигали при 750 К в течение 500 часов.

Образцы в системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{SrS}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) синтезировали из исходных сульфидов SrS , Cu_2S , Ln_2S_3 . Шихту сплавляли в графитовом тигле в открытом кварцевом реакторе, который предварительно продували аргоном. Тигель нагревали индукционным воздействием высокой частоты. Момент плавления наблюдали визуально. Тигель в течение 3-5 минут выдерживали при температурах вблизи температуры плавления и охлаждали в режиме выключенной печи. Термообработку повторяли три раза. В реакторе создавали атмосферу серосодержащих газов, необходимую для предотвращения термической диссоциации исходных сульфидов РЗЭ.

Отжиг образцов до равновесного состояния проводили в двух вариантах. При температурах до 1050 К вещества отжигали в течение 500-700 часов в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах, которые находились в муфельных печах. При температурах 1350 – 2000 К вещества обрабатывали в течение 20-30 минут в атмосфере серосодержащих газов в открытом реакторе при индукционном нагреве графитового тигля.

Для синтеза образцов разрезов $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SrLnCuS}_3$ применяли закрытую систему, состоящую из кварцевой ампулы и графитового тигля. Синтез и отжиг образцов проводился аналогично синтезу и отжигу образцов системы $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S}$.

Образцы сложных сульфидов SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) получены при сплавлении шихты исходных сульфидов в соотношении $2\text{SrS} : 1\text{Cu}_2\text{S} : 1\text{Ln}_2\text{S}_3$ в графитовом тигле, находящемся в запаянной кварцевой ампуле. Вещество трижды переводили в расплав, затем медленно охлаждали до температуры на 30–70 К ниже температуры плавления. Ампулы отжигали при 1050 К в течение 480 часов.

Методы физико-химического анализа (ФХА).

Рентгенофазовый анализ (РФА) применяли для определения фазового состава образца, идентификации фаз, определения кристаллохимических параметров э. я. простых и сложных сульфидов. Порошкообразные пробы веществ изучены на автодифрактометре STADI-P (STOE, Germany), оснащённом линейным координатным детектором и дифрактометре «Дрон-6» в медном и кобальтовом фильтрованных излучениях ($\text{CuK}\alpha$ - излучение, Ni – фильтр; $\text{CoK}\alpha$ - излучение, Fe – фильтр). Параметры э. я. фаз со структурами типа Th_3P_4 и NaCl определяли из рефлексов в области углов $2\theta = 50^\circ - 100^\circ$ с точностью $\pm (0.0001 - 0.0002)$ нм, для ортогональных сингоний - с точностью $\pm 0.001 - 0.003$ нм с помощью комплекса РФА PDWin 4.0 и программы Powder2. Для моноклинной структуры, отдельных других структур точность определения параметров э. я. составила $\pm (0.001 - 0.008)$ нм. Параметры э.я. фаз SrLnCuS_3 определены с точностью $\pm (0.00001 - 0.00007)$ нм с использованием компьютерных программ Powder2 и GSAS.

Методы микроструктурного и дюрметрического анализов использовали для идентификации фаз, определения фазового состава образцов, определения последовательности кристаллизации фаз, положения границ областей гомогенности, размера зёрен, макродефектов структуры. Наблюдения проводили в отражённом свете на металлографическом микроскопе METAM-22 РВ,

микроскопе МС-2, микротвердомере ПМТ-3М. Измерения микротвёрдости проведены по стандартной методике, погрешность – 5%.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) использовался для фиксирования тепловых эффектов, происходящих в пробе при её нагреве (охлаждении), определения температуры или интервала температур фазового превращения, знака теплового эффекта (эндо-, экзо-). Регистрацию дифференциально-термических зависимостей проводили на установке дифференциально-термического анализа до температуры 1470 К с отдельной регистрацией температур образца и эталона и на установке дифференциально-термического анализа ДТА-4 до температуры 1700 К. Проба и эталон находились либо в вакуумированных и запаянных ампулах из прозрачного кварца, либо в тиглях с притёртой пробкой, изготовленных из Al_2O_3 . При необходимости внутреннюю поверхность ампулы покрывали слоем пиролитического углерода. Скорости нагрева составляли 5 - 25 К/мин. Управление установками осуществляется с помощью компьютерной программы DTA-Reader, обработка термограмм – с помощью программы Thermogram Analyser.

Высокотемпературные термические исследования осуществлялись в варианте одновременного проведения прямого термического анализа (ПТА) и визуально-политермического анализов (ВПТА). Установку, созданную на кафедре неорганической химии Тюменского государственного университета, градуировали по реперным веществам Cu, Si, Fe, Pt, Cr, Al_2O_3 . Перед опытом камеру трёхкратно вакуумировали и заполняли инертным газом (Ar). Скорости нагрева составляли 100 - 200 К/мин. ДТА, ВПТА и ПТА использованы для установления положения линий солидус и ликвидус, определения температуры и состава эвтектик, фазовых превращений в твёрдом состоянии (ДТА).

Химическим анализом определяли весовое содержание металла и серы по стандартным методикам.

Графические построения выполнены в компьютерных программах Edstate2D и Edstate3D.

Глава 3. Закономерности фазовых равновесий в системах SrS – Cu₂S – Ln₂S₃ (Ln = La – Lu).

Фазовая диаграмма системы SrS – Cu₂S эвтектического типа с ограниченной растворимостью на основе Cu₂S (рис.1). Величина растворимости на основе γ -Cu₂S при температуре эвтектики принята равной 2 мол. % SrS. Координаты эвтектики установлены по данным ДТА и МСА: 21.5 мол. % SrS, T=1095 К. На микроструктуре образцов эвтектика представлена в виде чередующихся продолговатых кристаллов Cu₂S и более игольчатых кристаллов SrS. Состав эвтектики, полученный расчетным методом по формуле Ефимова-Воздвиженского составляет 20.8 мол. % SrS и удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными 21.5 мол. % SrS.

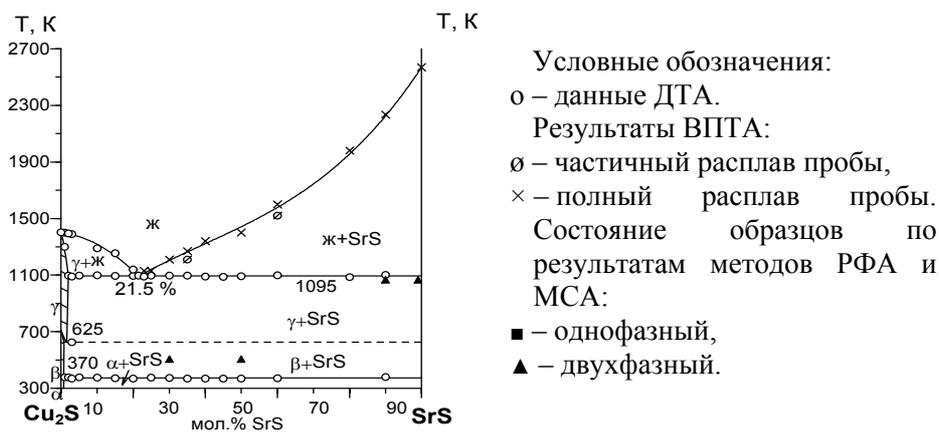


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $SrS - Cu_2S$

Фазовые равновесия в системах $SrS - Cu_2S - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Nd, Gd, Er$) при 1050 К

Квазитройные системы $SrS - Cu_2S - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Nd, Gd, Er$) (рис.2) являются сечениями четырёхкомпонентных систем $Sr - Cu - Ln - S$. В ряду ПЗЭ меняется характер триангуляции систем. Общим для обоих типов триангуляции является то, что соединение $SrLnCuS_3$ находится в равновесии с сульфидами Cu_2S , SrS , $CuLnS_2$ и $SrLn_2S_4$. Для ПЗЭ $Ln = La, Nd$ в равновесии находятся фазы $CuLnS_2$ и $SrLn_2S_4$, фаза $CuLnS_2$ и составы из области твёрдых растворов $\gamma-Ln_2S_3 - SrLn_2S_4$; определены квазибинарные разрезы $CuLnS_2 - SrS$ и $Cu_2S - SrLnCuS_3$; выделено 5 подчинённых треугольников: $Cu_2S - SrLnCuS_3 - SrS$ (№ 1), $CuLnS_2 - SrLnCuS_3 - Cu_2S$ (№ 2), $CuLnS_2 - SrLnCuS_3 - SrLn_2S_4$ (№ 3), $CuLnS_2 - Ln_2S_3 - SrLn_2S_4$ (№ 4), $SrS - SrLnCuS_3 - SrLn_2S_4$ (№ 5). Для ПЗЭ $Ln = Gd, Er$ в равновесии находятся фазы $SrLnCuS_3$ и составы из области твёрдого раствора C_0 ($\beta-Cu_3ErS_3$), Ln_2S_3 и $SrLnCuS_3$; определены квазибинарные разрезы $CuLnS_2 - SrS$, $Cu_2S - SrLnCuS_3$, $Ln_2S_3 - SrLnCuS_3$, $SrErCuS_3 - SrEr_2S_4$; выделено 7 подчинённых треугольников: $Cu_2S - SrLnCuS_3 - SrS$ (№ 1), $Cu_2S - SrLnCuS_3 - C_0$ ($\beta-Cu_3ErS_3$) (№ 2), $SrLnCuS_3$ -крайние составы области C_0 ($\beta-Cu_3ErS_3$) (№ 3), $CuLnS_2 - SrLnCuS_3 - C_0$ ($\beta-Cu_3ErS_3$) (№ 4), $CuLnS_2 - SrLnCuS_3 - Ln_2S_3$ (№ 5), $SrLn_2S_4 - SrLnCuS_3 - Ln_2S_3$ (№ 6), $SrS - SrLnCuS_3 - SrLn_2S_4$ (№ 7).

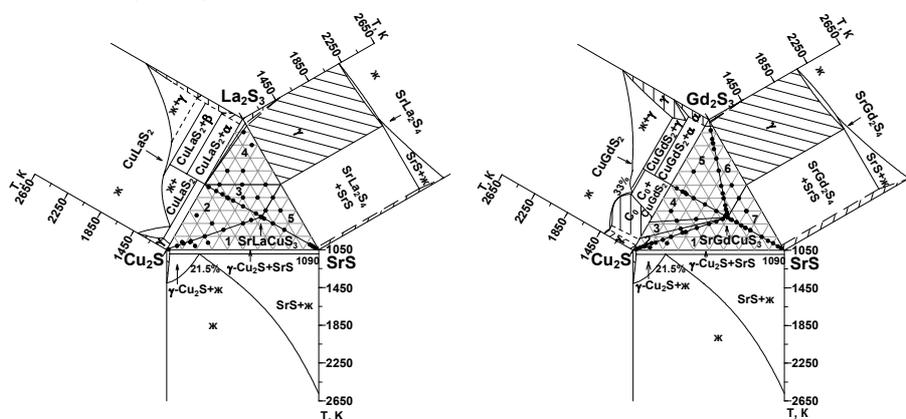


Рис.2. Фазовые равновесия в системах $SrS - Cu_2S - La_2S_3$ и $SrS - Cu_2S - Gd_2S_3$ при 1050 К. Линии внутри треугольников – коноды.

Фазовые равновесия в системе $SrS - Cu_2S - La_2S_3$

Фазовые равновесия в системе $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{La}_2\text{S}_3$ изучены по изотермическому сечению при 1050 К и по политермическим разрезам $\text{CuLaS}_2 - \text{SrS}$ и $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SrLaCuS}_3$.

Фазовая диаграмма системы $\text{CuLaS}_2 - \text{SrS}$. Система $\text{CuLaS}_2 - \text{SrS}$ является частично квазибинарным сечением треугольника $\text{Cu}_2\text{S} - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{SrS}$. При соотношении исходных компонентов 1 CuLaS_2 : 1 SrS в системе образуется сложный сульфид SrLaCuS_3 , плавящийся перитектически при 1365 К. Между соединениями CuLaS_2 и SrLaCuS_3 образуется эвтектика на составе 21.0 мол.% SrS при температуре 1345 К (рис. 3). На основе SrS образуется область гомогенности. Особенности системы $\text{CuLaS}_2 - \text{SrS}$ являются: 1) близость температуры эвтектики (1345 К) и температуры перитектического разложения соединения SrLaCuS_3 (1365 К); 2) формирование в процессе отжига крупнозернистой эвтектики и особого характера взаимного расположения фаз. Квазибинарность разреза нарушается выше температуры перитектического плавления фазы CuLaS_2 , что вызывает появление в системе фаз уже из треугольника $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{La}_2\text{S}_3$.

Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SrLaCuS}_3$ эвтектического типа с образованием ограниченной области твердого раствора на основе Cu_2S (рис. 4). Координаты эвтектики приняты: 14.0 мол. % SrLaCuS_3 , $T=1075$ К. Выше горизонтали перитектического плавления сульфида SrLaCuS_3 квазибинарность разреза нарушается. На фазовой диаграмме появляется поле $\text{SrS} + \text{ж}$, а на микроструктуре образцов охлажденных из расплава и содержащих более 65 мол.% SrLaCuS_3 присутствует третья фаза: SrS . После отжига образцов при 750 К кристаллы SrS исчезают.

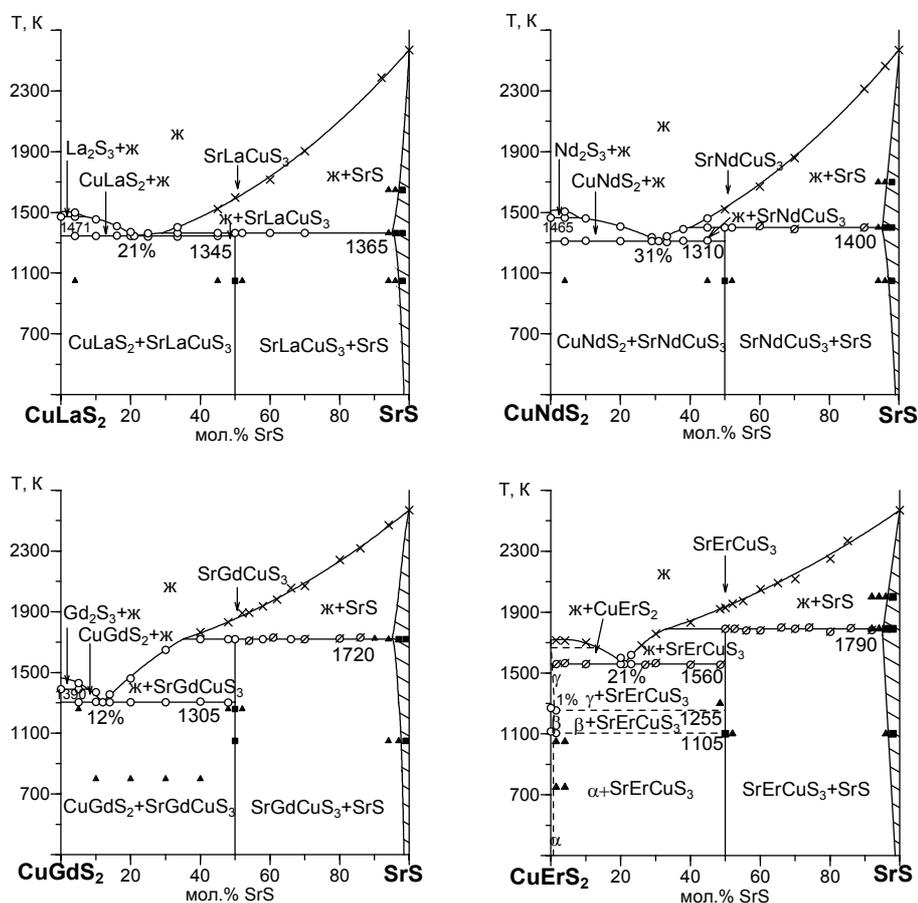


Рис. 3. Фазовые диаграммы систем $\text{CuLnS}_2 - \text{SrS}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}$).
Условные обозначения указаны на рис. 1

Фазовые равновесия в системе SrS – Cu₂S – Nd₂S₃

Фазовые равновесия в системе SrS – Cu₂S – Nd₂S₃ изучены по изотермическому сечению при 1050 К и по политермическим разрезам CuNdS₂ – SrS и Cu₂S – SrNdCuS₃.

Фазовая диаграмма системы CuNdS₂ – SrS. Ниже температуры перитектического плавления сульфида SrNdCuS₃ (1400 К) в системе в равновесии находятся сопряженные фазы CuNdS₂ и SrNdCuS₃, SrNdCuS₃ и SrS, рефлекс которых присутствует на дифрактограммах проб образцов системы. Между соединениями CuNdS₂ и SrNdCuS₃ образуется эвтектика с координатами 31.0 мол.% SrS, T=1310 К (рис. 3). Эвтектика характеризуется крупнозернистостью как в отожженных образцах, так и в охлажденных из расплава. На основе SrS образуется ограниченный твердый раствор, протяженность которого с повышением температуры до 1400 К достигает 5.0 мол. % CuLnS₂. Система CuNdS₂ – SrS является частично квазибинарным разрезом треугольника SrS – Cu₂S – Nd₂S₃.

Фазовая диаграмма системы Cu₂S – SrNdCuS₃ эвтектического типа с ограниченной растворимостью на основе Cu₂S. Ниже температуры перитектического плавления соединения SrNdCuS₃ в равновесии находятся фазы Cu₂S и SrNdCuS₃, образующие эвтектику на составе 8.0 мол.% SrNdCuS₃, T = 1055 К. На ДТА-кривых проб образцов системы Cu₂S – SrNdCuS₃ пики тепловых эффектов, соответствующих плавлению первичных кристаллов фаз Cu₂S и SrNdCuS₃, имеют размытый вид и плохо выражены. При охлаждении пробы фиксируются ярко выраженные пики кристаллизации первичных зёрен фаз. Температуры ликвидуса приняты как средние между температурами плавления при нагреве и температурами кристаллизации при охлаждении.

Фазовые равновесия в системе SrS – Cu₂S – Gd₂S₃

Фазовые равновесия в системе SrS – Cu₂S – Gd₂S₃ изучены по изотермическому сечению при 1050 К и по политермическим разрезам CuGdS₂ – SrS, Cu₂S – SrGdCuS₃ и SrGdCuS₃ – Gd₂S₃.

Фазовая диаграмма системы CuGdS₂ – SrS характеризуется образованием сложного сульфида SrGdCuS₃ при соотношении исходных компонентов 1 CuGdS₂ : 1 SrS (рис 3). На основе SrS образуется ограниченный твердый раствор, протяженность которого при температуре перитектического плавления соединения SrGdCuS₃ (1720 К) составляет 5.0 мол.% CuGdS₂. В области CuGdS₂ – SrGdCuS₃ в конденсированном состоянии в равновесии находятся соединения CuGdS₂ и SrGdCuS₃, образующие эвтектику, координаты которой установлены по данным МСА и ДТА: 12.0 мол.% SrS, T=1305 К. Отклонение от квазибинарности в разрезе CuGdS₂ – SrS происходит вблизи координаты CuGdS₂ при температурах выше 1390 К.

Фазовая диаграмма системы Cu₂S – SrGdCuS₃. Система Cu₂S – SrGdCuS₃ является частично квазибинарным разрезом треугольника SrS-Cu₂S-Gd₂S₃. Между соединениями SrGdCuS₃ и Cu₂S образуется эвтектика на составе 7.5 мол.% SrGdCuS₃, T=1085 К. Морфология эвтектики во всём интервале составов подобна. На основе Cu₂S имеется ограниченная растворимость. Линия ликвидус Cu₂S-эвтектика описана и аппроксимирована полиномом второй степени. Линия

ликвидус SrGdCuS_3 -эвтектика состоит из двух ветвей, одна из которых описана полиномом третьей степени, вторая – полиномом второй степени.

Фазовая диаграмма системы $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{SrGdCuS}_3$. Разрез $\text{Gd}_2\text{S}_3 - \text{SrGdCuS}_3$ является частично квазибинарным. Между фазами SrGdCuS_3 и Gd_2S_3 образуется эвтектика при температуре 1625 К и составе 40.0 мол.% Gd_2S_3 (рис. 5). На основе высокотемпературной γ - и низкотемпературной α -модификаций Gd_2S_3 образуются области твёрдого раствора, изученные методами МСА, РФА, ДТА и ДМА. Значительное понижение температуры полиморфного перехода $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$ (1475 К) до температуры эвтектоида (1250 К) подтверждает наличие значительной области твердого раствора на основе $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$, достигающей 17.0 мол.% SrGdCuS_3 при $T=1600$ К.

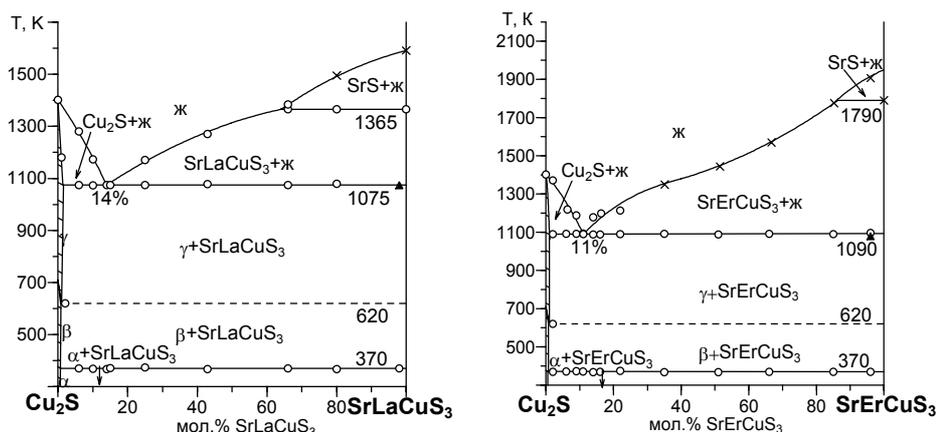


Рис.4. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SrLnCuS}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Er}$).
Условные обозначения указаны на рис. 1

Фазовые равновесия в системе $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Er}_2\text{S}_3$

Фазовые равновесия в системе $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Er}_2\text{S}_3$ изучены по изотермическому сечению при 1050 К и по политермическим разрезам $\text{CuErS}_2 - \text{SrS}$, $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SrErCuS}_3$, $\text{SrErCuS}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ и $\text{SrErCuS}_3 - \text{SrEr}_2\text{S}_4$.

Фазовая диаграмма системы $\text{CuErS}_2 - \text{SrS}$. Система $\text{CuErS}_2 - \text{SrS}$ является, наиболее вероятно, частично квазибинарным сечением системы $\text{SrS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Er}_2\text{S}_3$. При соотношении исходных веществ 1:1 в системе образуется соединение SrErCuS_3 , разлагающееся при 1790 К по перитектической реакции. Между соединениями CuErS_2 и SrErCuS_3 образуется эвтектика при 1560 К на составе 21.0 мол.% SrS (рис. 3). На основе сульфидов CuErS_2 и SrS образуются области гомогенности. Положение ветвей ликвидуса определено при ВПТА проб образцов системы. На линии ликвидус эвтектика - SrErCuS_3 имеется точка излома – точка пересечения линии ликвидус с горизонталью перитектического плавления соединения SrErCuS_3 .

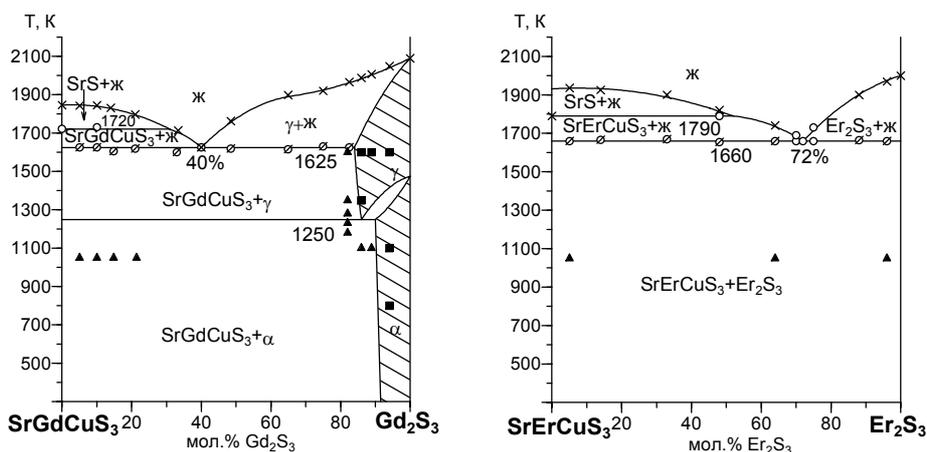


Рис. 5. Фазовые диаграммы систем $SrLnCuS_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = Gd, Er$).
Условные обозначения указаны на рис. 1

Фазовая диаграмма системы $Cu_2S - SrErCuS_3$. Система $Cu_2S - SrErCuS_3$ является частично квазибинарным разрезом треугольника $Cu_2S - Er_2S_3 - SrS$. Отклонение от квазибинарности имеется только вблизи координаты $SrErCuS_3$ выше температуры ее перитектического разложения. Между фазами Cu_2S и $SrErCuS_3$ образуется эвтектика при составе 11.0 мол.% $SrErCuS_3$, $T=1090$ К (рис. 4). На дифференциально-термических кривых проб всех образцов системы $Cu_2S - SrErCuS_3$ присутствует пик теплового эффекта, вызванного плавлением эвтектики.

Фазовая диаграмма системы $Er_2S_3 - SrErCuS_3$ эвтектического типа с координатами эвтектики: 72.0 мол.% Er_2S_3 , $T=1660$ К (рис. 5). Заметных областей гомогенности на основе соединений $SrErCuS_3$ и Er_2S_3 не обнаружено. Кристаллы SrS обнаружены только в охлажденном из расплава образце состава 5.0 мол.% Er_2S_3 . Это связано с тем, что перитектическая горизонталь плавления соединения $SrErCuS_3$ близка к эвтектической горизонтали и происходит быстрое вступление кристаллов SrS во взаимодействие с расплавом с образованием фазы $SrErCuS_3$. После отжига при 1050 К кристаллов SrS в образцах не обнаружено.

Фазовая диаграмма системы $SrErCuS_3 - SrEr_2S_4$ эвтектического типа с координатами эвтектики 35.0 мол.% $SrEr_2S_4$, $T=1700$ К. Система $SrErCuS_3 - SrEr_2S_4$ является частично квазибинарным разрезом треугольника $Cu_2S - Er_2S_3 - SrS$. На дифрактограммах проб отождествленных образцов системы присутствуют рефлексы только сопряженных фаз $SrErCuS_3$ и $SrEr_2S_4$.

Закономерности фазовых равновесий в системах $SrS - Cu_2S - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$).

В ряду систем $SrS - Cu_2S - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$) установлено проявление двух закономерностей: монотонности и периодичности, которые характерны для систем, образованных РЗЭ и их соединениями.

1. Все экспериментально изученные системы $SrS - Cu_2S - Ln_2S_3$ ($Ln = La, Nd, Gd, Er$) при давлении паров серы, обеспечивающим стехиометрию сульфидов, являются квазитройными сечениями тетраэдров $Sr-Cu-Ln-S$.

2. В системах $SrS - Cu_2S - Ln_2S_3$ для всего ряда РЗЭ образуются соединения $SrLnCuS_3$ ($Ln=La-Lu$), в которых реализуется статистически наиболее вероятное соотношение катионов металлов 1Sr:1Cu:1Ln. Соединения $SrLnCuS_3$ ($Ln = Pr, Nd$) имеют кристаллическую структуру ромбической сингонии пр. гр. $Pnma$ и

принадлежат к структурному типу $BaLaCuS_3$. Соединения $SrLnCuS_3$ ($Ln = Sm, Gd, Dy$) кристаллизуются в ромбической сингонии структурного типа Eu_2CuS_3 , пр.гр. *Pnma*. Структура соединений $SrLnCuS_3$ ($Ln = Er, Lu$) – ромбическая, структурный тип $KZrCuSe_3$, пр. гр. *Стст*. Значения параметров и объёмов э. я. изоструктурных соединений закономерно уменьшаются (рис.7, 8). Соединения плавятся перитектически по реакции $SrLnCuS_3 \leftrightarrow SrS + ж.$ В ряду РЗЭ температуры плавления сложных сульфидов $SrLnCuS_3$ возрастают монотонно на участках La – Nd и Sm – Lu, на участке Nd – Sm – скачкообразно (рис.6).

3. В ряду систем $SrS - Cu_2S - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$) выделено 2 типа триангуляции. В системах $SrS - Cu_2S - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Nd$) при 1050 К коноды соединяют сопряжённые фазы $SrLnCuS_3$ и SrS , $SrLnCuS_3$ и $CuLnS_2$, $SrLnCuS_3$ и Cu_2S , $CuLnS_2$ и $SrLn_2S_4$, а также фазы $CuLnS_2$ и составы из области твёрдых растворов $\gamma-Ln_2S_3-SrLn_2S_4$. В системах для РЗЭ Sm-Lu коноды расположены между соединением $SrLnCuS_3$ и сульфидами SrS , Cu_2S , Ln_2S_3 , Cu_3LnS_3 , $CuLnS_2$, $SrLn_2S_4$. Выделены подобные подчинённые треугольники.

4. Триангуляция систем $SrS - Cu_2S - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$) позволила выделить подобные разрезы $CuLnS_2 - SrS$, $Cu_2S - SrLnCuS_3$, $SrLnCuS_3 - Ln_2S_3$. Фазовые диаграммы систем качественно подобны. В системах $CuLnS_2 - SrS$ при соотношении исходных компонентов 1 $CuLnS_2$:1 SrS образуется сложный сульфид $SrLnCuS_3$. Фазовые диаграммы систем $SrLnCuS_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = Gd, Er$), $Cu_2S - SrLnCuS_3$ ($Ln = La, Nd, Gd, Er$) – эвтектического типа. Все изученные разрезы являются частично квазибинарными сечениями систем $SrS - Cu_2S - Ln_2S_3$.

Монотонность проявляется в уменьшении объёмов и параметров э.я., монотонном повышении температур плавления соединений $SrLnCuS_3$ на участках La – Nd и Sm – Lu. Периодичность проявляется в существовании двух типов триангуляции систем $SrS - Cu_2S - Ln_2S_3$, трёх типов структур, различных пространственных групп соединений $SrLnCuS_3$ ($Ln = La - Lu$), скачкообразном повышении температур плавления соединений $SrLnCuS_3$ на участке Nd – Sm.

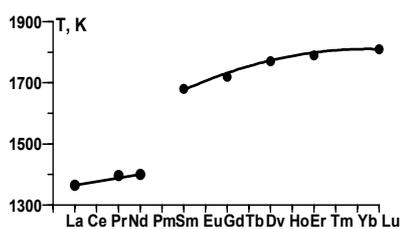


Рис. 6. Зависимость температуры перитектического плавления соединений $SrLnCuS_3$ в ряду РЗЭ

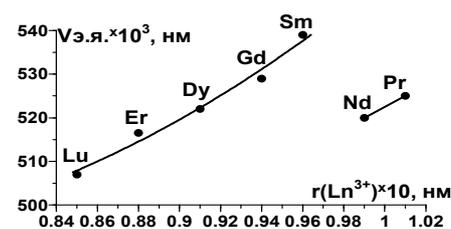


Рис. 7. Зависимость объёма э.я. соединений $SrLnCuS_3$ от ионного радиуса Ln^{3+}

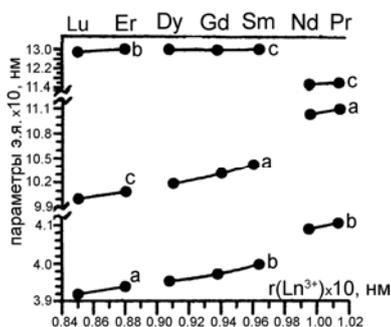


Рис. 8. Зависимость параметров э.я. соединений $SrLnCuS_3$ от ионного радиуса Ln^{3+}

Получение и структура соединений SrLnCuS_3

Получение литых образцов сложных сульфидов SrLnCuS_3 в гомогенном состоянии [гл. 2] позволило впервые получить экспериментальные дифрактометрические характеристики соединений SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$) (рис.9). Соединения исследовали методом РФА порошка на дифрактометре ДРОН 6 (Россия) и автодифрактометре STADI-P (STOE, Germany), оснащённом линейным координатным детектором с углом охвата 7° , в медном или кобальтовом $\text{K}\alpha 1$ излучении и интервале углов 2θ от 5° до 120° при шаге 0.02° . Поликристаллический кремний ($a=0.543075(5)$ нм) был использован в качестве внешнего стандарта. Для идентификации полученных фаз применяли «Порошковый дифракционный файл – JCPDS ICDD PDF2» (ICDD, USA, Release 2004). Уточнение кристаллической структуры соединений проводили с использованием рентгеновских данных по программе “GSAS”. Дифрактометрические и структурные характеристики соединений SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) представлены в картотеку PDF-4. Структура соединений SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) – ромбическая, структурный тип BaLaCuS_3 , пр. гр. $Pnma$. Соединения SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$) имеют кристаллическую структуру ромбической сингонии структурного типа Eu_2CuS_3 пр. гр. $Pnma$. Соединения SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}$) имеют ромбическую э. я., структурный тип KZrCuSe_3 , пр. гр. Cmcm . В ряду РЗЭ уменьшаются параметры и объёмы э. я. изоструктурных соединений. Качество дифрактограммы соединения SrLaCuS_3 не позволило идентифицировать структуру фазы (табл.).

Таблица

Кристаллохимические и физико-химические характеристики соединений SrLnCuS_3

Соединение	Сингония	СТ	Простр. анст. группа	Параметры э. я.			$V_{\text{э.я.}}$, нм ³	Тпл, К	H_c , МПа
				a, нм	b, нм	c, нм			
SrLaCuS_3	-	-	-	-	-	-	-	1365	2700
SrPrCuS_3	ромбич.	BaLaCuS_3	$Pnma$	1.1121	0.40945	1.1528	0.5249	1390	3300
SrNdCuS_3	ромбич.	BaLaCuS_3	$Pnma$	1.1083	0.40887	1.1477	0.5201	1400	3100
SrSmCuS_3	ромбич.	Eu_2CuS_3	$Pnma$	1.0442	0.39880	1.2954	0.5395	1680	2700
SrGdCuS_3	ромбич.	Eu_2CuS_3	$Pnma$	1.03282	0.39624	1.29364	0.5294	1720	2800
SrDyCuS_3	ромбич.	Eu_2CuS_3	$Pnma$	1.0200	0.39444	1.2966	0.5216	1770	2700
SrErCuS_3	ромбич.	KZrCuSe_3	Cmcm	0.3932	1.3005	1.0101	0.5165	1790	3200
SrLuCuS_3	ромбич.	KZrCuSe_3	Cmcm	0.39105	1.29419	1.00191	0.5071	1810	2800

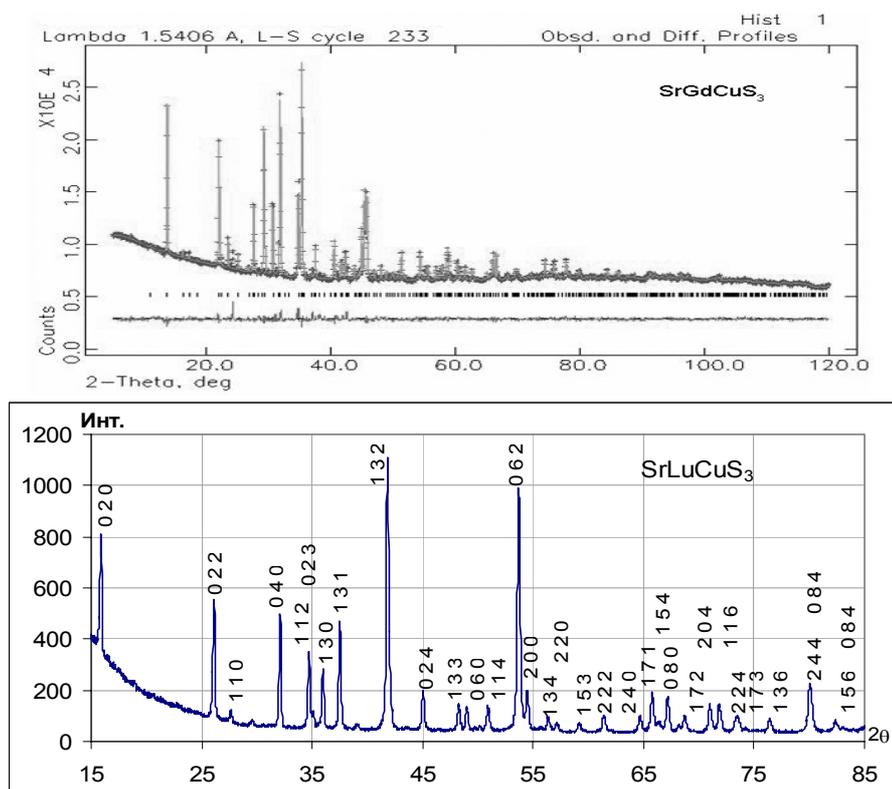


Рис. 9. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы соединения SrGdCuS_3 , экспериментальная дифрактограмма соединения SrLuCuS_3

Построены модели кристаллических структур соединений SrGdCuS_3 (I) и SrLuCuS_3 (II). Для обоих соединений характерно слоисто-блочное строение. Блоки образованы из тетраэдров CuS_4 и октаэдров LnS_6 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Lu}$), связанных между собой через общие ребра в двумерные блоки. В обоих соединениях тетраэдры, связанные через общие вершинные атомы S_2 , образуют бесконечные цепи: в (I) вдоль оси «b», а в (II) вдоль оси «a». Редкоземельные атомы, расположенные между цепями, имеют октаэдрическое окружение: $\text{Gd} - 2\text{S}_1 + 2\text{S}_2 + 2\text{S}_3$, а $\text{Lu} - 4\text{S}_1 + 2\text{S}_2$. (рис.10). Изменение радиуса редкоземельного иона ($\text{Gd} - 0.1078$ нм, $\text{Lu} - 0.1001$ нм) приводит к явлению кристаллохимического сжатия двумерного блока $[\text{LnCuS}_3]$. Это сжатие проявляется в изменении как расстояний Cu-S , так и расстояний между цепями. Следствием этого процесса является не только изменения параметров решетки, но и трансформация геометрии локального окружения атомов стронция (рис.11), расположенных в межблочном пространстве и образующих двумерные слои.

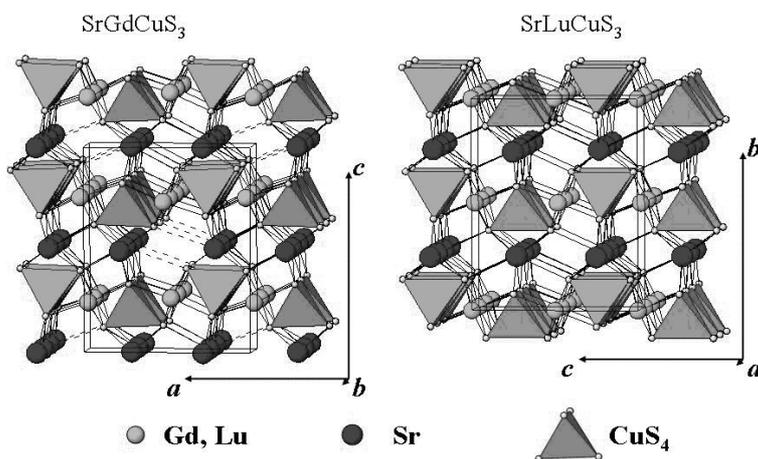


Рис.10. Кристаллические структуры соединений SrGdCuS_3 (вид вдоль оси b) и SrLuCuS_3 (вид вдоль оси a)

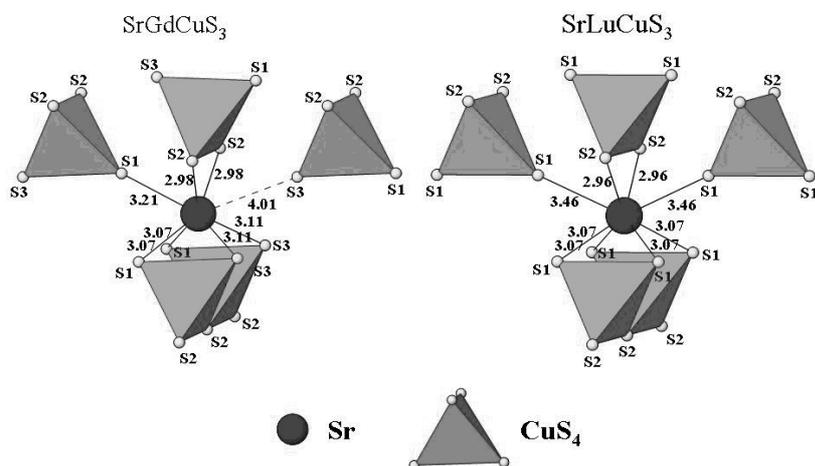


Рис.11. Координационная геометрия Sr в соединениях SrGdCuS_3 и SrLuCuS_3

В (I) координационным многогранником для атомов стронция является одношапочная тригональная призма (К.Ч.=6+1), в (II) - двухшапочная тригональная призма (К.Ч.=6+2). Конечным результатом этих изменений являются как смена структурного типа, так и соответствующей пр.гр.: (I)- Eu_2CuS_3 , Pnma , (II)- KCuZrSe_3 , Cmcm .

Соединения SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) имеют трёхразмерную структуру с каналами, вмещающими ионы стронция. Структура содержит тетраэдрические фрагменты CuS_4 и фрагменты LnS_7 , в которых атом Ln имеет одностороннюю координацию в виде треугольной призмы. Таким образом, в ряду соединений SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$) проявляется явление морфотропии, заключающееся в смене структурных типов ($\text{BaLaCuS}_3 \rightarrow \text{Eu}_2\text{CuS}_3 \rightarrow \text{KZrCuSe}_3$) при изменении радиуса катиона Ln^{3+} и, следовательно, формы кристаллов.

Разработка метода синтеза порошка соединения SrGdCuS_3

Разработан метод синтеза соединения SrGdCuS_3 в порошкообразном состоянии, заключающийся в совместном упаривании и дальнейшем разложении растворов нитратов меди, стронция и гадолиния, с последующим сульфидированием образовавшегося оксидного порошка. Детальный анализ дифрактограмм проб, отобранных на различных этапах обработки шихты, показал, что сульфидирование оксидного порошка протекает через ряд промежуточных стадий:

Исходная шихта¹–SrS+Gd₂O₂S+Cu₂S²–SrS+α-Gd₂S₃+Cu₂S³– SrGdCuS₃

Синтезированные гомогенные образцы растирали и таблетировали. Таблетированные образцы подвергали отжигу при 1300 К в течение 12 часов в атмосфере аргона с сероуглеродом (для подавления десульфидизации). Результаты химического и рентгенофазового анализов синтезированных образцов дают основание считать, что выбранный метод и режим синтеза обеспечивают получение гомогенных образцов соединения SrGdCuS₃ стехиометрического состава.

ВЫВОДЫ

1. Впервые систематически изучены фазовые равновесия в системах SrS-Cu₂S-Ln₂S₃ (Ln=La–Lu) по изотермическому сечению при 1050 К и по 12 политермическим сечениям. Определён тип структуры, параметры э. я., температуры и характер плавления впервые синтезированных соединений SrLnCuS₃ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Lu). Определены условия получения порошка соединения SrGdCuS₃.

2. Установлено влияние природы редкоземельного элемента на характер фазовых равновесий. В системах, образованных РЗЭ La-Nd при 1050 К в равновесии находятся соединения SrLnCuS₃ и фазы SrS, Cu₂S, CuLnS₂, SrLn₂S₄; фазы CuLnS₂ и составы из области твёрдых растворов γ-Ln₂S₃–SrLn₂S₄. В системах для РЗЭ Sm-Lu соединения SrLnCuS₃ равновесно сосуществуют с простыми сульфидами SrS, Cu₂S, Ln₂S₃ и сложными сульфидами из составляющих систем Cu₃LnS₃, CuLnS₂, SrLn₂S₄.

3. Положение конод в системах SrS – Cu₂S – Ln₂S₃ (Ln = La, Nd, Gd, Er) позволило выделить для всего ряда систем подобные разрезы SrS – CuLnS₂ и Cu₂S – SrLnCuS₃. Построены фазовые диаграммы разрезов.

В системах CuLnS₂ – SrS образуется сложный сульфид SrLnCuS₃. Между соединениями CuLnS₂ и SrLnCuS₃ образуется эвтектика. Заметных областей гомогенности на основе соединения SrLnCuS₃ не обнаружено. На основе SrS образуется ограниченный твердый раствор, протяженность которого с повышением температуры достигает 5.0 мол. % CuLnS₂.

Фазовые диаграммы систем Cu₂S – SrS, SrLnCuS₃ – Ln₂S₃ (Ln = Gd, Er), SrErCuS₃ – SrEr₂S₄, Cu₂S-SrLnCuS₃ (Ln = La, Nd, Gd, Er) – эвтектического типа. На основе Cu₂S в системах Cu₂S-SrLnCuS₃ образуется ограниченный твёрдый раствор, протяжённость которого при температурах эвтектик составляет 2 мол. % SrLnCuS₃.

Все изученные разрезы являются частично квазибинарными сечениями систем SrS – Cu₂S – Ln₂S₃.

4. Впервые синтезированные соединения SrLnCuS₃ (Ln = Pr, Nd) имеют кристаллическую структуру ромбической сингонии пр. гр. *Pnma* и принадлежат к структурному типу BaLaCuS₃. Соединения SrLnCuS₃ (Ln = Sm, Gd, Dy) кристаллизуются в ромбической сингонии структурного типа Eu₂CuS₃, пр.гр. *Pnma*. Структура соединений SrLnCuS₃ (Ln = Er, Lu) – ромбическая, структурный тип KZrCuSe₃, пр. гр. *Стст*. Симбатно с изменением r(Ln³⁺) уменьшаются параметры э. я. соединений. Все соединения SrLnCuS₃ плавятся по перитектической реакции SrLnCuS₃ ↔ SrS + ж. В ряду РЗЭ температуры

плавления сложных сульфидов SrLnCuS_3 возрастают монотонно на участках La – Nd и Sm – Lu, на участке Nd – Sm – скачкообразно.

5. Разработан способ получения соединения SrGdCuS_3 в порошке, заключающийся в сульфидировании шихты, полученной при термическом разложении совместно закристаллизованных растворов нитратов меди, стронция и гадолиния. Определены условия получения однородных литых и прессованных образцов соединений SrLnCuS_3 .

Основные результаты диссертации изложены в публикациях:

1. Андреев О.В., Сикерина Н.В., Соловьёва А.В. Фазовые диаграммы систем $\text{Cu}_2\text{S} - \text{A}^{\text{II}}\text{S}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) // Журн. неорг. химии. – 2005. – Т. 50. – № 10. – С. 1697-1701.

2. Андреев О.В., Соловьёва А.В., Сикерина Н.В., Коротков А.С. Фазовые равновесия в системах $\text{AS-Cu}_2\text{S-Gd}_2\text{S}_3$ ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba}$) // Вестник Тюменского государственного университета. – 2003 г. – № 2. – С. 248 – 253.

3. Сикерина Н.В., Орлов П.Ю., Соловьёва А.В., Митрошин О.Ю. Фазовые равновесия в системах $\text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr, Ba, Ln} = \text{La, Gd, Dy}$) // Материалы I Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «Фагран-2002» (Воронеж, 11-15 нояб. 2002 г.). – Воронеж, 2002. – С. 343.

4. Андреев О.В., Абдрахманов Э.С., Митрошин О.Ю., Сикерина Н.В. Закономерности фазовых равновесий в системах $\text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Ba, Ln} = \text{La} - \text{Lu, Y}$) // Материалы I Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «Фагран-2002» (Воронеж, 11-15 нояб. 2002 г.). – Воронеж, 2002. – С. 266.

5. Сикерина Н.В., Соловьёва А.В., Абдрахманов Э.С., Андреев О.В. Синтез фаз, фазовые равновесия в системах $\text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba; Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) // Труды Четвёртой международной конференции «БРМ-2003» (Донецк, 22-26 сент. 2003 г.). – Донецк, 2003. – С. 400-401.

6. Андреев О.В., Абдрахманов Э.С., Коротков А.С., Сикерина Н.В. Химия сложных сульфидов в системах с редкоземельными и щелочноземельными // Труды Четвёртой международной конференции «БРМ-2003» (Донецк, 22-26 сент. 2003 г.). – Донецк, 2003. – С. 397-399.

7. Сикерина Н.В., Андреев О.В. Фазовые равновесия в системе $\text{SrS-Cu}_2\text{S-Gd}_2\text{S}_3$ // Тез. докл. Всероссийской конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы-2004» (Екатеринбург, 25-27 окт. 2004 г.). – Екатеринбург, 2004. – С. 365.

8. Sikerina N.V., Toroshchin E.N., Andreev O.V. Laws of phase equilibriums in systems $\text{SrS-Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3$ and $\text{BaS-Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$) // Abstracts of Russian International conference on chemical thermodynamics (Moscow, 27 June-2 July 2005 г.). – Moscow, 2005. – V II. – С. 268.

9. Андреев О.В., Абдрахманов Э.С., Коротков А.С., Сикерина Н.В. Новые наукоёмкие материалы на основе сульфидов редкоземельных элементов // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Казань, 21-26 сент. 2003 г.). – Казань, 2003. – С. 37.

10. Сикерина Н.В., Павлинский А.А., Андреев О.В. Фазаобразование в системе $\text{SrS-Cu}_2\text{S-Nd}_2\text{S}_3$ // Труды Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» (Тюмень, 26-28 мая 2005 г.). – Тюмень, 2005. – С. 376-378.

11. Сикерина Н.В., Павлинский А.А., Ратникова Ю.В. Изотермическое сечение системы $\text{SrS-Cu}_2\text{S-Er}_2\text{S}_3$ при 800 К // Труды Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» (Тюмень, 26-28 мая 2005 г.). – Тюмень, 2005. – С. 379-380.

12. Андреев О.В., Сикерина Н.В., Разумкова И.А. Наукоёмкие материалы и технологии в неорганической химии // Вестник Тюменского государственного университета. – 2005 г. – №3. – С. 121-131.

13. Сикерина Н.В., Андреев О.В., Павлинский А.А. Проблемы поиска, создания и компьютерного прогноза новых неорганических соединений // Труды международной научной

конференции «Модернизация образования в условиях глобализации «Естественно-научное образование через науку и инновации»» (Тюмень, 14-15 сент. 2005 г). – Тюмень, 2005. – С. 95-98.

14. Сикерина Н.В., Андреев О.В., Павлинский А.А. Закономерности фазовых равновесий в системах $SrS - Cu_2S - Ln_2S_3$ ($Ln=La - Lu$) // Труды международной научной конференции «Модернизация образования в условиях глобализации «Естественно-научное образование через науку и инновации»» (Тюмень, 14-15 сент. 2005 г). – Тюмень, 2005. – С. 98-100.