

На правах рукописи

Разумкова Иллари́я Андреевна

**ТЕРМОДИНАМИКО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ
 $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) И $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ ($\text{A} = \text{Ti}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^+$),
СТРУКТУРЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗ**

02.00.04. - физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Тюмень – 2009

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» на кафедре неорганической и физической химии

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Андреев Олег Валерьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Бамбуров Виталий Григорьевич

кандидат химических наук, доцент
Полещук Ирина Николаевна

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. М. Горького», г. Екатеринбург

Защита состоится «25» декабря 2009 года в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета ДМ212.274.11 при ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, Тюмень, ул. Перекопская, 15^А, ауд. 410.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан «25» ноября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Ларина Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Простые и сложные сульфиды редкоземельных элементов (РЗЭ), проявляющие широкий диапазон свойств (оптические, термоэлектрические, тензометрические), содержат в себе богатейший резерв материалов. Способность 3d- элементов в сульфидах проявлять переменные степени окисления и находиться в различных спиновых состояниях играет важную роль при создании функциональных материалов с нелинейными магнитными и электрическими свойствами.

Актуальность изучения простых и сложных сульфидов в системах $Sc_2S_3 - A_xS_y$ и $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ определяют следующие факторы:

1. Существенное разнообразие свойств соединений 3d-элементов (металлы, полупроводники, изоляторы, сверхпроводники).

2. Близкие значения ионных радиусов Sc ($r_{Sc^{3+}} = 0.0745$ нм) и 3d- ($r_{V^{4+}} = 0.0720 - r_{Cu^{1+}} = 0.0910$ нм), скандия и 4f- элементов ($r_{Lu^{3+}} = 0.0848 - r_{La^{3+}} = 0.1071$ нм) позволяют прогнозировать наличие у сульфидов областей твердых растворов, при изменении состава которых наступает изменение свойств фаз, что предоставляет возможность целенаправленно управлять свойствами материалов.

3. Незнученность фазовых диаграмм систем $Sc_2S_3 - A_xS_y$ ($A = Ti^{4+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^+$) и $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = Tb, Yb$).

Термодинамико-топологический анализ систем $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$) и $Sc_2S_3 - A_xS_y$ ($A = Ti^{4+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^+$) имеет существенное значение в исследовании фазовых равновесий в ряду 3d- (4f-) элементов, так как он позволяет наиболее полно представить области существования и физико-химические свойства сложных соединений, является научной основой создания новых материалов.

Цель настоящего исследования состоит в построении фазовых диаграмм систем $Sc_2S_3 - A_xS_y$ (где $A = Ti^{4+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^+$) и $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = Tb, Yb$), их термодинамико-топологическом анализе, определении структур сложных сульфидов и свойств фаз.

Достижение поставленной цели предполагает решение следующих **задач**:

1. Определить закономерности синтеза исходных сульфидов 3d- (4f-) металлов и продолжительности отжигов, обеспечивающих достижение равновесного состояния. Получить в гомогенном состоянии образцы сложных сульфидов, составов из областей твердых растворов.

2. Экспериментально построить зависимость «состав – свойство», построить фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ и $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$. Осуществить термодинамико-топологический анализ изучаемых систем.

3. Установить физико-химические характеристики простых и сложных сульфидов в исследуемых системах. Получить рентгенометрические данные для новых соединений, установить их структуры.

Научная новизна исследования заключается в том, что **впервые**:

1. Проведен термодинамико-топологический анализ систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ и $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$, который позволяет оценить адекватность экспериментально построенных фазовых диаграмм систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ ($\text{A} = \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^+$) и $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Yb}$) и выявить корреляцию между закономерностями фазовых равновесий и электронным строением, характеристиками ионов 3d- и 4f- элементов.

2. В системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) и $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ (где $\text{A} = \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^+$) по уравнению Ван Лаара вычислены теплоты плавления простых и сложных сульфидов, рассчитаны избыточные свободные парциальные и интегральные энергии Гиббса. В ряду лантаноидов установлено понижение теплоты плавления сложного сульфида LnScS_3 ($\Delta H_{\text{пл}}\text{LaScS}_3 = 132 - \Delta H_{\text{пл}}\text{TbScS}_3 = 66$ кДж/моль) Теплоты плавления полуторных сульфидов лантаноидов ($\Delta H_{\text{пл}}\text{Ln}_2\text{S}_3$) находятся в интервале 40 – 60 кДж/моль. В системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ термодинамически спрогнозирована вероятность фазообразования в конденсированном состоянии, которая подтверждается экспериментально. Отрицательному отклонению от идеальности соответствует образование соединения MnSc_2S_4 , разлагающегося по твердофазной реакции при 1090 К.

3. Близость ионных радиусов скандия и 3d-элементов ($\Delta r_{Cr^{3+}} = 6\% - \Delta r_{Cu^{1+}} = 25\%$) приводит к образованию в системах областей твердых растворов на основе A_xS_y от 1 до 7 мол. % Sc_2S_3 , 1100 К, а также к образованию сложных сульфидов с высоко симметричной структурой: кубическая сингония $MnSc_2S_4$, $CuSc_3S_5$; гексагональная – $CuScS_2$. В системах $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ установлены границы типов фазовых диаграмм (La – Tb; Dy – Er; Tm; Yb – Lu), положение которых коррелируют с электронным строением лантаноидов, проявлением тетрадного эффекта, с соотношением ионных радиусов скандия и лантаноидов. Протяженность твердых растворов на основе Sc_2S_3 (3 мол.% Nd_2S_3 – 42 мол.% Lu_2S_3 , 1670 К) согласуется с катионно вакантной (1/3 позиций) структурой фазы.

4. Получено соединение состава $CuSc_3S_5$, кристаллизующееся в кубической сингонии, пр.гр. $Fd3m$, принадлежащее к структурному типу деформированной шпинели ($a = 1.0481$ нм), инконгруэнтно плавится при 1680 К.

Практическая ценность работы состоит в том, что результаты термодинамико-топологического анализа систем $Sc_2S_3 - A_xS_y$ и $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$, твердых растворов на основе простых и сложных сульфидов 3d- и 4f-элементов помогут определить условия получения гомогенных образцов и составов из областей твердых растворов, а также образцов заданных составов. Впервые построенные фазовые диаграммы систем являются справочными данными фундаментального характера. Полученные результаты представляют новые знания и вошли в монографию (список литературы 7).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты термодинамико-топологического анализа впервые построенных фазовых диаграмм систем $Sc_2S_3 - A_xS_y$ (где $A = Ti^{4+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^+$) и $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$). Установленная согласованность в закономерностях, полученных эмпирическими и термодинамическими способами познания. Результаты термодинамического анализа фазовых

диаграмм систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ и $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$. Вычисленные теплоты плавления простых и сложных сульфидов.

2. Изменение параметров э.я. и свойства фаз в области твердых растворов на основе исходных Sc_2S_3 ; Ln_2S_3 ; Cr_2S_3 ; MnS и сложных сульфидов $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$; CuScS_2 ; CuSc_3S_5 ; LnScS_3 .

3. Рентгенометрические характеристики и тип структуры соединения CuSc_3S_5 .

Достоверность результатов. Использованы простые сульфиды, аттестованные на химический состав и фазовую однородность. Определены продолжительности отжигов, обеспечивающие достижение равновесного состояния. Фазовые диаграммы систем построены при условии согласованности данных комплекса независимых методов исследования. Использовано метрологически аттестованное оборудование, или градуированное по стандартным образцам.

Апробация результатов исследования. Основные результаты диссертационного исследования изложены в докладах и сообщениях на научных форумах разного уровня: а) Всероссийские конференции: «Химия твердого тела и Функциональные материалы-2004» Екатеринбург, «Менделеевские чтения» Тюмень, 2005; «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» Екатеринбург, 2006; «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, 2007; на VIII открытой окружной конференции молодых ученых «Наука и инновации XXI века», Сургут, 2007; «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2008», Екатеринбург, 2008; б) Международные конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006» Москва, 2006, «Ломоносов 2007», Москва, 2007; «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» Кисловодск, 2006 и 2007; XVI Международная конференция химической термодинамики в России (RCCT 2007), Суздаль, 2007; «Наукоемкие химические технологии - 2008», Волгоград, 2008; в) Всероссийские научные чтения с международным участием, Улан-Удэ, 2007;

«Химия под знаком «Сигма»», Омск, 2008; г) VI семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» Екатеринбург, 2006.

По теме диссертации опубликовано 20 работ (13 п.л.), в том числе монография «Фазообразование в системах сульфидов ns- (Sr, Ba), 3d- (Sc, Cu) и 4f- (La – Lu)- элементов в мезо- и наносостояниях», 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, списка литературы. Работа изложена на 175 страницах, включает 65 рисунков и 34 таблицы. Список использованной литературы насчитывает 180 наименований.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП ГП П646 и Гранта ТюмГУ для молодых ученых и аспирантов 2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертации, раскрывается научная новизна, отмечается теоретико-практическая значимость работы, формулируются цель и задачи, излагаются основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Историография проблемы изучения фазовых превращений, структуры и свойств образующихся фаз в системах. В данной главе обобщены литературные данные по фазовым равновесиям в системах $Sc_2S_3 - A_xS_y$ ($A = 3d$ -элементы), $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$ ($Ln = La - Lu$), по структуре и свойствам образующихся в системах соединений, рассмотрены физико-химические характеристики сульфидов 3d- элементов и РЗЭ.

Глава 2. Методологическая база: аппаратура и методы.

Данная глава посвящена описанию методики получения исходных сульфидов и физико-химическому анализу исследуемых систем. Полупорные сульфиды 4f-элементов и скандия синтезированы по стандартным методикам из оксидов марок “Г”, “Д” в потоке сульфидирующих газов CS_2 и H_2S при температуре 1270 – 1370 К в течение 20 – 25 ч. Сульфиды металлов получены методом прямого синтеза, ампульным способом из элементов S «ос.ч. 16 - 5»

и Ti «ос.ч. 11 - 4» (Fe карбонильное ос.ч., Ni «ос.ч. 11 - 4», Cu «ос.ч. 11 - 4» и Zn «ос.ч. 11 - 4») [1] получены сульфиды при температурах 915 К – TiS₂; 1470 К – FeS; 1050 К – NiS; 1430 К – Cu₂S; 770 К - ZnS. Сульфиды хрома и марганца получены в потоке сульфидирующих агентов из хлорида и ацетата марки “ч” при температурах 800 К и 900 К.

Литые образцы в системах, в которых исходные сульфиды 3d-элементов при термообработке изменяют состав в сторону нестехиометрического, сплавлялись в графитовых тиглях, помещенных в кварцевую ампулу, откакумированных и запаянных, что позволило избежать потери серы и смещения образца из разреза A_xS_y – Sc₂S₃ в тройную систему Me – Sc – S. В остальных случаях образцы получены сплавлением в графитовых тиглях, помещенных в кварцевый реактор, в инертной атмосфере. Необходимые температуры достигались воздействием токов высокой частоты на материал контейнера – графит. Полученные образцы отжигались при различных температурах: низкотемпературный отжиг (770–1070К) проводился в течение 500 – 1000 часов, высокотемпературный отжиг (1670–1770) – 0.5–1 час.

Методы физико-химического анализа (ФХА)

Рентгенофазовый анализ (РФА) применялся для определения фазового состава образцов, идентификации фаз, определения кристаллохимических параметров элементарной ячейки. Порошкообразные пробы веществ изучены при комнатных условиях на дифрактометре «ДРОН-6» в Co K_α-излучение, Ni – фильтр; и «ДРОН-7» Co K_α – излучении, Fe - фильтр. Параметры элементарных ячеек (э.я.) фаз со структурами типа Th₃P₄, NaCl определены из рефлексов в области углов $\theta = 50 - 80^{\circ}$ с точностью ± 0.0001 нм. Для большинства исходных и сложных сульфидов, имеющих низкую симметрию, параметры э.я. определяли с точностью $\pm 0.001 - 0.003$ нм. При идентификации фаз и расчете параметров элементарных ячеек фаз использованы программные комплексы рентгенофазового анализа Powder 2.0 и PDWin 4.0. Микроструктурный (МСА) и дюротрический (ДМА) анализы применены для определения фазового состава образцов, размера и формы

зёрен, установления метрических характеристик фазовых диаграмм, определения изменений характеристик кристаллов фаз при варьировании состава образцов. Исследование проведено на полированных и протравленных шлифах на микроскопе МЕТАМ РВ – 22, микротвёрдомере ПМТ - 3М. Измерение микротвёрдости осуществлено по стандартной методике. Ошибка измерений составляет до 5 - 7 % от измеряемой величины. Дифференциально-термический (ДТА), визуально-политермический (ВПТА) и термогравиметрический анализы использованы для установления положений линий солидус и ликвидус, определения температуры и состава эвтектик, фазовых превращений в твердом состоянии (ДТА). Все расчёты выполнены с помощью созданного комплекса компьютерных программ «Thermogram Analyser». Ошибка в методах ДТА составляет 2-5 К, в ВПТА до 0,5 % от значения температуры, в термогравиметрии – 5 К.

Термодинамико-топологический анализ экспериментально построенных фазовых диаграмм систем нацелен на вычисление теплот плавления простых и сложных сульфидов, оценку отклонений реальных систем от идеальных, на прогноз образования фаз в конденсированном состоянии. Системы разбивались на подсистемы эвтектического типа. Составы жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии, определялись по положению конод в нисходящих к эвтектике ветвях линий ликвидуса и солидуса. Для минимизации погрешности математической аппроксимации, преимущественно, использовались экспериментальные данные по температурам ликвидуса и солидуса. По уравнению Ван Лаара (1) из коэффициентов регрессии его линеаризованной формы (1а) определяется $\Delta H_{пл}$ исходных и образующихся в системах фаз.

$$\ln \frac{x^L}{x^S} = \frac{\Delta H_{пл}}{R} \left(\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T} \right) \quad (1) \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_{пл}} + \frac{R}{\Delta H_{пл}} \left(\ln \frac{x^S}{x^L} \right) \quad (1a).$$

Исходя из оценок теплот плавления, рассчитываются избыточные свободные парциальные (3) и интегральные (4) энергии Гиббса, энергии взаимобмена (в эвтектиках) (5).

$$\bar{G}^E = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}}(T - T_{пл}) + RT \ln \frac{x^S}{x^L} \quad (2) \quad G^E = \sum_i x_i \bar{G}_i^E \quad (3) \quad A_G = \frac{G^E}{x_1 x_2} \quad (4).$$

$T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$ – температура и теплота плавления соединения; X^L и X^S составы жидкой и твёрдой фаз при температуре T [2].

Глава 3. Закономерности фазовых равновесий в системах $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$, термодинамические характеристики и свойства фаз

В данной главе исследуются фазовые равновесия в системах $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$, характер образования твердых растворов и закономерности положений термодинамики.

В работах с участием автора [3] впервые экспериментально изучены фазовые диаграммы систем $Sc_2S_3 - Ln_2S_3$, в которых выделены 4 группы по количеству образующихся фаз и характеру их плавления. Для установления смены графического образа фазовых диаграмм в ряду систем и построения выбраны фазовые диаграммы систем с участием РЗЭ Tb и Yb.

Фазовая диаграмма системы $Sc_2S_3 - Tb_2S_3$ по физико-химической классификации относится к диаграммам дистектического типа. В системе образуется сложный сульфид $TbScS_3$, плавящийся без разложения (табл. 1). На основе исходных фаз и фазы $TbScS_3$ зафиксировано образование ограниченных областей растворимости (рис. 1). В системе $Sc_2S_3 - Tb_2S_3$ фаза $TbScS_3$ образует с исходными сульфидами эвтектики (рис. 1).

Фазовая диаграмма системы $Sc_2S_3 - Yb_2S_3$ относится к диаграммам эвтектического типа с образованием обширных областей гомогенности. Различие ионных радиусов $rSc^{3+} = 0.0730$ и $rYb^{3+} = 0.0858$ нм составляет 15% и определяет образование в системе протяжённых областей твёрдых растворов (рис. 1). Координаты эвтектики приняты равными 64 мол.% Yb_2S_3 , 1740 К. В системах не обнаружены сложные сульфиды составов $LnScS_3$ и Ln_3ScS_6 : на дифрактограммах и микроструктуре проб образцов составов 50 и 75 мол. % присутствуют только фазы Sc_2S_3 и Yb_2S_3 .

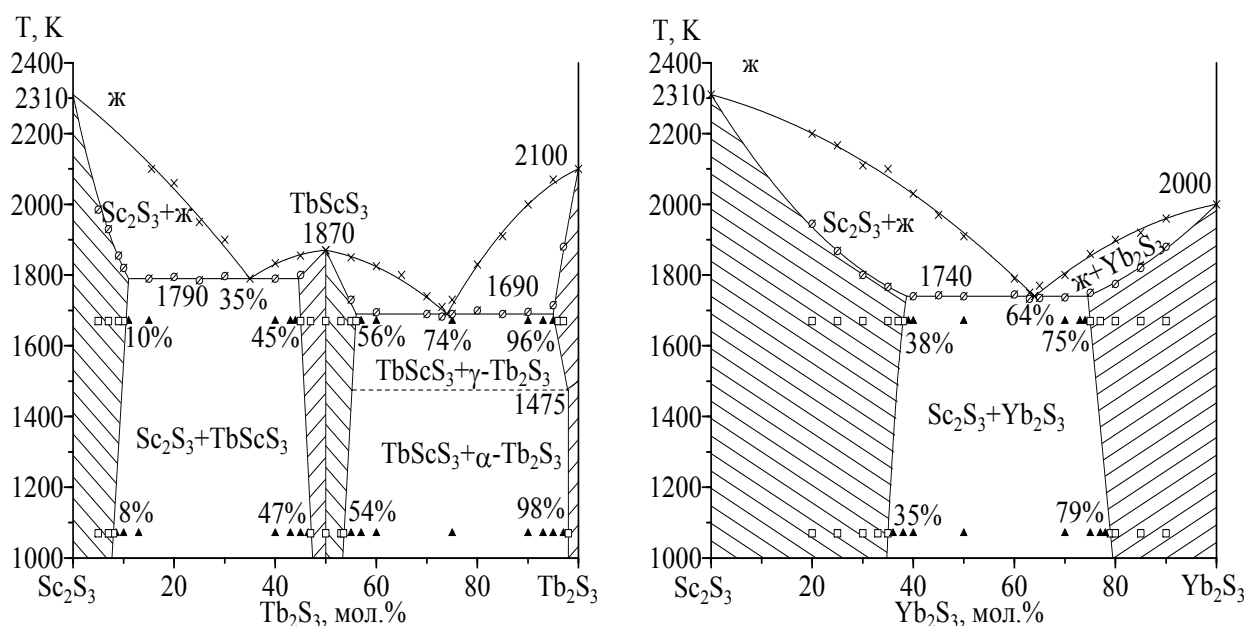


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Yb}$).

Условные обозначения:

Результаты ВПТА: 1. – начало плавления пробы; 2. – полный расплав пробы.
Состояние образцов по данным МСА и РФА: 3. – однофазный; 4. – двухфазный

Физико-химическая природа твердых растворов в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$

Каждый третий катионный узел в кристаллической структуре Sc_2S_3 вакантен, что приводит к образованию областей твердых растворов в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), протяженность которых возрастает при сближении между ионными радиусами $r_{\text{Ln}^{3+}}$ и $r_{\text{Sc}^{3+}}$.

При сопоставлении изменения параметров э.я. для изоформульных составов в области твердого раствора установлено резкое изменение параметров с участием лантаноидов от Gd до Er, что связано с внедрением Ln^{3+} в кристаллическую решетку Sc_2S_3 и согласуется с уменьшением пикнометрической плотности в сочетании с определениями объема элементарной ячейки в интервале составов гомогенности. Изменение микротвердости для состава 5 мол. % Ln_2S_3 подчиняется указанной закономерности, что связано с деформацией э.я. в результате внедрения иона большего радиуса в кристаллическую ячейку.

В системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$) разница в ионных радиусах, замещающих друг друга ионов, не должна превышать 15% (для $\Delta r(\text{Er}^{+3}) = 15\%$, для $\Delta r(\text{Tm}^{+3}) = 14\%$, для $\Delta r(\text{Yb}^{+3}) = 13\%$, для $\Delta r(\text{Lu}^{+3}) = 12\%$), что способствует формированию обширных областей гомогенности образованных по механизму замещения.

Изменение параметров э.я. для изоформульных составов из области твердого раствора уменьшается. Различие в радиусах $r\text{Sc}^{3+}$ и $r\text{Ln}^{3+}$, изменение параметра э.я. от Sc_2S_3 до состава 5 мол. % Ln_2S_3 и микротвердости равны: $r\text{Gd}^{+3} = 0,0938$ нм, $\Delta r = 21\%$, $\Delta a = 1,049$ нм, $\Delta H = 4300$ МПа; $r\text{Tb}^{+3} = 0,0923$ нм, $\Delta r = 19\%$, $\Delta a = 1,047$ нм, $\Delta H = 4400$ МПа; $r\text{Dy}^{+3} = 0,0908$ нм, $\Delta r = 18\%$, $\Delta a = 1,046$ нм, $\Delta H = 4500$ МПа; $r\text{Er}^{+3} = 0,0881$ нм, $\Delta r = 15\%$, $\Delta a = 1,045$ нм, $\Delta H = 4550$ МПа; $r\text{Tm}^{+3} = 0,0869$ нм, $\Delta r = 14\%$, $\Delta a = 1,044$ нм, $\Delta H = 4680$ МПа; $r\text{Yb}^{+3} = 0,0858$ нм, $\Delta r = 13\%$, $\Delta a = 1,043$ нм, $\Delta H = 4710$ МПа; $r\text{Lu}^{+3} = 0,0848$ нм, $\Delta r = 12\%$, $\Delta a = 1,042$ нм, $\Delta H = 4740$ МПа. Закономерное увеличение параметров э.я. в области твердого раствора, подчиняющееся закону Вегарда, коррелирует с монотонным уменьшением микротвердости.

Термодинамический анализ фазовых диаграмм систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$

В экспериментально построенных системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Tb}, \text{Lu}$) проведен термодинамический анализ фазовых превращений. Теплоты плавления Sc_2S_3 , вычисленные из различных подсистем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LnScS}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$), имеют удовлетворительную сходимость и составляют: $\Delta H_{\text{пл}} = 65$ кДж/моль ($\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LaScS}_3$); $\Delta H_{\text{пл}} = 66$ кДж/моль ($\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NdScS}_3$); $\Delta H_{\text{пл}} = 66$ кДж/моль ($\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{GdScS}_3$); $\Delta H_{\text{пл}} = 63$ кДж/моль ($\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{TbScS}_3$).

Качественная зависимость вычисленных теплот плавления соединений LnScS_3 из подсистем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{LnScS}_3$ и $\text{LnScS}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$) коррелирует с результатами физико-химического анализа (табл. 1). Общий характер изменения $\Delta H_{\text{пл}}(\text{LnScS}_3)$ в ряду $\text{La} - \text{Tb}$ позволяет прогнозировать отсутствие фазы LnScS_3 для лантаноидов конца ряда, что подтверждается уже для $\text{Ln} = \text{Tm}$. Аномально высокие значения

теплот плавления соединения LnScS_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$) связаны с тем, что данные соединения плавятся инконгруэнтно, а для термодинамических расчетов были условно приняты за конгруэнтно плавящиеся фазы.

Таблица 1

Оценка теплот плавления LnScS_3 , Ln_3ScS_6 и Ln_2S_3

LnScS_3 , Ln_3ScS_6	$\Delta H_{\text{пл}} (\text{LnScS}_3)$ и $\Delta H_{\text{пл}} (\text{Ln}_3\text{ScS}_6)$, кДж/моль	Ln_2S_3	$\Delta H_{\text{пл}} (\text{Ln}_2\text{S}_3)$, кДж/моль
LaScS_3	132	La_2S_3	49
NdScS_3	99	Nd_2S_3	60
GdScS_3	91	Gd_2S_3	59
TbScS_3	66	Tb_2S_3	57
(DyScS_3)	160	Dy_2S_3	114*
(ErScS_3)	271	Er_2S_3	127*
Dy_3ScS_6	108	Tm_2S_3	106*
Er_3ScS_6	201	Yb_2S_3	37
Tm_3ScS_6	121	Lu_2S_3	38

* низкая достоверность в виду малого числа экспериментальных точек

Вычисленные теплоты плавления полуторных сульфидов лантаноидов начала ряда, учитывая ориентировочную погрешность до 50 %, хорошо согласуются с данными теплот плавления, вычисленными для систем $\text{A}^{\text{II}}\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$) [4] (табл. 1).

Термодинамическая оценка поведения компонентов в расплаве проведена на основе данных термического анализа в приближении регулярных растворов (Гильдебранд) по уравнению Ван Лаара (2).

Отрицательное отклонения от идеальности в системах позволяет прогнозировать образование промежуточных фаз в подсистемах $\text{LnScS}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ для последующих фаз Ln. Предпочтительный состав таких фаз становится понятным из анализа хода изменения $\bar{G}^E (\text{Ln}_2\text{S}_3)$. Для всех

систем максимальное отрицательное отклонение приходится на состав 75 мол. % Ln_2S_3 . Данный факт позволяет сделать предположение: если для последующих Ln ожидается образование промежуточных фаз, то наиболее вероятным будет состав Ln_3ScS_6 . Соединение подобного состава уже образуется в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Dy}_2\text{S}_3$.

В системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Yb, Lu) положительное отклонение расплава от идеальности в районе 20 – 50 мол. % Ln_2S_3 , при любых условиях, свидетельствует о невозможности образования наиболее характерной фазы LnScS_3 .

Закономерности фазовых равновесий в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$

По количеству образующихся сложных сульфидов фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ следует разбить на четыре группы: La ($4f^05d^16s^2$) – Gd ($4f^75d^16s^1$); Tb ($4f^95d^06s^2$) – Er ($4f^{12}5d^06s^2$); Tm ($4f^{13}5d^06s^2$) – Yb ($4f^{14}5d^06s^2$) и Lu ($4f^{14}5d^16s^2$). Выделение типов фазовых диаграмм подтверждает проявление внутренней периодичности в ряду РЗЭ и их соединений и коррелирует с тетрадным эффектом.

Системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Ln = La – Tb) выделены в первую группу. Фазовые диаграммы систем по принятой в физико-химическом анализе классификации относятся к диаграммам дистектического типа. В системах образуются сложные сульфиды LnScS_3 , плавящиеся без разложения. На основе исходных фаз и фазы LnScS_3 зафиксировано образование ограниченных областей растворимости.

Во вторую группу включены системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ (Ln = Dy – Er). В данных системах образуются два соединения составов LnScS_3 и Ln_3ScS_6 , твердые растворы на основе фаз Ln_2S_3 и LnScS_3 .

К третьей группе отнесена система $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tm}_2\text{S}_3$, характеризующаяся наличием одной фазы Tm_3ScS_6 , кристаллизующаяся в моноклинной сингонии и плавящаяся конгруэнтно.

Четвертой группе принадлежат системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$) эвтектического типа с обширными областями твердых растворов на основе исходных фаз.

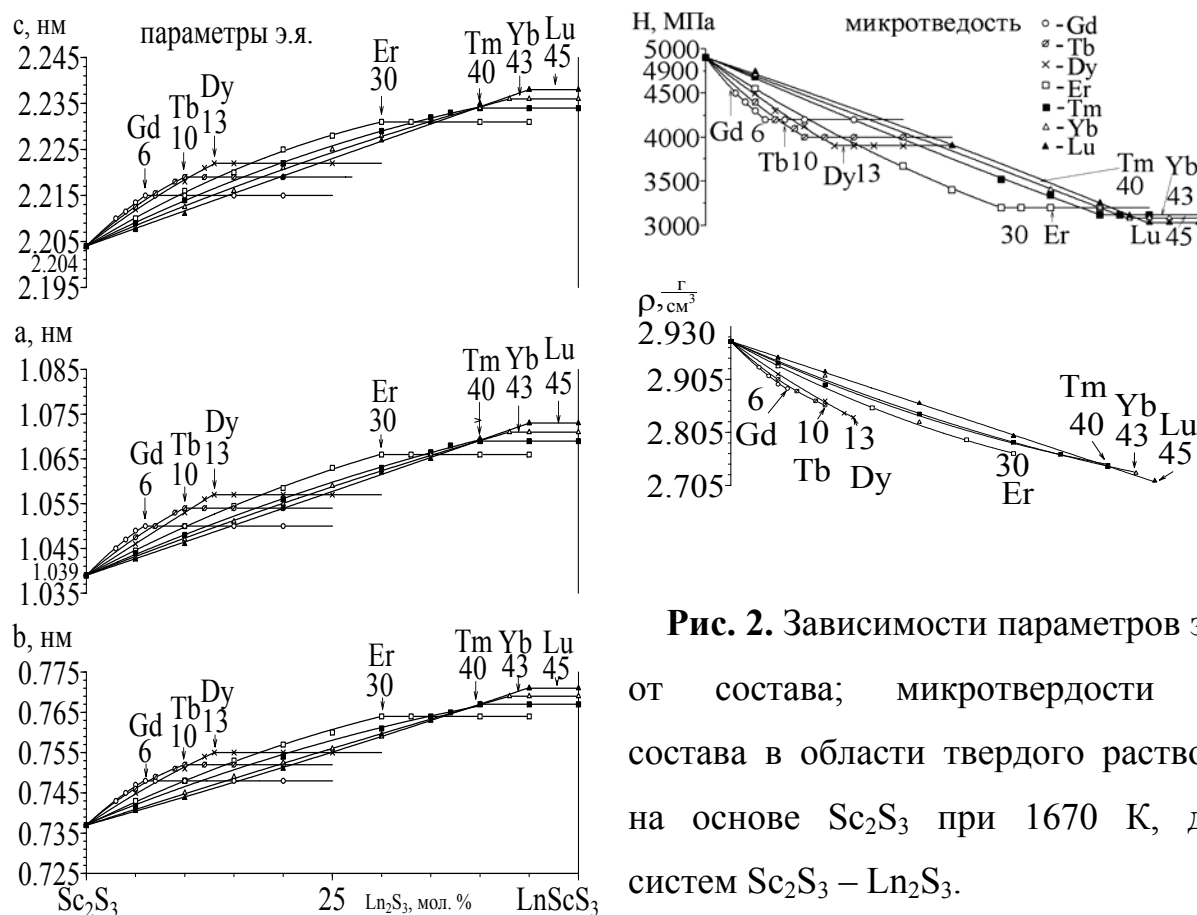


Рис. 2. Зависимости параметров э.я. от состава; микротвердости от состава в области твердого раствора на основе Sc_2S_3 при 1670 К, для систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$.

Соединения LnScS_3 могут быть отнесены к типу тиосолей, образованному кислотным сульфидом Sc_2S_3 и менее кислотными сульфидами Ln_2S_3 . Соединение образуется для статистически наиболее вероятного соотношения компонентов. С увеличением порядкового номера РЗЭ уменьшается ионный радиус лантаноидов Ln^{3+} , что приводит к закономерному уменьшению параметров элементарной ячейки соединений LnScS_3 . Конгруэнтный характер плавления $\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$ изменяется на инконгруэнтный $\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Er}$. Соотношение кислотно-основных свойств у простых сульфидов установлено из сравнения электроотрицательности скандия и лантаноидов, степени окисления элементов в сульфидах, соотношения ионных радиусов. Пошаговое сближение кислотно-основных свойств сульфидов Ln_2S_3 и Sc_2S_3 определяет уменьшение различий и устойчивости соединений LnScS_3 ($\text{Ln} =$

La – Er), что полностью согласуется с понижением температур плавления соединений, вычисленных теплот плавления, и изменением конгруэнтного характера плавления на инконгруэнтный.

Структурным аналогом соединения Ln_3ScS_6 определена моноклинная структура фазы $\delta\text{-Tm}_2\text{S}_3$. В ряду сульфидов Ln_2S_3 в δ -модификации кристаллизуются сульфиды для РЗЭ $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$. δ -модификация обнаружена также для Dy_2S_3 . Сближение в ряду РЗЭ ионных радиусов $r\text{Sc}^{3+}$ и $r\text{Ln}^{3+}$ определяет возможность изоморфного замещения в структуре $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ 1/3 катионов лантаноидов на скандий. Замена части катионов РЗЭ на скандий расширяет интервалы устойчивости структуры Ln_3ScS_6 в ряду РЗЭ: $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), а Ln_3ScS_6 ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Tm}$). Соединение так же относится к типу тиосолей. В ряду соединений термическая стабильность соединений достаточно постоянна и особые тенденции не прослеживаются.

В системах образуются заметные области твердых растворов, протяженность которых зависит от структуры простых и сложных сульфидов и соотношения ионных радиусов $r\text{Sc}^{3+}$ и $r\text{Ln}^{3+}$. Образование заметных твердых растворов на основе соединений с моноклинной структурой Ln_3ScS_6 и $\delta\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}$) не зафиксировано. Структуры относятся к катионноупорядоченным, и явление изоморфизма для них маловероятно. Протяженность твердых растворов на основе соединений LnScS_3 , Sc_2S_3 и $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$ имеет ромбическую структуру. При изменении $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ на кубическую структуру протяженность увеличивается прямо пропорционально сближению ионных радиусов $r\text{Sc}^{3+}$ и $r\text{Ln}^{3+}$.

В ряду систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ установлено проявление двух закономерностей, характерных для РЗЭ и их соединений. Внутренняя периодичность проявляется в выделении типов фазовых диаграмм. Смена типов фазовых диаграмм коррелирует с периодичностью заполнения 4f электронной оболочки. Монотонно изменяются параметры э.я. сульфидов, протяженности твердых растворов на их основе, температуры плавления соединений LnScS_3 .

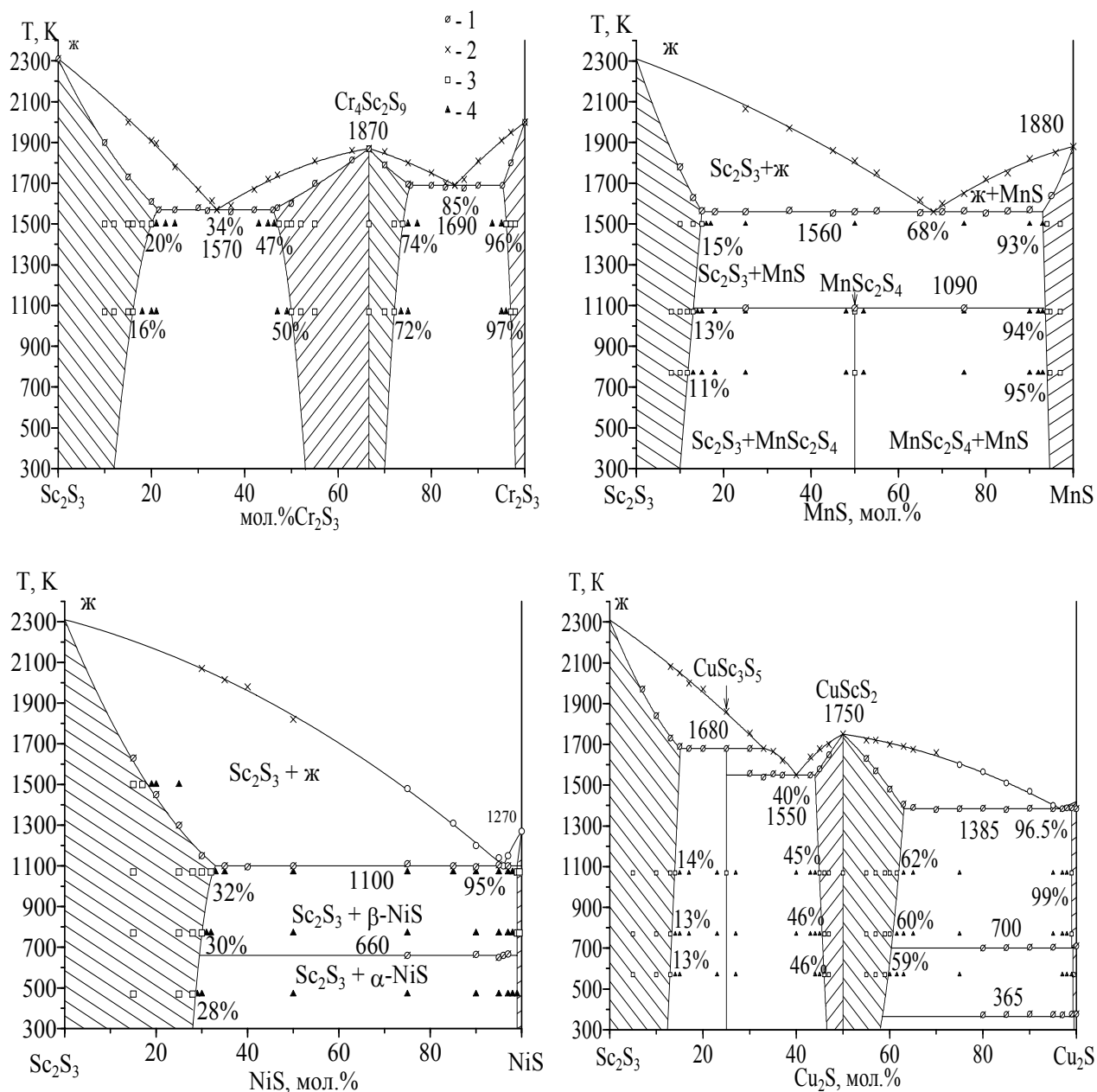


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ ($\text{A} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$)

Условные обозначения:

Результаты ВПТА: 1. – начало плавления пробы; 2. – полный расплав пробы.
 Состояние образцов по данным МСА и РФА: 3. – однофазный; 4. – двухфазный

Глава 4. Химия взаимодействия Sc_2S_3 с сульфидами 3d-элементов

В задачи данной главы входит описание фазовых диаграмм систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$, термодинамическая оценка характера взаимодействия в расплаве, а также электрофизическая аттестация свойств у сложных сульфидов.

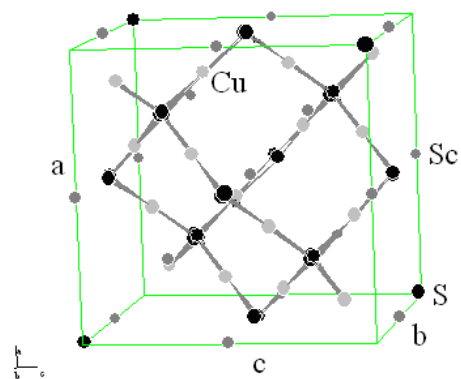
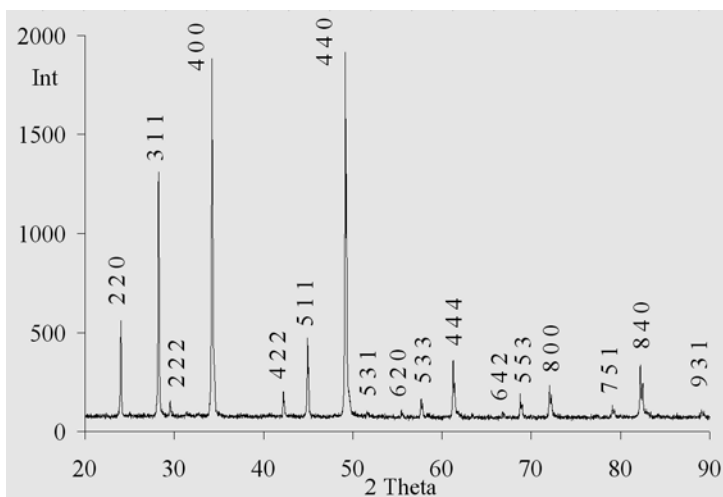
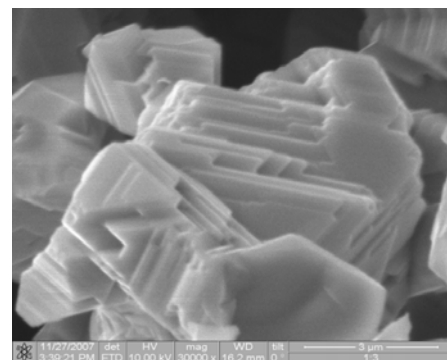


Рис. 3. Дифрактограмма, кристаллическая структура и топография поверхности соединения CuSc_3S_5 , полученного охлаждением из расплава и отожженного при температуре 1070 К с увеличением в 12000 раз.



Фазовые равновесия в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ ($\text{A} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)

Фазовые равновесия в системе $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{TiS}_2$ изучены при температуре 1170 К и характеризуются отсутствием промежуточного фазообразования. При данной температуре зафиксированы незначительные области растворимости в исходных соединениях (12 мол. % TiS_2 в Sc_2S_3 и 7 мол.% Sc_2S_3 в TiS_2).

Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cr}_2\text{S}_3$ относится к системам дистектического типа с образованием соединения состава $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$, кристаллизующегося в ромбической сингонии и плавящегося конгруэнтно (табл. 2). На основе исходных фаз и фазы $\text{Cr}_4\text{Sc}_2\text{S}_9$ зафиксировано образование ограниченных областей растворимости (рис. 2).

Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{MnS}$ относится к системам эвтектического типа с образованием соединения MnSc_2S_4 разлагающегося по твердофазной реакции ниже температуры плавления эвтектики. Соединение MnSc_2S_4 кристаллизуется в кубической сингонии пр.гр. $\text{Fd}3\text{m}$ (табл. 2). На

основе исходных сульфидов зафиксированы ограниченные области твердых растворов, имеющие температурную зависимость по составу (рис. 2).

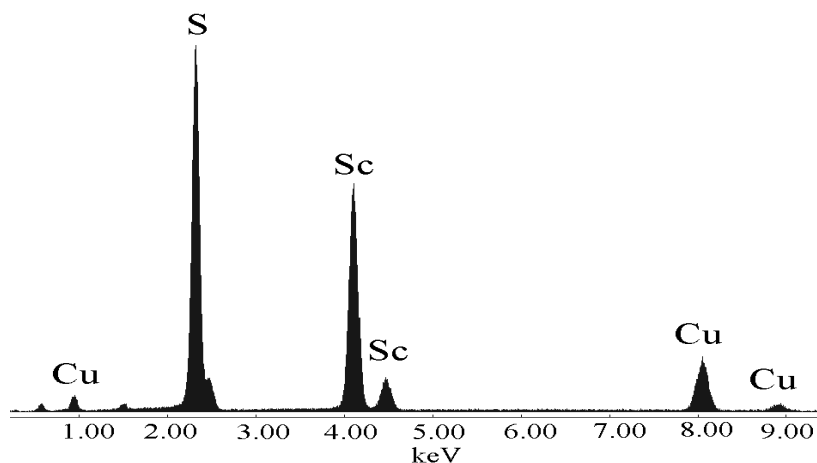
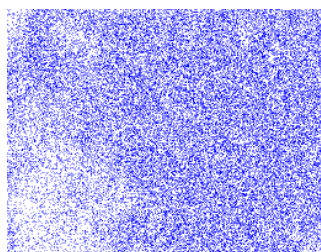


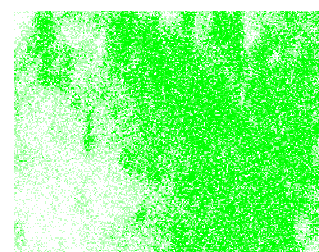
Рис. 4. Спектр и распределения элементов в образце соединения CuSc_3S_5



распределение Cu



распределение Sc



распределение S

Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ относится к системам эвтектического типа с образованием обширной области гомогенности на основе Sc_2S_3 (рис. 2). В системах не обнаружен сложный сульфид составов NiSc_2S_4 . На дифрактограммах и в микроструктуре проб образцов составов 50 мол. % NiS при различных температурах отжига присутствуют только фазы Sc_2S_3 и NiS .

Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ характеризуется образованием двух сложных сульфидов составов CuScS_2 и CuSc_3S_5 (рис. 3, 4). Соединение CuScS_2 кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр.гр. P3m1 и плавится конгруэнтно (табл. 2). В результате замещения части атомов скандия атомами меди образуется фаза структуры типа шпинели состава CuSc_3S_5 , которая была обнаружена впервые. Соединение плавится инконгруэнтно. (рис. 2). На основе полуторного сульфида скандия, сульфида меди и фазы CuScS_2 зафиксированы области гомогенности.

**Термодинамический анализ фазовых равновесий в системах $Sc_2S_3 - A_xS_y$
($A = Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn$)**

В системе $Sc_2S_3 - NiS$ расплав характеризуется отрицательным отклонением от идеальности. В эвтектике избыточная интегральная свободная энергия Гиббса $G^E = -4.2$ кДж/моль, а энергия обмена $A_G = -89.0$ кДж/моль. Отрицательное отклонение расплава от идеальности в районе 50 – 90 мол. % Ni позволяет предположить возможность образования промежуточных фаз. Однако изучение наиболее характерных для фазообразования составов 1 : 1 и 3 : 1 ($NiSc_2S_4$ и Sc_6NiS_{10}) при различных температурах отжига не подтверждает образование новых соединений.

Таблица 2

Физико-химические и кристаллохимические характеристики соединений

соединение	сингония	Параметры э.я.			Характер плавления	$T_{пл}, K$	H, МПа
		a, нм	b, нм	c, нм			
$TbScS_3$	ромб.	0.702	0.638	0.944	Конгр.	1870	3800
$Cr_4Sc_2S_9$	гексаг.	0.3547		0.6082	Конгр.	1870	3570
$MnSc_2S_4$	кубич.	1.0612			Разлаг.	1090	3700
$CuScS_2$	гексаг.	0.3734		0.6102	Конгр.	1750	4300
$CuSc_3S_5$	кубич.	1.0481			Инконг.	1680	3500

В системе $Sc_2S_3 - MnS$ для расплава характерно отрицательное отклонение от идеальности, особенно заметное в районе $Sc_2S_3 : MnS = 1:1$. В эвтектике наблюдается избыточная интегральная свободная энергия Гиббса $G^E = -0.4$ кДж/моль, а энергия обмена равна $A_G = -1.6$ кДж/моль. Экспериментально установлено, что в температурном интервале от 300 до 1090 К образуется соединение состава $MnSc_2S_4$.

В системе $CuScS_2 - Cu_2S$ расплав характеризуется заметным отрицательным отклонением от идеальности. В эвтектике фиксируется избыточная интегральная энергия Гиббса $G^E = -1.0$ кДж/моль, энергия обмена $-A_G = -15.3$ кДж/моль. Резкое снижение $\bar{G}^E (CuScS_2)$ в районе

75 – 85 моль. % Cu_2S по оси составов $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$ (свыше -4.3 кДж/моль), свидетельствует о возможности образования в расплаве ассоциаций со стехиометрическим составом $\text{Sc}_2\text{S}_3 : \text{Cu}_2\text{S} = 1 : 3$. В системах с участием лантаноидов от Sm до Er в интервале составов 60 – 85 мол. % Cu_2S (по оси составов $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$) образуется область гомогенности фазы C_0 . Экспериментальные исследования составов в данной области при различных температурах отжига не подтвердили фазообразование. В подсистеме $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{CuScS}_2$ расплав характеризуется незначительным положительным отклонением от идеальности, за исключением состава 25 мол. % Cu_2S (по оси составов $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_2\text{S}$) $\overline{G}^E(\text{Sc}_2\text{S}_3) = -3.1$ кДж/моль, что соответствует фазообразованию.

Проведенный термодинамико-топологический анализ систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) и $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ ($\text{A} = \text{Ti}^{4+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^+$) подтвердил выдвинутую гипотезу и позволил сделать следующие **ВЫВОДЫ:**

1. Проведенный термодинамико-топологический анализ систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ и $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ позволил установить согласованность в закономерностях изменения фазовых равновесий, полученных экспериментально, и вычисленных термодинамических характеристик простых и сложных сульфидов. В построенных впервые фазовых диаграммах систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{A}_x\text{S}_y$ ($\text{A} = \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^+$) не выявлено общих закономерностей. Каждая система характеризуется своим типом фазовых равновесий. Близость ионных радиусов скандия и 3d-элементов приводит к образованию областей твердых растворов на основе исходных сульфидов (A_xS_y : 1 - 7 мол. % Sc_2S_3 , 1100 К; Sc_2S_3 : 13 – 32 мол.% A_xS_y , 1070 К), а также к образованию сложных сульфидов с высоко симметричной структурой: кубическая сингония MnSc_2S_4 , CuSc_3S_5 ; гексагональная – CuScS_2 . По отклонению избыточных парциальных энергий Гиббса компонентов в расплаве от идеальности спрогнозирована возможность фазообразования в конденсированном состоянии. Отрицательное отклонение от идеальности, особенно заметное в

районе $\text{Sc}_2\text{S}_3 : \text{MnS} = 1 : 1$, соответствует образованию соединения MnSc_2S_4 , разлагающегося по твердофазной реакции при 1090 К.

2. Впервые построены фазовые диаграммы системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Tb}_2\text{S}_3$ с образованием соединения TbScS_3 ромбической структуры, конгруэнтно плавящегося при 1870 К; системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Yb}_2\text{S}_3$ эвтектического типа с протяженными областями твердых растворов (38 мол.% Yb_2S_3 и 25 мол.% Sc_2S_3 при 1670 К). Установлены границы типов фазовых диаграмм в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$: La – Tb; Dy – Er; Tm; Yb – Lu, которые коррелируют с электронным строением, тетрадным эффектом, с соотношением ионных радиусов и электроотрицательностей лантаноидов. Симбатно сближению ионных радиусов $r_{\text{Ln}^{3+}}$ и $r_{\text{Sc}^{3+}}$ ($\Delta r_{\text{La}^{3+}} = 34\%$ - $\Delta r_{\text{Lu}^{3+}} = 12\%$) увеличивается протяженность твердых растворов на основе простых и сложных сульфидов ортогональной структуры (3 мол.% Nd_2S_3 – 42 мол.% Lu_2S_3 , 1670 К). Протяженность твердых растворов на основе Sc_2S_3 (до 42 мол.% Lu_2S_3) согласуется с катионными вакансиями (1/3 позиций) в кристаллической структуре. Вычисленные теплоты плавления Sc_2S_3 и Ln_2S_3 находятся в интервале 40 – 60 кДж/моль. Понижение теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}(\text{LnScS}_3)$ в ряду La – Tb позволяет прогнозировать отсутствие фазы LnScS_3 для лантаноидов окончания ряда, что подтверждается уже для $\text{Ln} = \text{Tm}$. По отрицательному отклонению от идеальности сделан прогноз фазообразования в подсистемах $\text{LnScS}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$, приходящийся на состав 75 мол. % Ln_2S_3 , что подтверждается образованием фазы Dy_3ScS_6 .

3. В результате замещения в соединении Sc_2S_3 части атомов скандия атомами меди образуется фаза структуры типа шпинели CuSc_3S_5 , которая обнаружена впервые. Соединение CuSc_3S_5 имеет СТ MgAl_2O_4 , пр. гр. $\text{Fd}3\text{m}$, $a = 1.0481$ нм, инконгруэнтно плавится при 1680 К. В пределах 0.5 мол.% на основе фазы не обнаружено образование твердых растворов. Зеренная структура фазы сформирована конгломератами кристаллов, образованных из глобул с поперечным сечением 5 мк. Микроструктура поверхности образца

позволяет выявить большую степень компактности и высокую степень связи между гранулами.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев О.В. Химия простых и сложных сульфидов в системах с участием s - (Mg, Ca, Sr, Ba), d - (Fe, Cu, Ag, Y), f - (La – Lu) элементов: дис. д-ра. хим. наук / О.В. Андреев; Тюм. гос.ун-т.– Тюмень, 1999. – 430 с.
2. Термодинамика фазовых превращений в системах MgS - Ln₂S₃ (Ln=La, Gd, Dy) / Н.А. Хритохин, О.В. Андреев, Т.М. Бурханова и др. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 1. С. 129 – 131.
3. Трансформация фазовых диаграмм в ряду систем Sc₂S₃ – Ln₂S₃ (Ln = La – Lu) / О.Ю. Митрошин, И.А. Разумкова // Вестник ТюмГУ. 2006. № 7. С. 200–204.
4. Thermodynamics of Phase Changes in Systems BaS – Ln₂S₃ (Ln = Pr, Sm, Gd, Tb, Er, Lu) / N.A. Khritohin, O.V. Andreev, O.Yu. Mitroshin. // Journal of Equilibria and Diffusion. – 2004. – V. 25. – №. 6. – P. 515-519.

**Основные положения диссертационного исследования опубликованы
в изданиях, рекомендованных ВАК**

1. Разумкова И.А. Фазовые равновесия в системе Sc₂S₃ – MnS // Научная жизнь. 2008. № 5. С. 5 – 8.
2. Разумкова И.А. Фазовые диаграммы систем Sc₂S₃ – Ln₂S₃ (Ln = Tb, Yb) // Научное обозрение. 2008. № 4. С. 12 – 16.
3. Андреев О.В., Митрошин О.Ю., Разумкова И.А. Фазовые равновесия в системах Sc₂S₃ – Ln₂S₃ (Ln= Dy, Er, Tm) // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 2. С. 366-369.
4. Андреев О.В., Митрошин О.Ю., Разумкова И.А. Фазовые диаграммы систем Sc₂S₃ – Ln₂S₃ (Ln = La, Nd, Gd) // Журнал неорганической химии. 2007. Т 52. № 7. С. 1239-1242.
5. Митрошин О.Ю., Разумкова И.А. Трансформация фазовых диаграмм в ряду систем Sc₂S₃ – Ln₂S₃ (Ln = La – Lu) // Вестник Тюменского государственного университета. 2006. № 7. С. 200 – 204.

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

в других изданиях

7. О.В. Андреев, И.А. Разумкова, О.Ю. Митрошин, Н.В. Сикерина, Н.А. Хридохин, А.В. Соловьева. Фазообразование в системах сульфидов ns- (Sr, Ba), 3d- (Sc, Cu) и 4f- (La – Lu) –элементов в мезо- и наносостояниях: Монография. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. 132 с.
8. Разумкова И.А. Мезо- и наносостояния соединения CuSc_3S_5 //Нанотехнологии в Тюменской области: проблемы правовой охраны и коммерциализации: Тезисы докладов участников региональной научно-практической конференции (Тюмень, 30-31 октября 2009 года). Тюмень: Издательство ТюмГУ, 2009. С. 38-43.
9. Разумкова И.А., Кириченко А.А. Фазовая диаграмма системы $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{NiS}$ // Физико-химический анализ природных и технических систем: Сборник статей. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. С. 122 – 127.
10. Разумкова И.А., Кириченко А.А. Синтез сульфидов 3d-элементов // тез. докл. XII Международной научно-технической конференции «Научноёмкие химические технологии - 2008». (Волгоград 9-11.09.2008). Волгоград, 2008. С. 183.
11. Разумкова И.А., Кириченко А.А. Твердые растворы на основе исходных фаз в системе $\text{Cr}_2\text{S}_3 - \text{Sc}_2\text{S}_3$ // тез. докл. Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2008». (Екатеринбург 21-24.10.2008). Екатеринбург, 2008. С. 109.
12. Разумкова И.А., Кириченко А.А. Соединение MnSc_2S_4 : некоторые свойства и характер плавления // тез. докл. Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2008». (Екатеринбург 21-24.10.2008). Екатеринбург, 2008. С. 110.
13. Разумкова И.А., Кириченко А.А. Прогноз и эксперимент фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sc}_2\text{S}_3$ // тез. докл. Всероссийской научной

- школы-конференции «Химия под знаком «Сигма»». (Омск, 19-23.05.2008). Омск, 2008. С. 191-192.
14. Разумкова И.А. Электрофизические свойства соединения CuScS_2 // тез. докл. VIII открытой окружной конференции молодых ученых «Наука и инновации XXI века». (Сургут, 22-23.11.2007). Сургут, 2007. С. 90-91.
 15. Разумкова И.А, Андреев О.В. Твердые растворы в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sc}_2\text{S}_3$ // Вестник Тюменского государственного университета. 2007. №3. С. 100-104
 16. Митрошин О.Ю., Разумкова И.А. Образование твердых растворов в ряду РЗЭ в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ // тез. докл. VIII открытой окружной конференции молодых ученых «Наука и инновации XXI века». (Сургут, 22-23.11.2007). Сургут, 2007. С. 88-90.
 17. Разумкова И.А., Кириченко А.А., Андреев О.В. Физико-химическое исследование системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sc}_2\text{S}_3$ // Синтез и свойства химических соединений: Сборник статей. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2007. С. 109 – 117.
 18. Митрошин О.Ю., Разумкова И.А. Компьютерная модель трансформации фазовых диаграмм систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ // тез. докл. VI семинара СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение». (Екатеринбург 17-19.10.2006). Екатеринбург, 2006. С. 108.
 19. Митрошин О.Ю., Разумкова И.А., Андреев О.В. Закономерности фазовых равновесий в системах $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tm}$) // тез. докл. VI Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». (Кисловодск 17-22.09.2006). Кисловодск, 2006. С. 186 – 187.
 20. Разумкова И.А., Митрошин О.Ю. Фазовые диаграммы систем $\text{Sc}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$) /тез. докл. VI Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». (Кисловодск, 17-22.09.2006). Кисловодск, 2006. С. 194 – 196.