

*На правах рукописи*

Русейкина Анна Валерьевна

**СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$ ),  
ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ  
 $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ ,  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd}$ ),  
ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ**

**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 – 2011

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном 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*  
***Жихарева Ирина Георгиевна***

*кандидат химических наук*  
***Паршуков Николай Николаевич***

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита диссертации состоится «07» декабря 2011 года в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета ДМ212.274.11 при ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, аудитория 410

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет»

Автореферат разослан «07» ноября 2011 года

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук

Ларина Н.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Экспериментальное построение фазовых диаграмм состояния позволяет получить сведения об условиях существования соединений, а также создает предпосылки для исследования гомогенных фаз, их пространственных структур и физико-химических свойств с целью создания новых материалов. Системы  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  перспективны в связи с образованием новых сложных сульфидов, полученных из сульфидов d- и f-элементов. Сведений об изучении данных тройных систем не обнаружено. Фазовая диаграмма системы  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$  не изучалась. В системах  $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-EuS}$  образуется сложный сульфид  $\text{EuLn}_2\text{S}_4$ . Температуры и характер плавления соединений  $\text{EuLn}_2\text{S}_4$  не известны. Сведений о построении фазовых диаграмм систем  $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-EuS}$  не обнаружено. В системах  $\text{Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3$  образуются сложные сульфиды  $\text{LnCuS}_2$ . Теплоты плавления соединений не определены.

Для реализации потенциальных возможностей сульфидных соединений надо, на основе данных по фазовым диаграммам, определить условия получения образцов фаз в необходимом состоянии. Имеются сведения о кристаллохимических характеристиках сложных сульфидов  $\text{SrLnCuS}_3$ ,  $\text{BaLnCuS}_3$ ,  $\text{PbLnCuS}_3$ ,  $\text{MCuSbS}_3$  ( $M = \text{Pb, Eu, Yb}$ ),  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd-Lu}$ ), изучены электрофизические и магнитные свойства. Соотношение ионных радиусов семикоординированных ионов  $r\text{Sr}^{2+} : r\text{Pb}^{2+} : r\text{Eu}^{2+} = 1.21 : 1.23 : 1.20 \text{ \AA}$  позволяет прогнозировать образование соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Sm}$ ).

Построение фазовых диаграмм ранее не изученных систем, как научной основы создания новых материалов с заданными свойствами, установление закономерностей фазообразования и изменения свойств сложных соединений, определение рентгенометрических и физико-химических характеристик новых соединений, установление их структуры, термодимических характеристик фазовых превращений определяют актуальность настоящей работы.

**Цель работы** состоит в изучении фазовых равновесий в системах  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd}$ ) по изотермическим и политермическим сечениям, в получении и установлении структур новых соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$ ), в определении термодимических характеристик фазовых превращений в системах  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm, Gd}$ ).

**Задачи исследования:**

1. Определить условия достижения равновесного состояния при отжиге литых образцов в системах  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ ,  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm, Gd}$ ) и получения гомогенных образцов соединения  $\text{EuLaCuS}_3$  в порошкообразном состоянии.
2. Построить фазовые диаграммы систем  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-EuS}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd}$ ).
3. Определить рентгенометрические характеристики новых сложных сульфидов в системах  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$ ), их структурные и физико-химические характеристики.

4. Установить положение конод, выделить подчиненные треугольники в системах  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd}$ ) при 970 К, построить фазовые диаграммы систем  $\text{LnCuS}_2\text{-EuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S-EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ).
5. Определить термодинамические характеристики фазовых превращений в системах  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm, Gd}$ ).
6. Установить положение полей первичной кристаллизации фаз в системах  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ), положение изотерм, составить схемы невариантных фазовых превращений на поверхности ликвидуса.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые получены соединения  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$ ), в ряду которых выявлены три типа кристаллических структур ромбической сингонии с симметрией  $Pnma$ . Соединения  $\text{EuLaCuS}_3$ ,  $\text{EuCeCuS}_3$  не образуют полиморфных модификаций и принадлежат к структурному типу (СТ)  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  ( $\text{EuLaCuS}_3$   $a = 8.1297$ ;  $b = 4.0625$ ;  $c = 15.9810$  Å). Соединения  $\text{EuPrCuS}_3$ ,  $\text{EuNdCuS}_3$  имеют две полиморфные модификации: высокотемпературную - СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  и низкотемпературную, изоструктурную  $\text{BaLaCuS}_3$  ( $\text{EuNdCuS}_3$ :  $a = 11.0438$ ;  $b = 4.0660$ ;  $c = 11.4149$  Å). Соединение  $\text{EuSmCuS}_3$  изоструктурно  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ .

2. Впервые изучены фазовые равновесия в системах  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ ,  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd}$ ). Фазовые диаграммы систем  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S-EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ) эвтектического типа с образованием открытой области твердого раствора на основе  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ ,  $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$  и закрытой на основе  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ . В системах  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd}$ ) имеется конгруэнтно плавящееся соединение  $\text{EuLn}_2\text{S}_4$ , область твердого раствора  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3\text{-EuLn}_2\text{S}_4$ , эвтектика между фазами  $\text{EuLn}_2\text{S}_4\text{-EuS}$ . Фазовые диаграммы систем  $\text{LnCuS}_2\text{-EuS}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ) с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения  $\text{EuLnCuS}_3$  и областью твердого раствора на основе  $\text{EuS}$ . Разрезы в системах  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ) являются частично квазибинарными. Составлены балансные уравнения и определены теплоты фазовых превращений. Теплоты эвтектических фазовых превращений находятся в пределах 38-12 Дж/г. В системах  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ) построены поверхности ликвидуса и установлено положение полей первичной кристаллизации фаз  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ ,  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{EuS}$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3(\text{EuLn}_2\text{S}_4)$ ,  $\text{LnCuS}_2$ ,  $\text{EuLnCuS}_3$ .

3. Для соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  наблюдается понижение температур и теплот инконгруэнтного плавления:  $\text{EuLaCuS}_3$  1539 К, 52 Дж/г;  $\text{EuCeCuS}_3$  1524 К, 53 Дж/г;  $\text{EuPrCuS}_3$  1497 К, 44 Дж/г;  $\text{EuNdCuS}_3$  1470 К, 39 Дж/г. Для соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  СТ  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$  – увеличение температур плавления:  $\text{EuSmCuS}_3$  1583 К, 11 Дж/г;  $\text{EuGdCuS}_3$  1720 К, 8 Дж/г. Для соединений  $\text{LnCuS}_2$  моноклинной структуры типа  $\text{CuLaS}_2$  установлено понижение термической устойчивости и теплот фазовых превращений:  $\text{LaCuS}_2$  1471 К, 93 Дж/г;  $\text{CeCuS}_2$  1465 К, 46 Дж/г;  $\text{PrCuS}_2$  1455 К, 52 Дж/г;  $\text{NdCuS}_2$  1429 К, 51 Дж/г;  $\text{SmCuS}_2$  1432 К, 35 Дж/г;  $\text{GdCuS}_2$  1352 К, 23 Дж/г.

**Практическая значимость.** Построенные фазовые диаграммы и полученные данные по фазовым превращениям являются справочным

материалом и опубликованы в открытой печати. Метрические характеристики фазовых диаграмм, установленные температуры и характер плавления соединений являются основой для определения условий получения образцов заданных составов в необходимом состоянии. Впервые установленные рентгенометрические и физико-химические характеристики полиморфных модификаций соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$ ), являются справочным материалом. Определены условия получения гомогенных образцов соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  в порошкообразном и литом состоянии. Построенные поверхности ликвидуса в тройных системах позволяют подобрать методы, условия проведения экспериментов для уточнения температур ликвидуса заданного состава. Определены составы и температуры получения кристаллов  $\text{EuLnCuS}_3$  из расплава.

**Достоверность** экспериментальных данных обеспечивается применением адекватных физико-химических методов с использованием современного, поверенного оборудования, при согласованности результатов в параллельных опытах. Использовано современное программное обеспечение.

**На защиту выносятся:**

1. Впервые установленные рентгенометрические и структурные параметры сложных сульфидов  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$ ); наличие низкотемпературной модификации (СТ  $\text{BaLaCuS}_3$ ) и высокотемпературной (СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$ ) для соединений  $\text{EuPrCuS}_3$ ,  $\text{EuNdCuS}_3$ ; закономерности изменения кристаллографических и физико-химических характеристик сложных сульфидов, коррелирующие с изменением ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$ .
2. Фазовые диаграммы систем:  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ ,  $\text{LnCuS}_2\text{-EuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S-EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ); фазовые равновесия в системах  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd}$ ) при 970 К.
3. Закономерности изменения температур и теплот инконгруэнтного плавления соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ) со структурой типа  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$ , температур плавления  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm, Gd}$ ) со структурой типа  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ , теплот фазовых превращений и термической устойчивости соединений  $\text{LnCuS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$ ) моноклинной структуры типа  $\text{CuLaS}_2$ .
4. Балансные уравнения, значения теплот и температур эвтектических и инконгруэнтных фазовых превращений в системах  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Gd}$ ).
5. Поверхности ликвидуса систем  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ), поля первичной кристаллизации фаз  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ ,  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{EuS}$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3(\text{EuLn}_2\text{S}_4)$ ,  $\text{LnCuS}_2$ ,  $\text{EuLnCuS}_3$ .
6. Способ получения порошка соединения  $\text{EuLaCuS}_3$  из шихты, содержащей микро- и наноразмерные частицы.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы представлены на Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 21-24 октября 2008); XLVII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»

(Новосибирск, 12-15 апреля 2009); VI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 26-29 мая 2009); XVII International Conference on Chemical Thermodynamics (Kazan, 29 June - 3 July 2009); Региональной научной-практической конференции «Нанотехнологии в Тюменской области: проблемы правовой охраны и коммерциализации» (Тюмень, 30-31 октября 2009); Седьмом семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2-5 февраля 2010); XIX-XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 20-24 апреля 2010, 19-23 апреля 2011); XXIII Российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, 31 мая – 4 июня 2010); IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 5-9 июля 2010); Конференции РХО им. Д.И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии новых материалов и продуктов» (Москва, 28-29 сентября 2010); V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2010» (Воронеж, 3-8 октября 2010); Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы химии. Теория и практика» (Уфа, 21-23 октября 2010); Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» (Ставрополь, 17-22 октября 2010); III Международном форуме по нанотехнологиям (Москва, 1-3 ноября 2010).

**Публикации.** Результаты исследований опубликованы в 33 научных работах: 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, статьи в трудах конференций, в сборнике трудов университета, тезисы докладов. Результаты работы вошли в лабораторный практикум «Дифференциальный термический анализ и калориметрия», который используется в учебном процессе магистратуры кафедры неорганической и физической химии ТюмГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., ГК 6к/143-09 (П 646).

**Личный вклад автора** заключался в участии совместно с руководителем в постановке задач и выборе объектов исследования. Результаты, представленные в работе, получены самим автором, либо при его непосредственном участии.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (191 источник), приложения. Работа изложена на 166 страницах, приложение включает 60 рисунков и 6 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы и практическая значимость диссертации, сформулирована цель работы, указаны основные научные результаты и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** обобщены литературные данные по фазовым равновесиям в двойных и тройных системах Cu–S, Eu–S, Ln–S, Cu<sub>2</sub>S–Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, EuS–Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,

$\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$ ,  $\text{AS}-\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}, \text{Pb}$ ;  $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ), по кристаллографическим и физико-химическим характеристикам, свойствам простых и сложных сульфидов. Проанализированы основные методы расчета эвтектических концентраций и температур диаграмм состояния бинарных и тройных систем.

**Вторая глава** посвящена описанию методов получения сульфидных соединений и физико-химических методов анализа исследуемых систем. Соединение  $\text{Cu}_2\text{S}$  получено из элементарных  $\text{Cu}$  и  $\text{S}$  методом прямого синтеза, в двойных вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах. Сульфиды РЗЭ синтезированы косвенным методом из оксидов в потоке  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CS}_2$  при 1270-1370 К в течение 5-15 ч. Сульфидирование проводили до исчезновения на рентгенограммах рефлексов окисульфидных фаз. В пределах погрешности химического анализа сульфиды имеют стехиометрический состав.

Образцы заданных составов получены сплавлением исходных сульфидов  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{EuS}$  и  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ : в графитовых тиглях, находящихся в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах в печи электронагрева при температурах 1170-1580 К; в графитовых тиглях, в течение 2 мин по 3 цикла на установке токов высокой частоты в атмосфере аргона и паров серы при давлении 1 атм. Образцы отжигались: в атмосфере аргона и паров серы при температуре 1770 К в течение 30 мин; в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 1450-1520 К в течение 3 ч, 970-1170 К в течение 720-3000 ч, 770 К в течение 6-8 месяцев, 520-350 К в течение 2-3 лет. В процессе отжига контролировали фазовый состав и микротвердость образцов.

**Физико-химические методы анализа.** Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре «ДРОН-7» с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, Ni-фильтр. Для расчетов и построения зависимости «состав-параметр элементарной ячейки» применяли программный комплекс «PDWin 4.0». Рентгенографические исследования соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}, \text{Sm}$ ) проведены на дифрактометре «PANalytical X'Pert PRO», оснащенным детектором PIXcel и графитовым монохроматором, с использованием  $\text{CoK}_\alpha$  – и  $\text{CuK}_\alpha$  – излучения. Порошковые образцы приготовлены путем растирания с добавлением октана в агатовой ступке. Рентгенограммы сняты в интервале углов дифракции  $10^\circ \leq 2\theta \leq 125(145)^\circ$ . Параметры решетки  $\text{EuLnCuS}_3$  определены с помощью программы «ИТО». Кристаллические структуры уточнены по порошковым данным методом минимизации производной разности (МНР) с факторами достоверности, лежащих в интервале  $R\text{-DDM} = 4.77\text{-}8.73\%$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 4.39\text{-}4.70\%$ ,  $R_{\text{F}} = 2.03\text{-}3.26\%$ . В качестве исходных моделей использованы данные для изоструктурных соединений  $\text{LaPbCuS}_3$ ,  $\text{BaLaCuS}_3$  и  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ . Для визуализации кристаллических структур использовали пакет программного обеспечения «Diamond 3». Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) применяли для построения линий ликвидуса, солидуса, определения температур и теплот фазовых превращений, координат неинвариантных точек. ДСК проводили на установке «Setsys Evolution 1750 (TGA – DSC 1600)» с

использованием программного комплекса «Setsoft Software 2000», термопар PtRh 6%-PtRh 30% (работает в интервале 420-1870 К); Pt/PtRh 10% (220-1870 К). Разделение накладывающихся пиков осуществлялось в программе «Thermogram Analyser». Погрешность в определении температур 0.3 %. *Визуально-политермический анализ (ВПТА)* использовали для определения температур плавления сложных сульфидов  $\text{EuLn}_2\text{S}_4$ , температур солидуса и ликвидуса высокотемпературной области систем  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{EuS}$ ,  $\text{LnCuS}_2-\text{EuS}$ . ВПТА выполнен на оригинальной установке ТюмГУ, с термопарой ВР 5/20 при нахождении пробы в молибденовом тигле. Погрешность определения температуры 1.5 % от измеряемой величины. *Микроструктурный анализ (МСА)* проводили на полированных образцах с использованием оптических металлографических микроскопов: «МЕТАМ РВ-22» и «Olympus GX-71» для установления последовательности кристаллизации, характера плавления, количества фаз, границ твердых растворов (ТР), размера зерен первичных и эвтектических кристаллов, состава эвтектик. Растровый электронный микроскоп (РЭМ) «Philips SEM 515» и систему с электронным и сфокусированным ионным пучками «Quanta 200 3D» использовали для топографического и энергодисперсионного анализов литых проб образцов  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm, Gd}$ ), оксидных прекурсоров и порошкообразных проб  $\text{EuLaCuS}_3$ , полученных на разных этапах сульфидирования. Зондовую нанолaborаторию «Ntegra», управляемую посредством программы «Nova» в операционной системе Windows XP, использовали для исследования морфологии поверхности соединений  $\text{EuLnCuS}_3$ , изменения формы и размера зерен в процессе получения  $\text{EuLaCuS}_3$  в порошкообразном состоянии. Графические построения двух- и трехкомпонентных систем выполнены в компьютерных программах «Edstate 2D» и «Edstate 3D». Ветви линии ликвидус и солидус построены при аппроксимации данных ДСК полиномами второй и третьей степени в программе «Edstate 2D». *ДюрOMETрический анализ (ДМА)* проводили на приборе «ПМТ-3М» методом Виккерса. Нагрузка на инденторе 20-40 г. Погрешность определения микротвердости 5 % от измеряемой величины.

**Третья глава** посвящена описанию структур, физико-химических характеристик соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$ ).

**Закономерности образования соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$ ) в процессе отжига.** Построена зависимость выхода  $\text{EuLaCuS}_3$   $\alpha$ (%) от времени  $\tau$  (ч) при 970 К, 100% выход соединения  $\text{EuLaCuS}_3$  наблюдается около 3000 ч. Для соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce-Nd, Sm}$ ) после 1440 ч. отжига содержание примесных фаз составляет: 0.6-1.7 %  $\text{EuS}$ ; 1.0-4.0 %  $\text{LnCuS}_2$ ; 2.1-4.6 %  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ ; 0.6-2.1 %  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ ; 0.8 %  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ .

**Кристаллические структуры соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$ )** определены при 1170 К, 970 К, 770 К (табл. 1, 2; рис. 1). В ряду соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$ ) выявлены три типа кристаллических структур ромбической сингонии с симметрией  $Pnma$  (рис. 2). Соединения  $\text{EuLaCuS}_3$ ,



$\text{EuCeCuS}_3$  не образуют полиморфных модификаций и принадлежат к СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$ . Соединения  $\text{EuPrCuS}_3$ ,  $\text{EuNdCuS}_3$  имеют две полиморфные модификации: высокотемпературную СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  и низкотемпературную СТ  $\text{BaLaCuS}_3$ . Ориентировочно температура полиморфного перехода принята равной 1070 К. Полиморфные переходы не зафиксированы методом ДСК и скорее всего относятся к медленным переходам. Соединение  $\text{EuSmCuS}_3$  изоструктурно  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ . Обнаруженные кристаллические модификации, условно обозначены:  $\alpha$ - $\text{EuLnCuS}_3$  СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$ ;  $\beta$ - $\text{EuLnCuS}_3$  СТ  $\text{BaLaCuS}_3$ ;  $\gamma$ - $\text{EuLnCuS}_3$  СТ  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ .

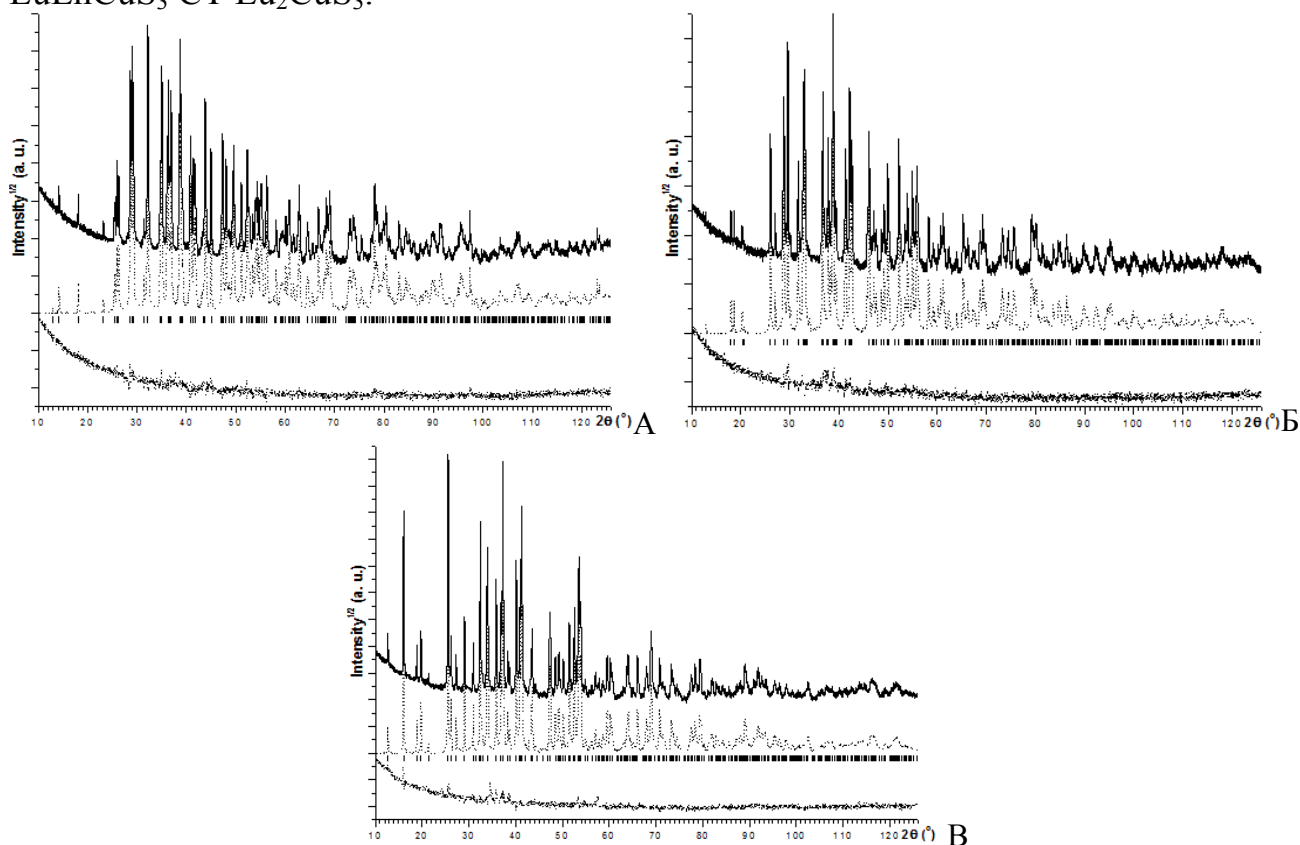


Рисунок 1. Экспериментальные (сплошные линии), расчетные (пунктир) и разностные (точки) дифрактограммы проб образцов  $\text{EuLnCuS}_3$  после уточнения структуры методом МПР: А -  $\text{EuLaCuS}_3$  (СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$ ); Б -  $\text{EuNdCuS}_3$  (СТ  $\text{BaLaCuS}_3$ ); В -  $\text{EuSmCuS}_3$  (СТ  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ ).  $\text{CoK}\alpha$  - излучение. Положения пиков основной фазы показаны штрихами

Для соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  всех структурных типов характерно слоистоблочное строение. Искаженные тетраэдры  $\text{CuS}_4$ , сочлененные вершинными атомами, образуют непрерывные цепочки вдоль оси  $b$ . Ионы РЗЭ расположены между цепочками  $\text{CuS}_4$ . В соединениях  $\alpha$ - $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ) отжиг 1170 К,  $\beta$ - $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ ),  $\gamma$ - $\text{EuSmCuS}_3$  ионы  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  занимают две независимые кристаллографические позиции, а в  $\alpha$ - $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce}$ ) отжиг 970 К – разупорядочены по двум позициям. В соединениях  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ) все лантаниды координированы семью атомами серы. В структуре  $\text{EuSmCuS}_3$  атом  $\text{Eu}$  координирован семью атомами серы, а  $\text{Sm}$  – шестью.

Таблица 1

Координаты, тепловые параметры и заполняемость позиций атомов в структурах  $\text{EuLnCuS}_3$ 

<b><math>\text{EuLaCuS}_3</math></b>										
Отжиг 970 К						Отжиг 1170 К				
Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Заполняемость	$U_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$
Eu(1)	0.2536(3)	0.25	0.0383(1)	0.55(5)	0.012(1)	La	0.2536(2)	0.25	0.03801(7)	0.013(1)
Eu(2)	0.0908(3)	0.25	0.7851(1)	0.45(5)	0.013(1)	Eu	0.0904(2)	0.25	0.78502(7)	0.012(1)
La(1)	0.2536(3)	0.25	0.0383(1)	0.45(5)	0.012(1)	Cu	0.1186(3)	0.25	0.3666(2)	0.018(1)
La(2)	0.0908(3)	0.25	0.7851(1)	0.55(5)	0.013(1)	S1	0.0143(5)	0.25	0.5990(3)	0.008(1)
Cu	0.1180(6)	0.25	0.3661(3)	1	0.025(2)	S2	0.1797(6)	0.25	0.2210(3)	0.010(2)
S(1)	0.014(1)	0.25	0.6002(5)	1	0.017(3)	S3	0.3806(6)	0.25	0.4286(3)	0.017(2)
S(2)	0.181(1)	0.25	0.2194(6)	1	0.011(2)					
S(3)	0.381(1)	0.25	0.4291(5)	1	0.012(2)					

<b><math>\text{EuNdCuS}_3</math></b>									
Отжиг 970 К					Отжиг 1170 К				
Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$
Eu	0.31657(8)	0.25	-0.0043(1)	0.013(1)	Nd	0.2533(2)	0.25	0.03811(9)	0.012(2)
Nd	0.48933(7)	0.25	0.31725(9)	0.013(1)	Eu	0.0887(2)	0.25	0.7852(1)	0.008(2)
Cu	0.2443(2)	0.25	0.7129(2)	0.020(2)	Cu	0.1176(4)	0.25	0.3667(2)	0.016(2)
S(1)	0.2235(3)	0.25	0.3084(3)	0.015(3)	S1	0.0160(7)	0.25	0.5984(4)	0.012(2)
S(2)	0.3849(3)	0.25	0.5579(3)	0.013(3)	S2	0.1814(7)	0.25	0.2218(4)	0.014(2)
S(3)	0.0488(3)	0.25	0.6396(3)	0.015(3)	S3	0.3817(7)	0.25	0.4298(4)	0.015(2)

<b><math>\text{EuSmCuS}_3</math></b>									
Отжиг 970 К					Отжиг 1170 К				
Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$	Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{изо}}, \text{\AA}^2$
Eu	0.7840(2)	0.25	0.0019(2)	0.0143(8)	Sm	0.7838(1)	0.25	0.0019(2)	0.011(1)
Sm	0.0166(2)	0.25	0.7355(1)	0.0108(6)	Eu	0.0162(1)	0.25	0.7363(1)	0.008(1)
Cu	0.2334(3)	0.25	0.2225(3)	0.017(1)	Cu	0.2342(3)	0.25	0.2222(3)	0.015(2)
S(1)	0.0482(6)	0.25	0.1176(5)	0.011(2)	S1	0.0487(6)	0.25	0.1181(5)	0.010(3)
S(2)	0.4040(7)	0.25	0.1021(4)	0.015(2)	S2	0.4040(6)	0.25	0.1031(5)	0.010(3)
S(3)	0.2591(6)	0.25	0.8263(5)	0.011(2)	S3	0.2602(7)	0.25	0.8274(5)	0.013(2)

Таблица 2

Кристаллографические параметры соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$ )

Соединение	<b><math>\text{EuLaCuS}_3</math></b>		<b><math>\text{EuCeCuS}_3</math></b>		<b><math>\text{EuPrCuS}_3</math></b>	
	970	1170	970	1170	970	1170
Пр. группа	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Структурный тип	$\text{Ba}_2\text{MnS}_3$	$\text{Ba}_2\text{MnS}_3$	$\text{Ba}_2\text{MnS}_3$	$\text{Ba}_2\text{MnS}_3$	$\text{BaLaCuS}_3$	$\text{Ba}_2\text{MnS}_3$
<i>a</i> , \AA	8.1297(3)	8.1372(1)	8.0991(1)	8.1028(1)	11.0819(1)	8.0793(1)
<i>b</i> , \AA	4.0625(1)	4.0589(1)	4.03978(4)	4.0389(1)	4.07101(4)	4.0290(1)
<i>c</i> , \AA	15.9810(4)	15.9839(3)	15.8979(1)	15.9036(3)	11.4459(1)	15.8404(3)
$V$ , \AA <sup>3</sup>	527.80(3)	527.91(2)	520.16(1)	520.47(2)	516.38(1)	515.63(2)
$d_{\text{выч.}}$ , г/см <sup>3</sup>	5.671	5.669	5.769	5.766	5.822	5.830

Соединение	<b><math>\text{EuNdCuS}_3</math></b>		<b><math>\text{EuSmCuS}_3</math></b>	
	970	1170	970	1170
Пр. группа	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Структурный тип	$\text{BaLaCuS}_3$	$\text{Ba}_2\text{MnS}_3$	$\text{Eu}_2\text{CuS}_3$	$\text{Eu}_2\text{CuS}_3$
<i>a</i> , \AA	11.0438(2)	8.0650(1)	10.4202(2)	10.4177(3)
<i>b</i> , \AA	4.0660(1)	4.02077(8)	3.9701(1)	3.9688(1)
<i>c</i> , \AA	11.4149(4)	15.7932(2)	12.8022(2)	12.8074(3)
$V$ , \AA <sup>3</sup>	512.58(2)	512.13(2)	529.62(2)	529.52(2)
$d_{\text{выч.}}$ , г/см <sup>3</sup>	5.908	5.913	5.795	5.796

Кристаллические структуры исследованных соединений однотипны по строению и симметрии, но различаются по системе связей и координации Ln(III).

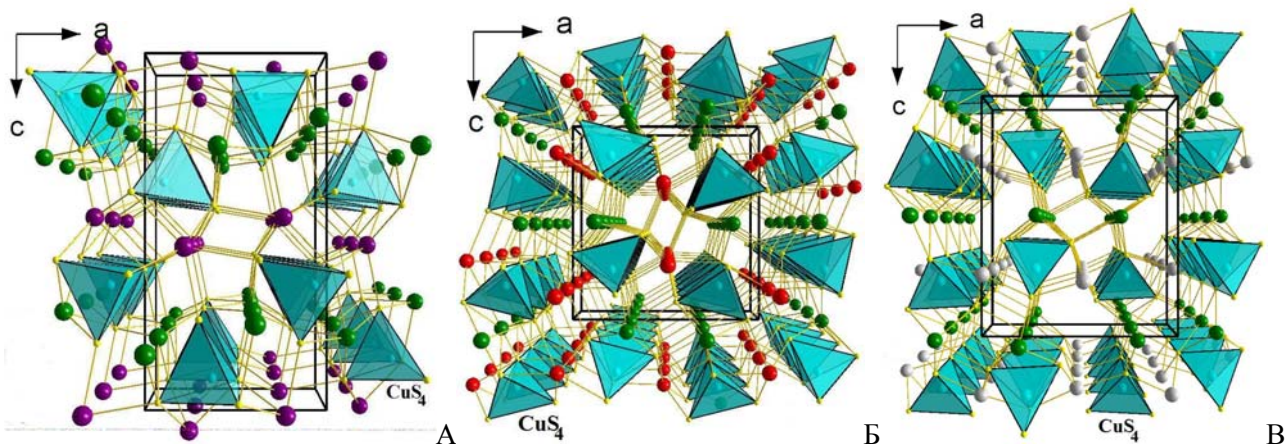


Рисунок 2. Перспективные проекции [010] структур соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm}$ ) СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  (А),  $\text{BaLaCuS}_3$  (Б) и  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$  (В), построенные в программе Diamond 3

При отжиге 1170 К в ряду изоструктурных соединений  $\alpha\text{-EuLnCuS}_3$  уменьшение параметров и объема э.я. коррелирует с изменением ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  (рис. 3). Наблюдается скачкообразное увеличение объема э.я., рентгеновской плотности при переходе от Nd к Sm, что подтверждает тетрадный эффект, смену структурного типа от  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  к  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ . При 970 К, 770 К появление соединения  $\beta\text{-EuLnCuS}_3$ , отражается отклонением от прямолинейной зависимости на участке Ce-Pr.

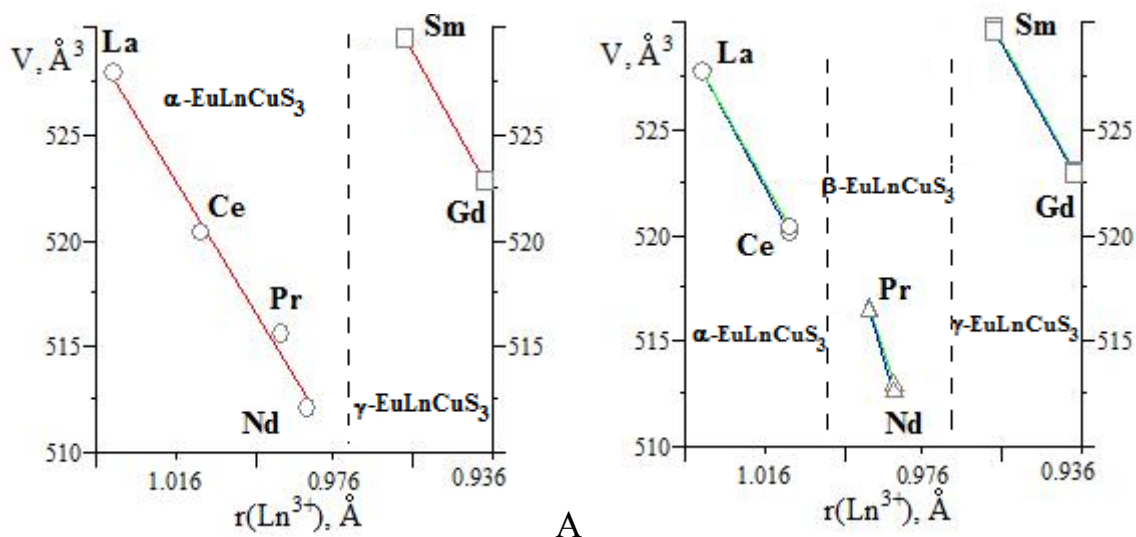


Рисунок 3. Изменение объема э.я. от ионного радиуса РЗЭ для соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Sm, Gd}$ ) при 1170 К (А), при 970 К и 770 К (Б). Обозначения: круг – СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$ , квадрат – СТ  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ , треугольник – СТ  $\text{BaLaCuS}_3$

Для соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  с уменьшением ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  наблюдается закономерное изменение длин связей. Среднее расстояние Cu-S уменьшается на участке La-Nd и возрастает на участке Nd-Sm. Среднее расстояние Ln(III)-S (отжиг 1170 К) уменьшается медленно на участке La-Nd и

резко на участке Nd-Sm. Изменяется координационное число атомов РЗЭ с КЧ = 7 (La-Nd) на КЧ = 6 (Sm), что приводит к смене типа кристаллов и, следовательно, к смене структурного типа с  $Ba_2MnS_3$  на  $Eu_2CuS_3$  (морфотропизм). Среднее расстояние Eu-S (отжиг 1170 К) уменьшается на участке La-Nd и увеличивается на участке Nd-Sm, последнее указывает на последующую трансформацию геометрии локального окружения атома европия, смену структурного типа и пространственной группы.

При 970 К медленное изменение среднего расстояния Ln-S наблюдается на участках La-Ce, Pr-Nd, более существенное на участке Ce-Pr и скачкообразное на участке Nd-Sm. Параметры э.я. уменьшаются на участках La-Ce, Pr-Nd, а на участке Nd-Sm уменьшаются параметры э.я.  $a$  и  $b$ , а  $c$  - увеличивается. С уменьшением ионного радиуса  $Ln^{3+}$  средние расстояния Ln-S ( $Ln = Eu(2), Eu$ ) уменьшаются на участках La-Ce, Pr-Nd и увеличиваются на участках Ce-Pr и Nd-Sm.

**Закономерности изменения температур, теплот плавления соединений  $EuLnCuS_3$  ( $Ln = La-Nd, Sm, Gd$ ).** Для соединений  $EuLnCuS_3$  ( $Ln = La-Nd$ ) СТ  $Ba_2MnS_3$  наблюдается понижение температур и теплот инконгруэнтного плавления (рис. 4), что свидетельствует об уменьшении термодинамической стабильности сложных сульфидов. Для соединений  $EuLnCuS_3$  ( $Ln = Sm, Gd$ ) СТ  $Eu_2CuS_3$  – увеличение температур инконгруэнтного плавления. Это коррелирует с изменением структуры в ряду Nd-Sm. Зависимости подтверждают проявление тетрадного эффекта.

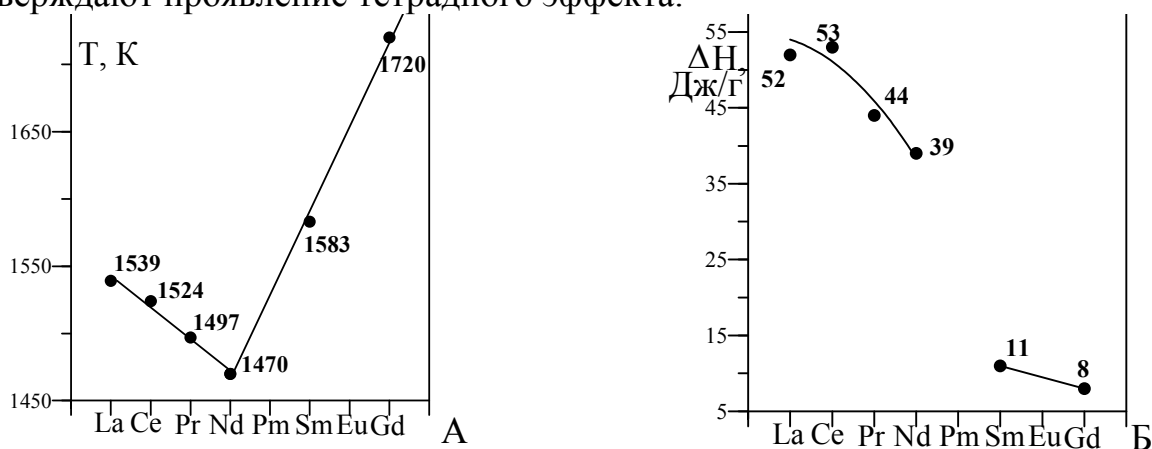


Рисунок 4. Зависимость температур (А) и теплот (Б) инконгруэнтного плавления соединений  $EuLnCuS_3$  ( $Ln=La-Nd, Sm, Gd$ ) в ряду РЗЭ

При ДСК гомогенного образца состава  $EuGdCuS_3$  до 1570 К зафиксированы три тепловых эффекта (рис. 5): 1460 К,  $\Delta H = 5.5$  Дж/г; 1492 К,  $\Delta H = 4.8$  Дж/г; 1525 К,  $\Delta H = 9.3$  Дж/г. Форма пиков свидетельствует о том, что зафиксированным процессам на фазовой диаграмме соответствуют неинвариантные превращения. Характер воспроизведения пиков при повторных нагревах, нахождение образца в твердом состоянии, проявление тепловых эффектов как при нагревании, так и при охлаждении, позволяет заключить о наличии полиморфных переходов у соединения  $EuGdCuS_3$ . Высокотемпературные модификации при охлаждении и закалке не

фиксируются. При нагревании образца до 1850 К на термограмме появляется пик при 1720 К,  $\Delta H = 8$  Дж/г, соответствующий инконгруэнтному плавлению соединения  $\text{EuGdCuS}_3$ .

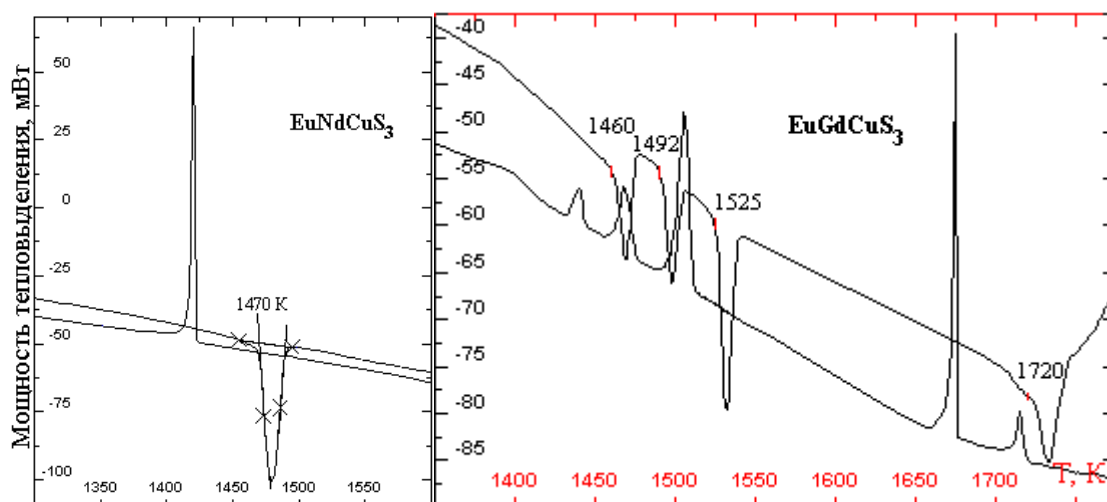


Рисунок 5. Дифференциальные термические зависимости проб образцов сложных сульфидов  $\text{EuNdCuS}_3$  и  $\text{EuGdCuS}_3$

Микротвердость соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  составляет: 2050 МПа  $\text{EuLaCuS}_3$ ; 2400 МПа  $\text{EuCeCuS}_3$ ; 2850 МПа  $\text{EuPrCuS}_3$ ; 2320 МПа  $\text{EuNdCuS}_3$ ; 2380 МПа  $\text{EuSmCuS}_3$ ; 2000 МПа  $\text{EuGdCuS}_3$  ( $P = 0.02$  кг). В явном виде не прослеживается влияние иона РЗЭ на значения микротвердости.

Разработан способ получения соединения  $\text{EuLaCuS}_3$  в порошкообразном состоянии. Смесь простых и сложных оксидов, полученная термическим разложением при 1000 К совместно закристаллизованных нитратов меди, европия и лантаноида сульфидируется в потоке  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CS}_2$  при 970 К в течение 15 часов, при 1120 К в течение 7 часов, при 1220 К в течение 3 часов.

**В четвертой главе** описываются фазовые равновесия в системах  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{EuS}$ ,  $\text{EuS}$ – $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{EuS}$ – $\text{Ln}_2\text{S}_3$ – $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ).

**Фазовая диаграмма системы  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{EuS}$ .** В системе  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{EuS}$  имеются твердые растворы (ТР) на основе  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{EuS}$ , между которыми образуется эвтектика: 1069 К, 24.5 мол. %  $\text{EuS}$  (рис. 6А). Область ТР на основе  $\text{EuS}$ , имеет температурную зависимость. Сведения о солидусе и сольвусе представлены на диаграмме. В  $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  при 379 К растворяется 6.5 мол. %  $\text{EuS}$ . ТР на основе  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  открытого типа и во всем температурном интервале от температуры перитектоида 379 К до температуры эвтектики 1069 К находится в равновесии с ТР  $\text{EuS}$ . Имеется температурная зависимость растворимости в твердом состоянии. Микротвердость кристаллов  $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  в области ТР уменьшается (рис. 6Б). По данным ДСК, построения треугольника Таммана ТР  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  распадается инконгруэнтно при 1186 К, 7.0 мол. %  $\text{EuS}$ . Область ТР на основе  $\gamma$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  закрытого типа, по данным ДСК при 1186 К в  $\gamma$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  растворяется 3.5 мол. %  $\text{EuS}$ .

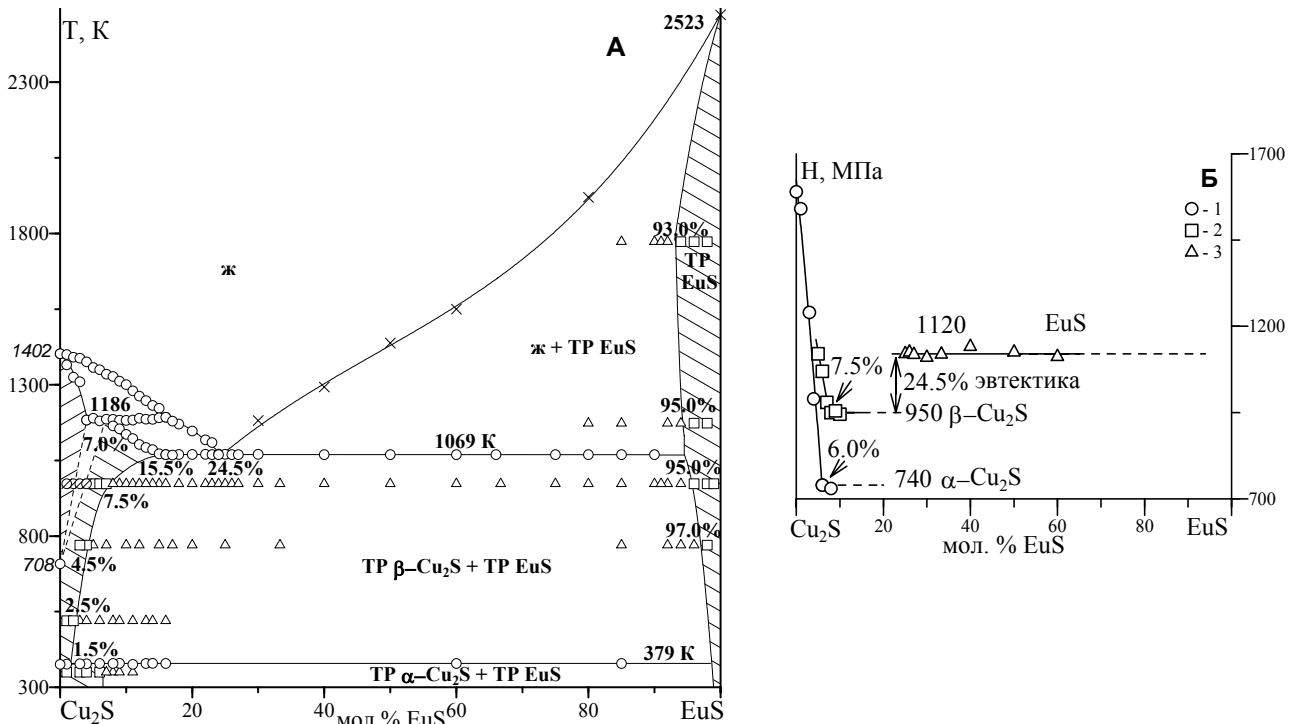


Рисунок 6. А. Фазовая диаграмма системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$ : о – данные ДСК,  $\emptyset$  – составы образцов, для которых отсутствовали методы определения их фазового состава в условиях отжига,  $\times$  – данные ВПТА. Состояние образцов по результатам методов РФА и МСА:  $\square$  – однофазный,  $\Delta$  – двухфазный; Б. Зависимость состав-микротвердость для образцов системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$  ( $P = 0.02$  кг): 1 – TP  $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  (отжиг 350 К); 2 – TP  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  (отжиг 970 К); 3 – TP EuS

### Фазовые диаграммы систем $\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{EuS}$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) имеют область

непрерывного TP  $\gamma - \left[ (\text{Ln}_{III})_{\frac{8-2x}{3}} (\text{A}_{II})_x \square_{\frac{1-x}{3}} \right] \text{S}_4$ ,  $0 < x < 1$  между соединениями  $\gamma$ -

$\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{EuLn}_2\text{S}_4$  СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , в которой с увеличением концентрации  $\text{Eu}^{2+}$  возрастают параметр э.я., микротвердость, температуры солидуса и ликвидуса. Понижение температур конгруэнтного плавления соединений  $\text{EuLn}_2\text{S}_4$  коррелирует с уменьшением ионной составляющей химической связи в виду уменьшения величины ионного радиуса  $r\text{Ln}^{3+}$  и увеличением ЭО РЗЭ. Уменьшение параметров э.я., увеличение микротвердости в ряду  $\text{EuLn}_2\text{S}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) коррелирует с соотношением ионных радиусов. Характеристики соединений:  $\text{EuLa}_2\text{S}_4$   $a = 8.759 \text{ \AA}$ ,  $T_{\text{пл}} = 2420 \text{ К}$  (рассчитана из ур-ния Ефимова-Воздвиженского),  $H = 5030 \text{ МПа}$ ;  $\text{EuNd}_2\text{S}_4$   $a = 8.615 \text{ \AA}$ ,  $T_{\text{пл}} = 2380 \text{ К}$ ,  $H = 5520 \text{ МПа}$ ;  $\text{EuGd}_2\text{S}_4$   $a = 8.507 \text{ \AA}$ ,  $T_{\text{пл}} = 2300 \text{ К}$ ,  $H = 5840 \text{ МПа}$ . Область TP на основе EuS (СТ NaCl) описывается формулой  $[(\text{A}_{II})_{1-1.5x} (\text{Ln}_{III})_x \square_{0.5x}] \text{S}$ , где  $\square$  – катионная, структурная вакансия, растворимость на основе EuS в ряду La-Gd закономерно уменьшается (рис. 7), что согласуется с увеличением различия в ионных радиусах  $r(\text{Eu}^{2+})$  и  $r(\text{La}^{3+}) = 1.032 \text{ \AA}$  (разница 12 %),  $r(\text{Nd}^{3+}) = 0.983 \text{ \AA}$  (16 %),  $r(\text{Gd}^{3+}) = 0.938 \text{ \AA}$  (20 %). В системах закономерно понижается температура плавления эвтектик и смещается состав к соединению  $\text{EuLn}_2\text{S}_4$ . В программе Edstate T спрогнозированы фазовые диаграммы систем  $\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{EuS}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}$ ). Образцы 30.0 и 50.0 мол. % EuS имеют СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ .

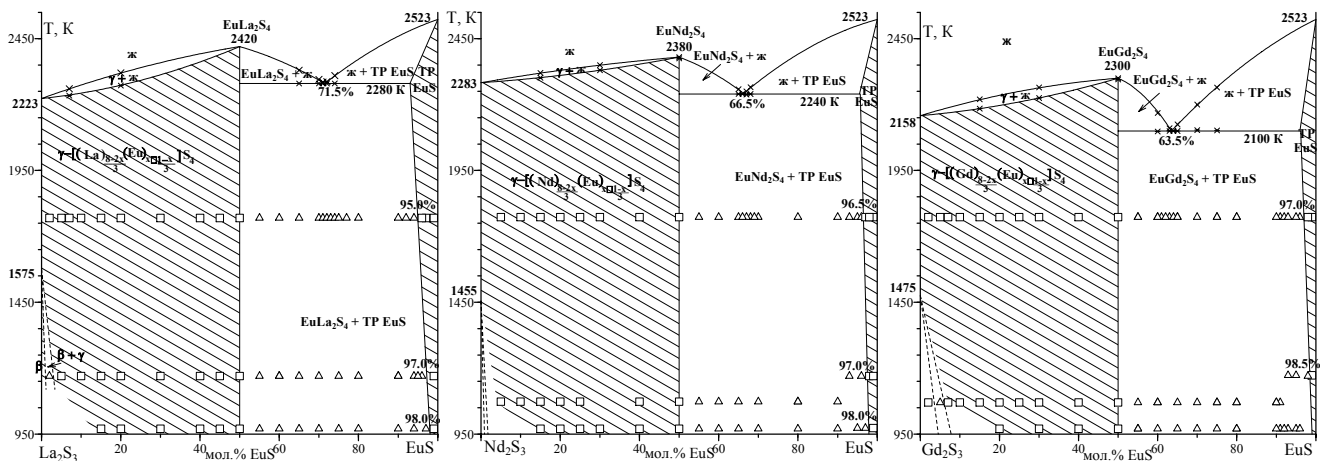


Рисунок 7. Фазовые диаграммы систем  $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{--EuS}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ). Обозначение на рис. 6, \* - данные ВПТА начала плавления

**Фазовые равновесия в системах  $\text{EuS--Cu}_2\text{S--Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ )** качественно подобны (рис. 8), изучены по изотермическому сечению при 970 К и по политермическим разрезам  $\text{LnCuS}_2\text{--EuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S--EuLnCuS}_3$ . В системах  $\text{EuS--Ln}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) образуется сложный сульфид  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $1\text{Cu}_2\text{S}: 1\text{Ln}_2\text{S}_3: 2\text{EuS}$ ). В ряду РЗЭ меняется характер триангуляции систем. Общим для обоих типов триангуляции является то, что сложный сульфид  $\text{EuLnCuS}_3$  находится в равновесии с сульфидами  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{EuS}$ ,  $\text{LnCuS}_2$ ,  $\text{EuLn}_2\text{S}_4$ . В равновесии находится так же фаза  $\text{LnCuS}_2$  и ТР  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3\text{--EuLn}_2\text{S}_4$  СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ . В системах  $\text{EuS--Cu}_2\text{S--Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) выделено 5 основных подчиненных треугольников, в которых в равновесии находятся только простые и сложные сульфиды, образующие данный треугольник. В системе  $\text{EuS--Cu}_2\text{S--Gd}_2\text{S}_3$  дополнительно в равновесии находятся соединения  $\text{EuLnCuS}_3$  с составами из области ТР  $\text{C}_0$ , что позволило определить положение конод при 970 К. Выделено 7 основных подчиненных треугольников.

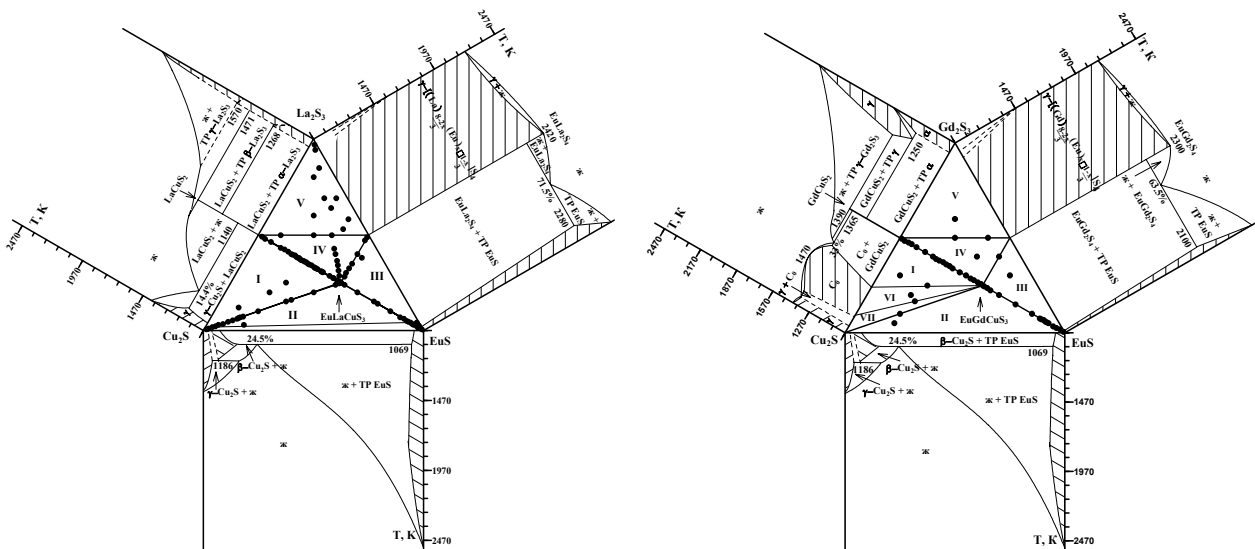


Рисунок 8. Положение конод в системе  $\text{EuS--Ln}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) при 970 К. Точками обозначены изученные образцы, римскими цифрами - основные подчиненные треугольники. Линии внутри треугольников - коноды

**Фазовые диаграммы систем  $\text{LnCuS}_2\text{--EuS}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ).** Системы  $\text{LnCuS}_2\text{--EuS}$  характеризуются образованием сложного сульфида  $\text{EuLnCuS}_3$ , эвтектикой между фазами  $\text{LnCuS}_2$  и  $\text{EuLnCuS}_3$ , ТР на основе  $\text{EuS}$  (рис. 9). Усредненные значения температур инкогруэнтного плавления соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  установленные по данным ДСК проб образцов из области составов  $\text{EuLnCuS}_3\text{--EuS}$ , соответствуют усредненным температурам параллельных измерений инконгруэнтного плавления соединений  $\text{EuLnCuS}_3$ . Области гомогенности на основе соединений  $\text{LnCuS}_2$  и  $\text{EuLnCuS}_3$  в пределах 1.0 мол. % не обнаружено. Область ТР на основе  $\text{EuS}$ , имеет температурную зависимость.

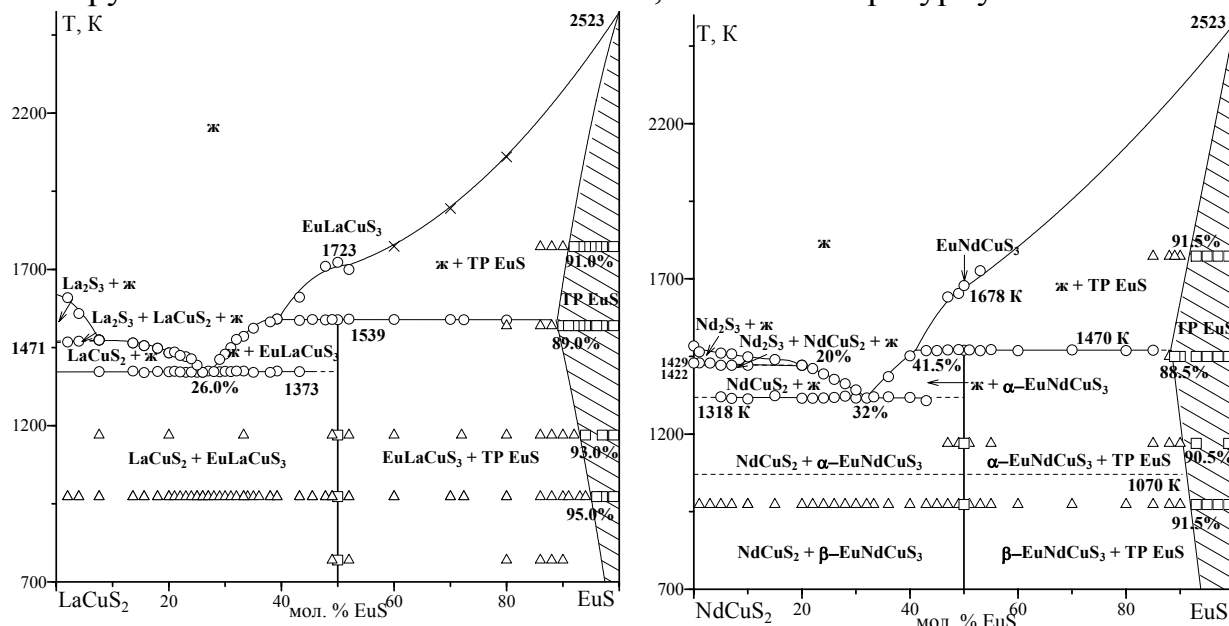


Рисунок 9. Фазовые диаграммы систем  $\text{LnCuS}_2\text{--EuS}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ). Условные обозначения на рис. 6

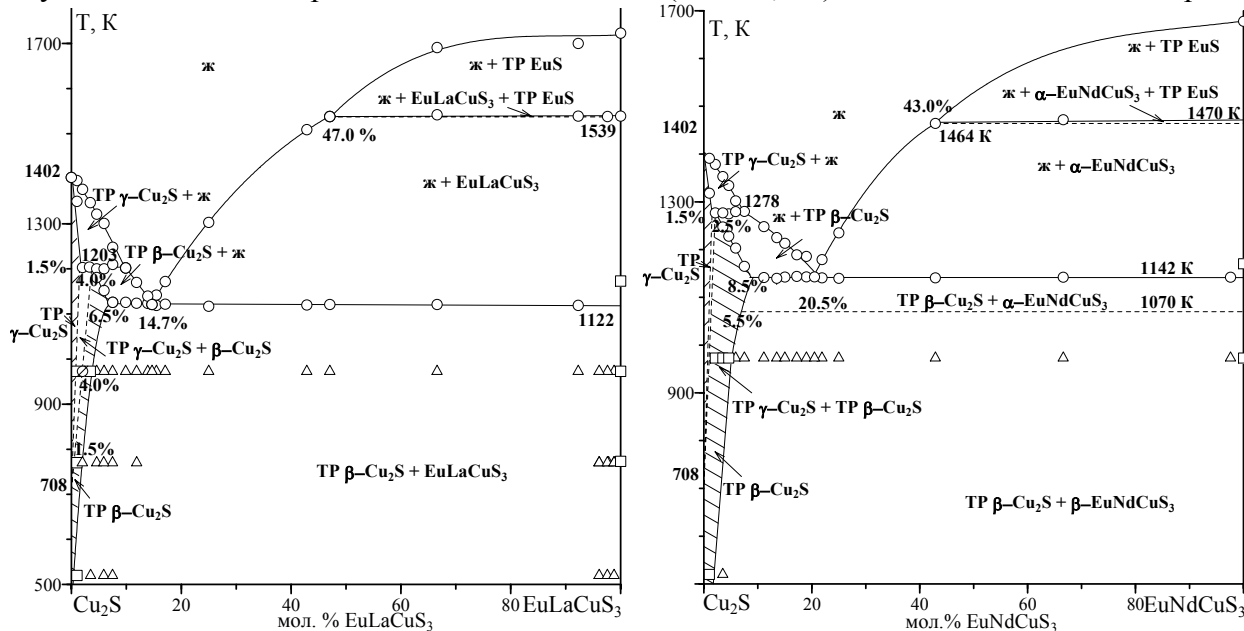


Рисунок 10. Фазовые диаграммы систем  $\text{Cu}_2\text{S--EuLnCuS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ). Условные обозначения на рис. 6

Между соединениями  $\text{LnCuS}_2$  ( $H = 2950$  МПа  $\text{LaCuS}_2$ ;  $H = 3350$  МПа  $\text{NdCuS}_2$ ) и  $\text{EuLnCuS}_3$  образуется эвтектика. По данным ДСК координаты точек



соприкосновения полей кристаллизации фаз  $\text{Ln}_2\text{S}_3+\text{ж}$  и  $\text{Ln}_2\text{S}_3+\text{LnCuS}_2+\text{ж}$  на линии ликвидус составляют 7.5 мол. %  $\text{EuS}$ ,  $T = 1471 \text{ K}$  ( $\text{LaCuS}_2-\text{EuS}$ ); 20.0 мол. %  $\text{EuS}$ ,  $T = 1422 \text{ K}$  ( $\text{NdCuS}_2-\text{EuS}$ ). Координаты точки пересечения ветви линии ликвидус с горизонталью инконгруэнтного плавления фазы  $\text{EuLnCuS}_3$  составляют: 39.0 мол. %  $\text{EuS}$ ,  $T = 1539 \text{ K}$  (для системы  $\text{LaCuS}_2-\text{EuS}$ ); 41.5 мол. %  $\text{EuS}$ ,  $T = 1470 \text{ K}$  ( $\text{NdCuS}_2-\text{EuS}$ ). Ветвь линии ликвидус построена с учетом данных по температуре плавления  $\text{EuS}$ , ДСК и ВПТА.

**Фазовые диаграммы систем  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ )** с образованием открытой области ТР на основе  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ ,  $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$  и закрытой на основе  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ , эвтектики между ТР на основе  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$  и  $\text{EuLnCuS}_3$  (рис. 10).

**Поля первичной кристаллизации фаз в системах  $\text{EuS}-\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ).** В системе  $\text{EuS}-\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$  определено положение полей первичной кристаллизации фаз:  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ ,  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{EuS}$ ,  $\text{EuLnCuS}_3$ ,  $\gamma\text{-LnCuS}_2(\text{EuLn}_2\text{S}_4)$ ,  $\text{LnCuS}_2$  (рис. 11). Установлена последовательность изменения составов эвтектик во внутренней части треугольника. Построены изотермы поверхности ликвидуса (рис. 12). Ориентировочно установлены координаты тройных эвтектик. Составлены уравнения невариантных фазовых превращений в системах  $\text{EuS}-\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) (табл. 3). Определены составы и температуры получения кристаллов  $\text{EuNdCuS}_3$  из расплава.

Таблица 3

Уравнения фазовых превращений в системах  $\text{EuS}-\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ )

Точка на рис.11	Уравнение фазового превращения
т. А	$\gamma\text{-Cu}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-Cu}_2\text{S} + \text{LnCuS}_2 + \text{Ж}$
т. В	$\text{Ж} \rightarrow \beta\text{-Cu}_2\text{S} + \text{EuS} + \text{EuLnCuS}_3$
т. С	$\text{Ж} \rightarrow \text{EuS} + \text{EuLnCuS}_3 + (\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3 - \gamma\text{-EuLn}_2\text{S}_4)$
т. D	$\text{Ж} + \text{EuLn}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{LnCuS}_2 + \text{EuLnCuS}_3$

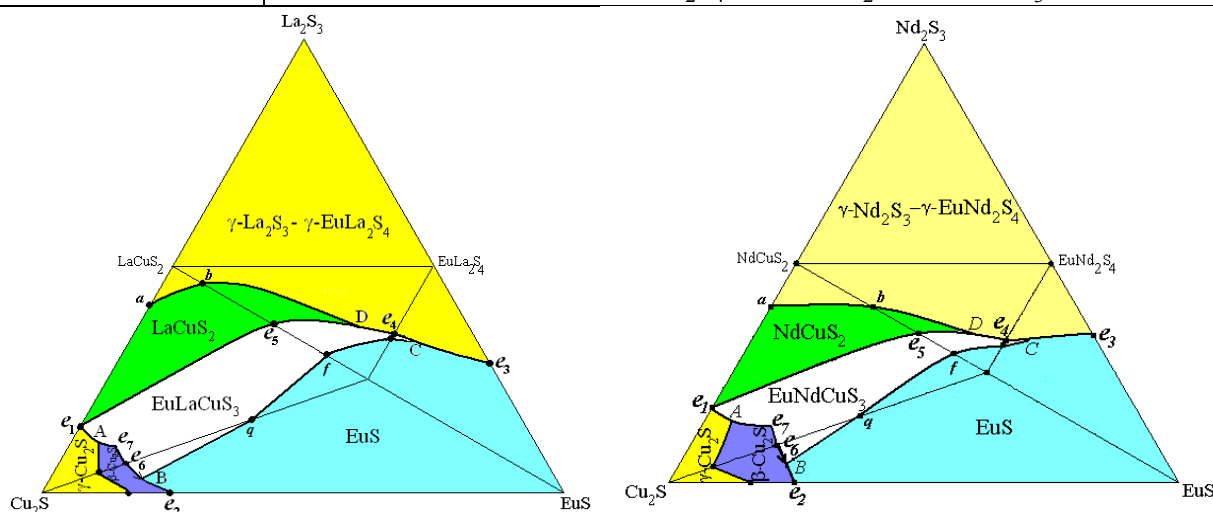


Рисунок 11. Поля первичной кристаллизации фаз в системах  $\text{EuS}-\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ). Указаны области и фазовые составы первичных кристаллов, положение конод

Система изотерм объективно отражает изменение поверхности ликвидуса в тройной системе, позволяет подобрать методы, условия проведения экспериментов для уточнения температур ликвидуса для заданного состава.

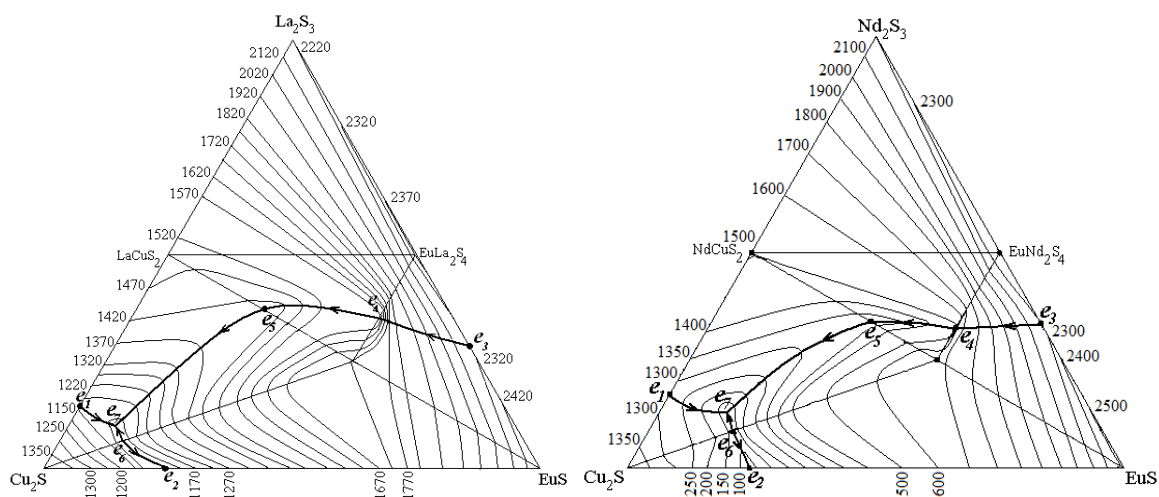


Рисунок 12. Проекция поверхности ликвидуса систем  $\text{EuS-Ln}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ). На рисунке представлено: положение изотерм поверхности ликвидуса с шагом 50-100 градусов, линии изменения составов эвтектик в тройной системе ( $e_1 e_7; e_6 e_7; e_6 e_2; e_3 e_4 e_5 e_7$ ), положение конод

**Термохимические характеристики фазовых превращений в системах  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ ,  $\text{LnCuS}_2\text{-EuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S-EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ),  $\text{Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Gd}$ ).** Построенные фазовые диаграммы систем позволяют составить балансные уравнения фазовых превращений (табл. 4). Для соединений  $\text{LnCuS}_2$  (СТ  $\text{CuLaS}_2$ ) установлено понижение температур и теплот инконгруэнтного плавления. Для соединения  $\text{GdCuS}_2$  зафиксирована теплота перехода из низко- в высокотемпературную модификацию при 1352 К, 23 Дж/г.

Таблица 4

Балансные уравнения фазовых превращений в системах  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ),  $\text{Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3\text{-EuS}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ )

Вид фазового превращения	Нонвариантные точки		Уравнения фазовых превращений	$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г
	Состав	T, К		
<b>Система <math>\text{Cu}_2\text{S-EuS}</math></b>				
Перитектоидное фазовое превращение в ТР на основе $\text{Cu}_2\text{S}$	6.5 мол. % EuS	379	$0.95 \text{ TP } \beta\text{-Cu}_2\text{S} (0.015 \text{ EuS}; 0.985 \text{ Cu}_2\text{S}) + 0.05 \text{ TP EuS} (0.985 \text{ EuS}; 0.015 \text{ Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow \text{TP } \alpha\text{-Cu}_2\text{S} (0.065 \text{ EuS}; 0.935 \text{ Cu}_2\text{S})$	26
Плавление эвтектики	24.5 мол. % EuS	1069	$0.89 \text{ TP } \beta\text{-Cu}_2\text{S} (0.155 \text{ EuS}; 0.845 \text{ Cu}_2\text{S}) + 0.11 \text{ TP EuS} (0.945 \text{ EuS}; 0.055 \text{ Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow \text{Ж} (0.245 \text{ EuS}; 0.755 \text{ Cu}_2\text{S})$	38
Инконгруэнтный распад ТР на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$	7.0 мол. % EuS	1186	$\text{TP } \beta\text{-Cu}_2\text{S} (0.07 \text{ EuS}; 0.93 \text{ Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow 0.72 \text{ TP } \gamma\text{-Cu}_2\text{S} (0.035 \text{ EuS}; 0.965 \text{ Cu}_2\text{S}) + 0.28 \text{ Ж} (0.16 \text{ EuS}; 0.84 \text{ Cu}_2\text{S})$	12
<b>Системы <math>\text{Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3</math> (<math>\text{Ln} = \text{La-Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}</math>)</b>				
Инконгруэнтное плавление соединения $\text{LaCuS}_2$	50 мол. % $\text{La}_2\text{S}_3$	1471	$\text{LaCuS}_{2\text{TB}} (0.50 \text{ La}_2\text{S}_3; 0.50 \text{ Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow 0.84 \text{ Ж} (0.41 \text{ La}_2\text{S}_3; 0.59 \text{ Cu}_2\text{S}) + 0.16 \text{ TP } \beta\text{-La}_2\text{S}_3 (0.967 \text{ La}_2\text{S}_3; 0.033 \text{ Cu}_2\text{S})$	93
Инконгруэнтное плавление соединения $\text{CeCuS}_2$	50 мол. % $\text{Ce}_2\text{S}_3$	1465	$\text{CeCuS}_{2\text{TB}} (0.50 \text{ Ce}_2\text{S}_3; 0.50 \text{ Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow 0.84 \text{ Ж} (0.413 \text{ Ce}_2\text{S}_3; 0.587 \text{ Cu}_2\text{S}) + 0.16 \text{ TP } \gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3 (0.95 \text{ Ce}_2\text{S}_3; 0.05 \text{ Cu}_2\text{S})$	46
Инконгруэнтное плавление соединения $\text{PrCuS}_2$	50 мол. % $\text{Pr}_2\text{S}_3$	1455	$\text{PrCuS}_{2\text{TB}} (0.50 \text{ Pr}_2\text{S}_3; 0.50 \text{ Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow 0.80 \text{ Ж} (0.40 \text{ Pr}_2\text{S}_3; 0.60 \text{ Cu}_2\text{S}) + 0.20 \text{ TP } \gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3 (0.90 \text{ Pr}_2\text{S}_3; 0.10 \text{ Cu}_2\text{S})$	52

Инконгруэнтное плавление соединения $\text{NdCuS}_2$	50 мол. % $\text{Nd}_2\text{S}_3$	1429	$\text{NdCuS}_{2\text{TB}}$ (0.50 $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ; 0.50 $\text{Cu}_2\text{S}$ ) $\leftrightarrow$ 0.80 Ж (0.40 $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ; 0.60 $\text{Cu}_2\text{S}$ ) + 0.20 TP $\gamma$ - $\text{Nd}_2\text{S}_3$ (0.90 $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ; 0.10 $\text{Cu}_2\text{S}$ )	51
Инконгруэнтное плавление соединения $\text{SmCuS}_2$	50 мол. % $\text{Sm}_2\text{S}_3$	1432	$\text{SmCuS}_{2\text{TB}}$ (0.50 $\text{Sm}_2\text{S}_3$ ; 0.50 $\text{Cu}_2\text{S}$ ) $\leftrightarrow$ 0.84 Ж (0.43 $\text{Sm}_2\text{S}_3$ ; 0.57 $\text{Cu}_2\text{S}$ ) + 0.16 TP $\gamma$ - $\text{Sm}_2\text{S}_3$ (0.88 $\text{Sm}_2\text{S}_3$ ; 0.12 $\text{Cu}_2\text{S}$ )	35
Полиморфный переход $\alpha$ - $\text{GdCuS}_2 \leftrightarrow \beta$ - $\text{GdCuS}_2$	50 мол. % $\text{Gd}_2\text{S}_3$	1352	$\alpha$ - $\text{GdCuS}_2 \leftrightarrow \beta$ - $\text{GdCuS}_2$	23
Инконгруэнтное плавление соединения $\text{GdCuS}_2$	50 мол. % $\text{Gd}_2\text{S}_3$	1470	-	26
<b>Системы <math>\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{EuS}</math> (Ln = La, Nd, Gd)</b>				
Инконгруэнтное плавление соединения $\text{EuNdCuS}_3$	1 $\text{NdCuS}_2$ :1 $\text{EuS}$	1470	$\text{EuNdCuS}_{3\text{TB}}$ (0.50 $\text{EuS}$ ; 0.50 $\text{NdCuS}_2$ ) $\leftrightarrow$ 0.18 TP $\text{EuS}$ (0.885 $\text{EuS}$ ; 0.115 $\text{NdCuS}_2$ ) + 0.82 Ж (0.415 $\text{EuS}$ ; 0.585 $\text{NdCuS}_2$ )	39
Система $\text{NdCuS}_2-\text{EuS}$ плавление эвтектики	32.0 мол. % $\text{EuS}$	1318	0.36 $\text{NdCuS}_{2\text{TB}}$ + 0.64 $\text{EuNdCuS}_3$ (0.50 $\text{EuS}$ ; 0.50 $\text{NdCuS}_2$ ) $\leftrightarrow$ Ж (0.32 $\text{EuS}$ ; 0.68 $\text{NdCuS}_2$ )	22
Инконгруэнтное плавление соединения $\text{EuLaCuS}_3$	1 $\text{LaCuS}_2$ :1 $\text{EuS}$	1539	$\text{EuLaCuS}_{3\text{TB}}$ (0.50 $\text{EuS}$ ; 0.50 $\text{LaCuS}_2$ ) $\leftrightarrow$ 0.22 TP $\text{EuS}$ (0.89 $\text{EuS}$ ; 0.11 $\text{LaCuS}_2$ ) + 0.78 Ж (0.39 $\text{EuS}$ ; 0.61 $\text{LaCuS}_2$ )	52
Система $\text{LaCuS}_2-\text{EuS}$ плавление эвтектики	26.0 мол. % $\text{EuS}$	1373	0.48 $\text{LaCuS}_{2\text{TB}}$ + 0.52 $\text{EuLaCuS}_3$ (0.50 $\text{EuS}$ ; 0.50 $\text{LaCuS}_2$ ) $\leftrightarrow$ Ж (0.26 $\text{EuS}$ ; 0.74 $\text{LaCuS}_2$ )	24
Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuNdCuS}_3$ плавление эвтектики	20.5 мол. % $\text{EuNdCuS}_3$	1142	0.87 TP $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ (0.085 $\text{EuNdCuS}_3$ ; 0.915 $\text{Cu}_2\text{S}$ ) + 0.13 $\text{EuNdCuS}_{3\text{TB}}$ $\leftrightarrow$ Ж (0.205 $\text{EuNdCuS}_3$ ; 0.795 $\text{Cu}_2\text{S}$ )	12
Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuNdCuS}_3$ инконгруэнтный распад TP на основе $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$	2.5 мол. % $\text{EuNdCuS}_3$	1278	TP $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ (0.025 $\text{EuNdCuS}_3$ ; 0.975 $\text{Cu}_2\text{S}$ ) $\leftrightarrow$ 0.83 TP $\gamma$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ (0.015 $\text{EuNdCuS}_3$ ; 0.985 $\text{Cu}_2\text{S}$ ) + 0.17 Ж (0.075 $\text{EuNdCuS}_3$ ; 0.925 $\text{Cu}_2\text{S}$ )	-
Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuLaCuS}_3$ инконгруэнтный распад TP на основе $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$	4.0 мол. % $\text{EuLaCuS}_3$	1203	TP $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ (0.04 $\text{EuLaCuS}_3$ ; 0.96 $\text{Cu}_2\text{S}$ ) $\leftrightarrow$ 0.71 TP $\gamma$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ (0.015 $\text{EuLaCuS}_3$ ; 0.985 $\text{Cu}_2\text{S}$ ) + 0.29 Ж (0.10 $\text{EuLaCuS}_3$ ; 0.90 $\text{Cu}_2\text{S}$ )	7
Система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuLaCuS}_3$ плавление эвтектики	14.7 мол. % $\text{EuLaCuS}_3$	1122	0.91 TP $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{S}$ (0.065 $\text{EuLaCuS}_3$ ; 0.935 $\text{Cu}_2\text{S}$ ) + 0.09 $\text{EuLaCuS}_{3\text{TB}}$ $\leftrightarrow$ Ж (0.147 $\text{EuLaCuS}_3$ ; 0.853 $\text{Cu}_2\text{S}$ )	38
Инконгруэнтное плавление соединения $\text{EuGdCuS}_3$	50.0 мол. % $\text{EuS}$	1720	$\text{EuGdCuS}_{3\text{TB}}$ (0.50 $\text{EuS}$ ; 0.50 $\text{GdCuS}_2$ ) $\leftrightarrow$ 0.07 TP $\text{EuS}$ (0.91 $\text{EuS}$ ; 0.08 $\text{GdCuS}_2$ ) + 0.93 Ж (0.47 $\text{EuS}$ ; 0.53 $\text{GdCuS}_2$ )	8

### Выводы

1. В ряду впервые полученных соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  (Ln = La-Nd, Sm) выявлены три типа кристаллических структур ромбической сингонии с симметрией  $R\bar{3}m$ . Соединения  $\text{EuLaCuS}_3$  и  $\text{EuCeCuS}_3$  не образуют полиморфных модификаций и принадлежат к СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$ . Соединения,  $\text{EuPrCuS}_3$ ,  $\text{EuNdCuS}_3$  имеют две модификации: низкотемпературную СТ  $\text{BaLaCuS}_3$  и высокотемпературную СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$ . Соединение  $\text{EuSmCuS}_3$  изоструктурно  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ . В ряду изоструктурных соединений уменьшение параметров, объема э.я. коррелирует с изменением ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$ .

Скачкообразное увеличение объема э.я., плотности, уменьшение координационного числа ( $\text{Ln}^{3+}$ ) наблюдается при переходе от Nd к Sm, что подтверждает тетрадный эффект, смену СТ. Разработан способ получения порошка сложного сульфида  $\text{EuLaCuS}_3$  из шихты, содержащей микро- и наноразмерные частицы.

2. Тип фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$  проявляется и в разрезах  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ). Впервые построены фазовые диаграммы систем, которые эвтектического типа с образованием открытой области ТР на основе  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ ,  $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$  и закрытой на основе  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ . Системы  $\text{LnCuS}_2-\text{EuS}$  с образованием инкогруэнтно плавящегося соединения  $\text{EuLnCuS}_3$  и областью ТР на основе  $\text{EuS}$ . В системах  $\text{EuS}-\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) имеется ТР  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3-\text{EuLn}_2\text{S}_4$  (СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ), ТР на основе  $\text{EuS}$  и эвтектика между фазами  $\text{EuLn}_2\text{S}_4$  и  $\text{EuS}$ . В ряду РЗЭ La-Nd-Gd закономерно понижаются параметры э.я. соединений  $\text{EuLn}_2\text{S}_4$ , температуры плавления эвтектик (2280 К→2100 К), растворимость на основе  $\text{EuS}$ ; увеличивается микротвердость; состав эвтектики смещается к соединению  $\text{EuLn}_2\text{S}_4$ .

3. В ряду РЗЭ наблюдается понижение термической устойчивости и теплот фазовых превращений соединений:  $\text{EuLnCuS}_3$  СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  (1539 К→1470 К; 52 Дж/г→39 Дж/г);  $\text{LnCuS}_2$  СТ  $\text{CuLaS}_2$  (1471 К→1432 К; 93 Дж/г→23 Дж/г);  $\text{EuLn}_2\text{S}_4$  СТ  $\text{Th}_3\text{P}_4$  (2420 К→2300 К). Изменение у соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  типа структуры на  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$  привело к увеличению их термической стабильности (температуры плавления 1583К→1720 К).

4. Составлены балансные уравнения фазовых превращений в системах  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{EuS}-\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$ . Теплоты и температуры эвтектик составляют:  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$  38 Дж/г, 1069 К;  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) 38-12 Дж/г, 1122-1142 К;  $\text{LnCuS}_2-\text{EuS}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) 24-22 Дж/г, 1373-1318 К. Теплоты и температуры инкогруэнтного распада ТР на основе  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$  составляют:  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}$  12 Дж/г, 1186 К;  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuLaCuS}_3$  7 Дж/г, 1203 К.

5. В ряду РЗЭ La-Nd-Gd меняется характер триангуляции систем  $\text{EuS}-\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$  при 970 К. Общим является то, что в равновесии находятся соединения  $\text{EuLnCuS}_3$  с сульфидами  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{EuS}$ ,  $\text{LnCuS}_2$ ,  $\text{EuLn}_2\text{S}_4$ ; соединение  $\text{LnCuS}_2$  и ТР  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3-\text{EuLn}_2\text{S}_4$ . В системе  $\text{EuS}-\text{Gd}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$  соединение  $\text{EuGdCuS}_3$  так же находится в равновесии с ТР фазы  $\text{C}_0$  бертоллидного типа. Установлено подобие поверхности ликвидуса и полей первичной кристаллизации фаз  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ ,  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{EuS}$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3(\text{EuLn}_2\text{S}_4)$ ,  $\text{LnCuS}_2$ ,  $\text{EuLnCuS}_3$  в системах  $\text{EuS}-\text{Ln}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ).

#### **Основные публикации по теме диссертации:**

*статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ*

1. Андреев О.В. Фазовые диаграммы разрезов системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}-\text{Nd}_2\text{S}_3$  / О.В. Андреев, А.В. Русейкина, Л.А. Соловьев // Журн. неорг. химии. – 2011. – Т. 56. – № 5. – С. 843-848.
2. Андреев О.В. Теплоты плавления соединений  $\text{LnCuS}_2$  / О.В. Андреев, А.В. Русейкина // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. – № 5. – С.186-189.
3. Андреев О.В. Ликвидус системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuS}-\text{Nd}_2\text{S}_3$  / О.В. Андреев, А.В. Русейкина // Вестник Омского государственного университета. – 2010. – № 4. – С. 95-100.

4. Андреев О.В. Синтез соединений  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ), температуры и теплоты их плавления / О.В. Андреев, А.В. Русейкина // Вестник Тюменского государственного университета. – 2010. – № 3. – С. 221-227.  
*статьи, учебные пособия, тезисы докладов*
5. Андреев О.В. Использование треугольника Таммана, микроструктуры для определения нонвариантных точек в системе  $\text{Cu}_2\text{S-EuLaCuS}_3$  / О.В. Андреев, А.В. Русейкина, В.П. Харитоновна // Вестник Тюменского государственного университета. – 2009. – № 6. – С. 257-262.
6. Русейкина А.В. Дифференциальный термический анализ и калориметрия: Лабораторный практикум / А.В. Русейкина, О.В. Андреев. – Тюмень: ТюмГУ, 2008. – 128 с.
7. Русейкина А.В. Эволюция мезо- и нанозерен в процессе получения новых магнитных материалов  $\text{EuLnCuS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Sm}$ ) [Электронный ресурс] / А.В. Русейкина, О.В. Андреев // Международный конкурс работ молодых ученых в области нанотехнологий. III Международный форум по нанотехнологиям, Москва, 1-3 ноября 2010: тез. докл. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. – URL: <http://www.rusnanoforum.ru/Document.aspx/Download/30526> (дата обращения: 25.03.2011).
8. Русейкина А.В. Фазовые состояния в системах  $\text{Eu-S-Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Dy}$ ) / А.В. Русейкина, О.В. Андреев // Физико-химический анализ природных и технических систем: сб. ст. – Тюмень: ТюмГУ, 2008. – С. 132-140.
9. Rusejkina A.V. Experimental research of thermodynamic characteristics of phases in  $\text{Cu}_2\text{S-EuS}$  system / A.V. Rusejkina, O.V. Andreev, N.A. Khritokhin // Abstracts of the XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Kazan, 29 June – 3 July 2009. – Kazan: IPH «Butlerov Heritage» Ltd, 2009. – V. 2. – P. 306.
10. Русейкина А.В. Мезо- и наносостояния соединения  $\text{EuNdCuS}_3$  / А.В. Русейкина, О.В. Андреев, Л.А. Соловьев // Тез. докл. X Юбилейной Междун. науч. конф. «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии» г. Ставрополь, 17-22 октября 2010. – Ставрополь: СевКавГТУ, 2010. – С. 384-386.
11. Русейкина А.В. Структура соединения  $\text{EuSmCuS}_3$  / А.В. Русейкина, Л.А. Соловьев, О.В. Андреев // Тез. докл. Всерос. науч. конф. «Актуальные проблемы химии. Теория и практика» г. Уфа, 21-23 октября 2010. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2010. – С. 89.
12. Русейкина А.В. Структура соединения  $\text{EuPrCuS}_3$  / А.В. Русейкина, Л.А. Соловьев // Тез. докл. II Междунар. конф. РХО им. Д.И. Менделеева «Инновационные химические технологии и биотехнологии новых материалов и продуктов» г. Москва, 28-29 сентября 2010. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – С. 161-162.
13. Русейкина А.В. Фазовые равновесия в системе  $\text{CuLaS}_2\text{-EuS}$  / А.В. Русейкина, О.В. Андреев // Тез. докл. IX Междунар. Курнаковского совещания по физико-химическому анализу г. Пермь, 5 – 9 июля 2010. – Пермь: Пермский государственный университет, 2010. – С. 237.
14. Русейкина А.В. Эволюция зерен при синтезе порошка  $\text{EuLaCuS}_3$  / А.В. Русейкина, О.В. Андреев // Тез. докл. XXIII Рос. конф. по электронной микроскопии г. Черногловка, 31 мая – 4 июня 2010. – Черногловка: «Богородский печатник», 2010. – С. 127-128.
15. Русейкина А.В. Синтез и структура соединения  $\text{EuCeCuS}_3$  / А.В. Русейкина, Р.Н. Вахапова // Тез. докл. XX Рос. молодеж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвящ. 90-летию Урал. гос. ун-та им. А.М. Горького г. Екатеринбург, 20-24 апреля 2010. – Екатеринбург: Урал. ун-т, 2010. – С. 278.
16. Русейкина А.В. Фазовые равновесия в системе  $\text{CuGdS}_2\text{-EuS}$  / А.В. Русейкина, И.В. Аксенова, О.А. Новикова // Тез. докл. XXI Рос. молодеж. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвящ. 150-летию со дня рожд. академика Н.Д. Зелинского г. Екатеринбург, 19-23 апреля 2011. – Екатеринбург: Урал. ун-т, 2011. – С. 261-262.