



004614275

Белая

БЕЛАЯ Светлана Вячеславовна

**ПОЛИСУЛЬФИДЫ ПРАЗЕОДИМА И ГОЛЬМИЯ:
РОСТ КРИСТАЛЛОВ, ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ,
СТРУКТУРА, СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

25 НОЯ 2010

Новосибирск – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук Васильева Инга Григорьевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Федоров Владимир Ефимович
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

кандидат физико-математических наук Кидяров Борис Иванович
Учреждение Российской академии наук
Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН

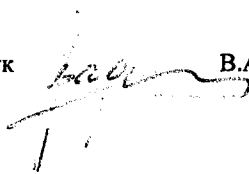
Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук
Институт «Международный томографический центр» СО РАН

Защита состоится « 24 » ноября 2010 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Учреждении Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Автореферат разослан « 22 » октября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук



В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Явление кластерообразования в низкоразмерных системах и широкий спектр новых соединений, физика и свойства которых интересны, разнообразны и полезны для практики, являются объектами быстро развивающейся области химии и физики твердого тела. Изучение низкоразмерных систем с протяженными металл-металл взаимодействиями уже привело к открытию новых соединений с уникальными сверхпроводящими свойствами, и эти успехи послужили стимулом к усиленному поиску новых низкоразмерных систем и соединений с управляемой вариацией физических характеристик. С этих позиций полисульфиды редкоземельных элементов (РЗЭ) с протяженными сера-сера структурными фрагментами являются уникальными объектами. Благодаря пространственному упорядочению структурных дефектов, эти объекты проявляют состояние волн зарядовой плотности, которое, являясь коллективным электронным состоянием, приводит к необычному поведению физических свойств. Тем не менее, физические и физико-химические свойства рассматриваемых соединений мало изучены, особенно для полисульфидов празеодима и гольмия, для которых все имеющиеся данные получены на порошкообразных объектах, диагностика которых часто некорректна по причине невозможности применять к ним многие информативные методы. Ненадежность имеющихся данных, касающихся фундаментальных свойств полисульфидов празеодима и гольмия, и получение надежной информации об их составе, атомной и электронной структуре требует проведения эксперимента на качественно новом уровне, что могут обеспечить кристаллы размера, достаточного и для определения структуры, и для измерения физических свойств. Объектом исследования выбраны системы $Pg - S$ и $Ho - S$, в области составов 60,0-66,7 ат.% серы, где Pg и Ho являются представителями двух разных – цериевой и иттриевой подгрупп ряда РЗЭ, и как менее изученные среди систем с другими РЗЭ. Ожидаемое различие свойств соединений этих подгрупп обусловлено законом вторичной периодичности, что важно для понимания закономерностей фазообразования в полисульфидных системах ряда РЗЭ.

Диссертационная работа выполнена в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в соответствии с общим планом научно-исследовательских работ СО РАН по теме 23.3.2. «Синтез, исследование состава, структуры и свойств гидридов, сложных интерметаллидов, сульфид- и оксид-содержащих фаз в период с 1998 по 2005 гг.» Работа была поддержана грантом РФФИ № 00-15-97448 и грантом Минпромнауки НШ-1042.2003.3.

Цель настоящей работы состояла в получении кристаллов высших полисульфидов празеодима и гольмия методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава для изучения $P-T-x$ диаграмм выбранных

систем с определением числа, состава и полей стабильности полисульфидных фаз, и в получении новых знаний о полисульфидах РЗЭ как о соединениях и о перспективе их практического использования.

В задачи исследования входило:

- получение кристаллов полисульфидов празеодима и гольмия при разных давлениях пара серы и градиентах температур с высоким выходом фракции кристаллов размером 2-5 мм;
- характеристика индивидуальных кристаллов разных опытов по цвету, форме, плотности, составу с определением фазового состояния продуктов кристаллизации;
- структурные исследования кристаллов полисульфидов празеодима и гольмия с выявлением особенностей строения их анионного слоя;
- измерение температурной зависимости давления пара серы высших полисульфидов празеодима и гольмия в широкой области температур и построение p_S-T-x диаграмм систем Ln – S в области 60,0-66,7 ат.% S; получение термодинамических характеристик индивидуальных полисульфидов празеодима и гольмия, а также процессов их диссоциации;
- измерение основных оптических и магнитных свойств кристаллов высших полисульфидов празеодима и гольмия.

Научная новизна. Изучено влияние условий кристаллизации на формы роста, размер и состав кристаллов полисульфидов празеодима и гольмия, и установлено, что PrS_2 и $\text{HoS}_{1,837}$ являются предельно насыщенными по сере в этих системах. Определена моноклиная структура полисульфида $\text{HoS}_{1,837(3)}$ (Ho_6S_{11} , $Z=4$).

Установлено, что вместе с кристаллами моноклиной структуры кристаллизуется еще и фаза другого состава, $\text{HoS}_{1,885(5)}$, нестехиометрическая, тетрагональной симметрии и с разупорядочением анионного слоя. Ее содержание, определенное по методике количественного рентгенографического фазового анализа, в общей массе кристаллов не превышает 10 мас.%. По совокупности характеристик она является метастабильной и реализуется в соответствии с правилом Оствальда.

Впервые тензиметрическим статическим мембранным методом измерено равновесное давление пара серы над высшими полисульфидами празеодима и гольмия в широком интервале температур в закрытом объеме и построены p_S-T-x диаграммы систем $\text{PrS}_2 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ и $\text{Ho}_6\text{S}_{11} - \text{Ho}_2\text{S}_3$. Из этого эксперимента следует, что процесс термической диссоциации PrS_2 проходит ступенчато с образованием четырех промежуточных фаз $\text{PrS}_{1,900(2)}$, $\text{PrS}_{1,846(6)}$, $\text{PrS}_{1,766(8)}$ и $\text{PrS}_{1,702(7)}$, а $\text{HoS}_{1,83(1)}$ является единственным термодинамически стабильным полисульфидом в системе. Доказано, что все полисульфидные фазы являются фазами постоянного состава, а области стабильности промежуточных фаз лежат в узком интервале величин p и T . Термодинамически определенные иррациональные составы фаз

находятся в согласии с кристаллохимическими формулами PrS_2 , $\text{Pr}_{10}\text{S}_{19}$, Pr_7S_{13} , Pr_5S_9 , Pr_3S_5 и Ho_6S_{11} , соответственно, отражающими их стехиометрию и упорядочение анионного слоя. На базе тензиметрических данных получены термодинамические характеристики индивидуальных полисульфидов празеодима и гольмия, а также процессов их диссоциации.

Измерены оптические свойства высших полисульфидов празеодима и гольмия; по результатам измерений определена оптическая ширина запрещенной зоны как 1,62 эВ (300К) для PrS_2 и 2,13 эВ (300К) для Ho_6S_{11} . Установлены границы областей прозрачности для обоих полисульфидов, как 0,6 и 14 мкм, внутри которых присутствуют селективные полосы поглощения, обусловленные электронными переходами в ионах Ln^{3+} .

Измерены магнитные свойства PrS_2 и Ho_6S_{11} . Показано, что ионы металла в этих соединениях имеют степень окисления +3, взаимодействие между ними при 80-300К носит парамагнитный характер, а ниже ~80К наблюдается появление антиферромагнитных обменных взаимодействий.

Практическая значимость работы.

Показана практическая полезность диагностики кристаллов по их макроскопическим свойствам с возможностью разделять кристаллы с разными составами, плотностью, цветом и формой. Полученная фазовая p - T - x диаграмма системы $\text{PrS}_2 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ является основой для целенаправленного синтеза и роста кристаллов промежуточных полисульфидов празеодима, интерес к которым обусловлен появлением в анионном слое протяженных кластеров серы. Термодинамические характеристики полисульфидов празеодима и процессов их диссоциации могут быть рекомендованы для включения в справочные издания. Оптическая прозрачность в видимой и ИК области от 0,6 до 14,3 мкм и полупроводниковые свойства PrS_2 и Ho_6S_{11} определяют возможные области их практического использования в оптоэлектронике.

На защиту выносятся:

- физико-химические условия получения кристаллов полисульфидов празеодима и гольмия, предельно насыщенных серой, PrS_2 и Ho_6S_{11} , методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве KI;
- комплекс методик для определения состава, плотности и структуры кристаллов полисульфидов празеодима и гольмия;
- результаты экспериментального изучения $p(T)$ зависимостей и построения $p_{\text{парц}}-T-x$ диаграмм систем $\text{PrS}_2 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ и $\text{Ho}_6\text{S}_{11} - \text{Ho}_2\text{S}_3$;
- результаты расчета термодинамических характеристик индивидуальных полисульфидов празеодима и гольмия и процессов их диссоциации из тензиметрических данных;
- результаты измерений оптических и магнитных свойств кристаллов PrS_2 и Ho_6S_{11} .

Личный вклад автора. Планирование и проведение экспериментов по кристаллизации, синтезу порошков полисульфидов празеодима и гольмия, микроскопическое исследование цвета и формы индивидуальных кристаллов, определение их состава и плотности, количественный фазовый анализ кристаллов и порошков полисульфидов гольмия, тензиметрический эксперимент и построение $P_{\text{парц}}-T$ -х диаграмм, расчет термодинамических характеристик были выполнены лично автором. Соискатель обсуждал данные разных методов с руководителем и другими специалистами для приведения их к согласованному представлению.

Апробация работы: Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: Third APAM topical seminar "Asian Properties in Materials Development" (Новосибирск, 1999), 4-th International conference on *f*-elements (Мадрид, 2000), Всероссийская конференция Химия твердого тела и функциональные материалы (Екатеринбург, 2000), IX Национальная конференция по росту кристаллов (Москва, 2000), III Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2001), XI Национальная конференция по нестехиометрии твердого тела: фундаментальные и прикладные исследования (Дрезден, 2002), X Национальная конференция по росту кристаллов (Москва, 2002), Конференция, посвященная 100-летию А.В.Николаева (Новосибирск, 2002), IX European conference on the solid-state chemistry (Штуттгарт, 2003).

Публикации: Результаты работы опубликованы в 8 статьях (из них 3 – в журналах, рекомендованных ВАК) и в 8 тезисах докладов и материалах конференций.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 53 рисунка и 21 таблицу. Работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка цитируемой литературы (97 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обусловлена актуальность поставленной задачи, определены цели работы, указана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературных данных по исследованию состава, структуры и физических свойств полисульфидов РЗЭ. Обобщены данные первого этапа исследований порошков, касающиеся определения состава и структуры полисульфидов РЗЭ. Показана низкая степень их надежности и необходимость получения полисульфидов в виде кристаллов размером, пригодным не только для структурных, но и для физико-химических и физических измерений. Анализ прежних работ по кристаллизации обосновывает выбор раствор-расплавного метода, как основного для роста кристаллов полисульфидов РЗЭ. Сопоставлены

структурные данные полисульфидов РЗЭ, полученные разными методами на порошкообразных образцах и монокристаллах, и показано их разнообразие, обусловленное как ошибками в измерениях, так и невысоким качеством самих объектов. Изложены принципы двух методов изучения фазовых диаграмм систем $\text{LnS}_2 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ – метода непрерывного взвешивания и метода статической мембранной тензиметрии, отражающие преимущество последнего, как наиболее чувствительного к изменению состава твердой фазы, находящейся в равновесии с паром, и более точного в определении числа и состава промежуточных фаз. Приведены данные по системам, уже изученным этим методом с демонстрацией их высокой надежности. Представлены данные изучения оптических свойств полисульфидов NdS_2 и Dy_6S_{11} с определением области прозрачности и ширины запрещенной зоны, изучено магнитное поведение CeS_2 в зависимости от приложенного поля и температуры. На фоне изложенных выше данных видно, что полисульфиды празеодима и гольмия остаются мало изученными, и требуется их исследование на качественно новом уровне. Это и определяет основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе описаны эксперименты по росту кристаллов полисульфидов празеодима и гольмия методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава и методы характеристики кристаллов. Исходными веществами были: $\alpha\text{-Pr}_2\text{S}_3$, $\delta\text{-Ho}_2\text{S}_3$ $\alpha\text{-S}$ и KI , последний из которых служит флюсом; описана процедура их обезвоживания, проводимая для исключения из системы кислорода, а также предотвращения более быстрого разрушения стенок кварцевой ампулы при воздействии на них расплава KI в присутствии воды. Опыты по кристаллизации выполняли в горизонтальной или вертикальной печи. Исходная шихта загружалась в кварцевую ампулу, ампулу вакуумировали, запаивали и помещали в печь. Рост кристаллов проходил в градиенте температур в течение 30-ти суток с последующим охлаждением со скоростью $2^\circ/\text{час}$. Для выделения кристаллов из продуктов кристаллизации KI вымывали водой, а свободную серу экстрагировали толуолом. Следующие методики использовали для характеристики кристаллов: микроскопия – отбор кристаллов по цвету и форме; метод микробюретки – измерение плотности индивидуальных кристаллов весом 2-5 мг; титриметрия – определение содержания Ln , S в навесках 0,05-0,1 г с погрешностью 0,2 мас.%; пламенная фотометрия – определение содержания включений KI ; рентгеноструктурный анализ (РСА) монокристалла – определение структуры, состава и рентгеновской плотности; условия съемки дифрактограмм для проведения количественного фазового анализа кристаллизовавшихся полисульфидов. Приведены условия записи КР-спектров, спектров диффузного отражения и спектров поглощения и измерения температурной

зависимости магнитной восприимчивости. Описаны методика статической мембранной тензиметрии и условия тензиметрического эксперимента.

В третьей главе описан эксперимент по кристаллизации полисульфидов празеодима и гольмия из раствора в расплаве KI. Специальным экспериментом установлено, что Ho_2S_3 не растворяется в KI в интервале 693-750°C, а первоначально образуется полисульфид гольмия, участвующий далее в процессе перекристаллизации. В разных опытах варьировали следующие условия: температуру зоны растворения ($T_{\text{гор}}$), ответственную за полноту растворения исходного полисульфида, градиент температур $\Delta T = T_{\text{гор}} - T_{\text{хол}}$, ответственный за пересыщение раствора-расплава, давление пара серы ($P(\text{S}_n)$), влияющее на фазовый состав кристаллов, геометрию ампулы (длина и диаметр ампулы – $l_{\text{амп}}$, $d_{\text{амп}}$ соответственно) и горизонтальный или вертикальный вариант печи, влияющие на форму роста кристаллов. Среди компонентов шихты Ln_2S_3 , S, KI, при постоянном массовом соотношении $\text{Ln}_2\text{S}_3 : \text{KI} \approx 1 : 10$, переменной в опытах была масса серы, которая обеспечивала заданное давление пара в ампуле и присутствие серы в жидком состоянии в качестве второго компонента растворителя. Условия некоторых опытов, а также выход кристаллов с наибольшим размером приведены в табл. 1.

Таблица 1
Условия и результаты опытов по росту кристаллов

Опыт №	$T_{\text{хол}}$, °C	$T_{\text{гор}}$, °C	$P(\text{S}_n)$, Па·10 ⁵	Кол-во S_x в опыте, об. %*	Специфика эксперимента	Выход кристаллов размером 1-3 мм, мас. %
PrS_2	700	715	~10	-		35
HoS_{2-x}						
1	700	713	~10	-		2
2	693	713	15,8	5		2
3	693	713	15,8	50	Большое кол-во S_x	6
4	700	755	16,8	5	ΔT наибольший	33
5	735	752	16,8	-	вертикальная печь, горячая зона внизу, наибольшая $T_{\text{хол}}$	3
6	693	713	15,8	5	$d_{\text{амп}}/l_{\text{амп}} = 0,09$	2
7	693	704	15,8	5	$d_{\text{амп}}/l_{\text{амп}} = 0,33$	10

*Содержание S_x в растворе-расплаве при температуре опыта

В четвертой главе приведены результаты характеристики кристаллов по цвету, внешней форме, размеру, составу и плотности. Внешняя однородность кристаллов полисульфида празеодима, размером до 5 мм, представляющих собой темно-серые на отражение и темно-красные на просвет пластинки, не требовала детализации, тогда как очевидным было разнообразие макроскопических свойств кристаллов полисульфидов

гольмия. Исходный порошок полисульфида гольмия бордового цвета после перекристаллизации превращался в кристаллы желтого, бордового и темно-серого цвета. При этом растертые кристаллы имели одинаковый бордовый цвет, а их дифрактограммы были идентичны по числу и положению рефлексов. Зависимость цвета от толщины кристалла была объяснена наличием протяженных дефектов, таких как винтовые дислокации, включения растворителя, и образованием сростков.

Из табл.1 видно, что выход кристаллов полисульфидов гольмия наибольшего размера был максимальным при наибольших величинах $T_{\text{гор}}$ и ΔT .

Характерной чертой кристаллов было их слоистое строение с расположением слоев параллельно наиболее развитой грани, которая, как известно [1], параллельна слоям кристаллической структуры полисульфидов РЗЭ. Это являлось основанием для специальной подготовки образцов для исследования методом рентгеновской дифракции порошков с целью минимизации эффекта текстурирования, способного повлиять на интерпретацию рентгенограмм.

Результаты химического анализа и измерений плотности кристаллов показали, что в изученном интервале температур и давлений пара серы в системе с празеодимом кристаллизуются всегда кристаллы одного состава – PrS_2 , который был отнесен к высшему (предельно насыщенному серой) полисульфиду. В отличие от этого, брутто-состав полисульфидов гольмия, менялся от $\text{HoS}_{1,84}$ до $\text{HoS}_{2,12}$. Для понимания этого разнообразия была разработана система процедур, включающая измерение экспериментальной плотности кристаллов разного состава, определение содержания включений серы и нодистого калия, и привлечены данные РСА для двух полисульфидов гольмия – моноклинного и тетрагонального (подробно структурные данные рассмотрены ниже). По итогам этих измерений кристаллы были разделены на три фракции: чистые кристаллы состава $\text{HoS}_{1,84(2)}$ с $d_{\text{экс}} = 6,45 \pm 0,02$ г/см³; кристаллы, содержащие серу и КI, состава $\text{HoS}_{1,84} + \text{HoS}_{1,98}$ с $d_{\text{экс}} = 6,40 \pm 6,18$ г/см³ (0,2-0,6 мас.% КI, 0-1,7 мас.% S); кристаллы с большим избытком серы состава $\text{HoS}_{2,03} + \text{HoS}_{2,12}$ с $d_{\text{экс}} = 6,13 \pm 6,00$ г/см³ (0,8 мас.% КI, 1,7-2,6 мас.% S). Появление включений серы в кристаллах объяснено составом растворителя, содержащим жидкую серу, а включений КI – повышением вязкости расплава с понижением температуры.

Экспериментальная плотность кристаллов соответствовала теоретической плотности кристаллов моноклинного полисульфида состава $\text{HoS}_{1,837}$, чистых или с различным содержанием примесей. Кристаллы с составом $\text{HoS}_{1,84 \pm 0,02}$ использовали далее для тензиметрического эксперимента и измерений физических свойств.

В пятой главе приведены результаты исследования кристаллов полисульфидов празеодима и гольмия структурными методами.

Структура дисульфида празеодима PrS_2 (данные работы [2]) относится к пространственной группе $P2_1/b$, $Z = 4$, с параметрами $a = 4,054(1) \text{ \AA}$, $b = 8,058(1) \text{ \AA}$, $c = 8,079(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90,08(2)^\circ$; $d_{\text{рентг}} = 5,158 \text{ г/см}^3$. Такая полиморфная форма, $\alpha\text{-LnS}_2$, наблюдается и у дисульфидов других РЗЭ.

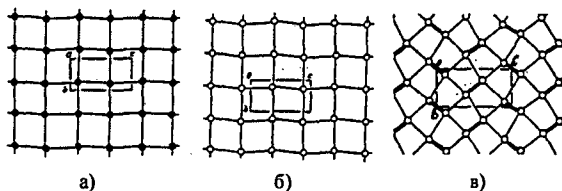


Рис. 1. Сетки слоев (Pr^{3+}) (а), (S^{2-}) (б) и (S_2^{2-}) (в) в структуре $\alpha\text{-PrS}_2$. Обозначения: Ln^{3+} — ●, S^{2-} — ○, S_2^{2-} — ○—○.

На рис. 1 показано строение слоев (Pr^{3+}), (S^{2-}) и (S_2^{2-}), где анионный слой состоит только из димеров серы, и кристаллохимическая формула выражается как $[\text{4}(\text{Pr}^{3+}\text{S}_2^{2-})]^{4+}[\text{2S}_2^{2-}]^{4-}$.

Семь монокристаллов полисульфидов гольмия в виде призм разного габитуса были выбраны для РСА (рис. 2). Только для одного кристалла, с формой I, определена тетрагональная структура, $P4/nmm$, $a = 3,820(1) \text{ \AA}$, $c = 7,840(3) \text{ \AA}$, $Z = 2$, состав $\text{HoS}_{1,885(5)}$ и $d_{\text{рентг}} = 6,542 \text{ г/см}^3$. Для этой Т-фазы внешняя форма кристалла соответствовала его симметрии.

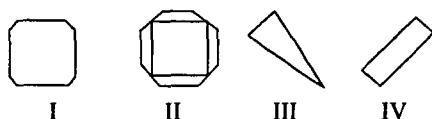


Рис. 2. Проекция габитуса исследованных кристаллов на базальную плоскость

Другие шесть кристаллов, в соответствии со своей формой I-IV, имели моноклинную структуру, $P2_1/m$, $a = 10,953 \text{ \AA}$, $b = 11,456 \text{ \AA}$, $c = 10,972 \text{ \AA}$, $Z = 24$, состав $\text{HoS}_{1,837(7)} \equiv \text{Ho}_6\text{S}_{11} (\text{Ho}_{24}\text{S}_{44})$ и $d_{\text{рентг}} = 6,49 \text{ г/см}^3$ (М-фаза).

На рис. 3 и 4 показано изменение строения анионного слоя для обоих типов найденных структур. Анионный слой Т-фазы представляет собой правильную квадратную сетку с расстоянием S—S $2,70 \text{ \AA}$, что меньше суммы двух ионных радиусов серы $3,48 \text{ \AA}$, но больше суммы двух ковалентных радиусов серы $2,08 \text{ \AA}$, и со статистически распределенными вакансиями

(рис. 3, в), тогда как анионный слой М-фазы содержит димеры серы (расстояние S—S равно $2,17 \text{ \AA}$), а также ионы одиночной серы, статистически распределенные

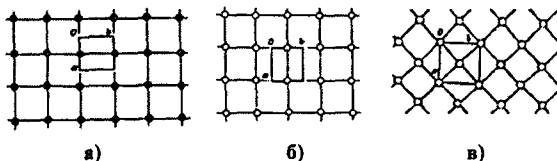
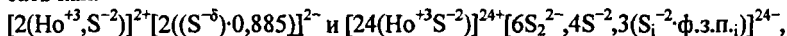


Рис. 3. Сетки слоев (Ho^{3+}) (а), (S^{2-}) (б) и (S_2^{2-}) (в) в структуре $\text{HoS}_{1,885}$

по трем позициям. При одновременном заполнении позиций 15 и 16 возможно образование кластеров серы большей размерности S_3^{2-} или S_4^{2-} (рис. 4, в). Кристаллохимические формулы для Т- и М-фаз можно записать как:



где второй член отражает состав анионного слоя, а ф.з.п. – фактор занятости позиций.

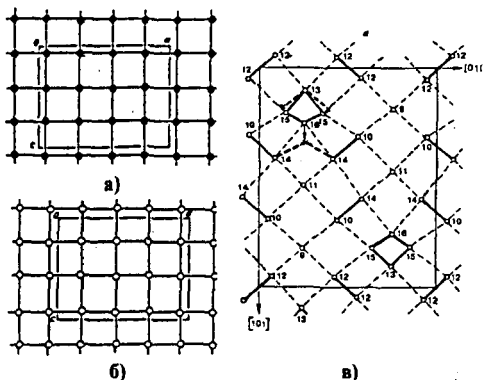


Рис. 4. Сетки слоев (Ho^{3+}) (а), (S^{2-}) (б) и (S_2^{2-}) (в) в структуре Ho_6S_{11}

ность образцов не влияет на соотношение интенсивностей этих рефлексов. По результатам определения этого соотношения на дифрактограммах, снятых с $\text{Cu} - K\beta$ излучением для лучшего разрешения характеристичного дублета $404_{\text{M}}060_{\text{M}}$, установлено, что среди кристаллов разных опытов всегда присутствует Т-фаза, и ее содержание меняется в пределах 4-13 мас.%.

В шестой главе представлены результаты тензиметрического эксперимента. Статическим методом в широком интервале температур в закрытом объеме измерены $p-T$ зависимости в условиях, когда потеря серы высшим полисульфидом позволяет сканировать всю область составов от LnS_2 до Ln_2S_3 при соответствующем подборе величин m/V , т.е. количества вещества и объема реакционной камеры. Во время этого эксперимента система проходит через изменение фазового состояния, регистрируемого точками излома на $p(T)$ зависимостях. Геометрический анализ этих зависимостей позволяет определять число и составы промежуточных фаз в системе с высокой точностью. Давление пара серы равновесного с твердой фазой измеряли в интервале температур 620-1230K (рис. 6 и 7). Каждая точка на линиях 1-5 (рис. 6) и линии 1 (рис. 7) соответствует моновариантному равновесию LnS_i (тв.), LnS_j (тв.), $\text{S}(\text{пар})$, а почти горизонтальные линии между ними составлены из точек дивариантного равновесия

Похожесть порошковых дифрактограмм Т- и М-фаз, рассчитанных из монокристалльных структурных данных делает трудным, хотя и возможным обнаружение Т-фазы в присутствии М-фазы (рис. 5). Характеристичным признаком присутствия Т-фазы служит возрастание интенсивности рефлекса 060_{M} относительно неизменной интенсивности рефлекса 404_{M} за счет вклада от рефлекса 020_{T} (рис. 5).

Отметим, что текстурированность образцов не влияет на соотношение интенсивностей этих рефлексов.

LnS_i (тв.), S(пар). Специфической особенностью процессов диссоциации высших полисульфидов является крайне медленная скорость установления равновесия (от 3 до 14 суток), поэтому подход к равновесию осуществляли только со стороны низких давлений.

Состав промежуточных фаз рассчитывали в точках излома линий моновариантного равновесия при переходе к дивариантному по формуле: $X_{\text{ат.}\%S} = 100 \cdot \{N_S - V \cdot \Sigma(M_n \cdot P_n) / (32,06 RT)\} / \{N_{Ln} + N_S - V \cdot \Sigma(M_n \cdot P_n) / (32,06 RT)\}$,

где N_S и N_{Ln} – количество молей S и Ln в исходном полисульфиде, T и P – температура и общее давление в точке излома, V – объем камеры, M_n – молекулярный вес олигомерных частиц серы в паре, S_n ($n=1+8$), P_n – парциальное давление S_n , рассчитанное из системы уравнений: $P = \Sigma P_n$ и $K_n = (P_2)^{n/2} / P_n$, значения K_n – равновесных констант полимеризации для широкого температурного диапазона взяты из [3].

Рис. 6 указывает на присутствие четырех промежуточных фаз в системе PrS₂ – Pr₂S₃. Их составы следующие: PrS_{1,900(2)}, PrS_{1,846(6)}, PrS_{1,766(8)}, PrS_{1,702(7)}. Независимость общего давления вдоль каждой моновариантной линии при заданной температуре от m/V служит доказательством того, что в системе отсутствуют конденсированные фазы переменного состава. Поэтому составы фаз, рассчитанные в любой точке излома на соответствующей моновариантной линии, хорошо сходятся между собой, указывая на отсутствие области гомогенности у обнаруженных фаз.

Термодинамически найденные иррациональные составы фаз были далее трансформированы в целочисленные, согласно кристаллохимическим формулам, известным для изотипных соединений с другими РЗЭ: Pr₁₀S₁₉, Pr₇S₁₃, Pr₄S₇ и Pr₃S₅, – которые отражают стехиометрию и упорядоченность анионного слоя этих промежуточных фаз. Полученная здесь равновесная p_S – T – x диаграмма системы PrS₂ – Pr₂S₃ с указанием полей стабильности каждой из фаз дает возможность выращивать кристаллы этих промежуточных полисульфидов в контролируемых условиях, и далее

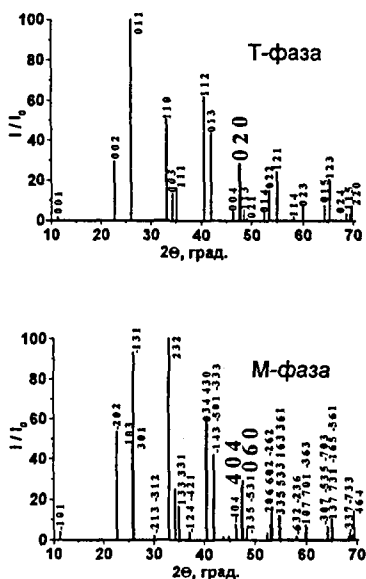


Рис. 5. Штрих-диаграммы тетрагональной и моноклинной фаз (Cu-K_α-излучение)

детально исследовать их структуру, где ожидается появление кластеров серы большей размерности, и физико-химические свойства.

В отсутствии структурных данных для промежуточных фаз, их индивидуальность подтверждена различием формы и положения характеристичной полосы КР-колебаний димеров серы в области $320-480 \text{ см}^{-1}$ (рис. 7).

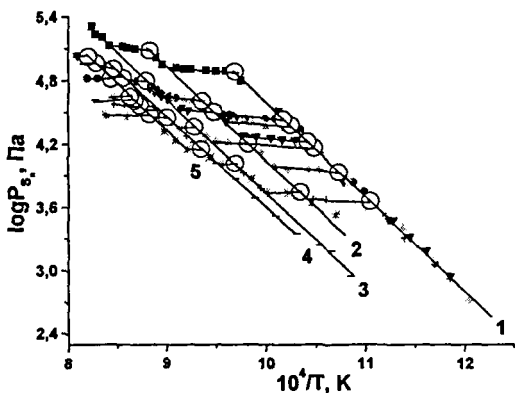


Рис. 6. $\lg p (S_n) - 1/T$ зависимости, измеренные над полисульфидами празеодима. Точки отхода отмечены символом \bigcirc

Из рисунка видно, что с уменьшением отношения S/Pr и увеличением концентрации структурных дефектов в анионном слое, происходит увеличение числа колебательных мод и расстояния между ними. Это свидетельствует об увеличении числа направлений пространственной ориентации пар $(S_2)^{2-}$.

В системе $Ho_6S_{11} - Ho_2S_3$ (рис. 7) существует единственный термодинамически

стабильный полисульфид $HoS_{1,83(1)}$, или Ho_6S_{11} , согласно данным структурного исследования М-фазы.

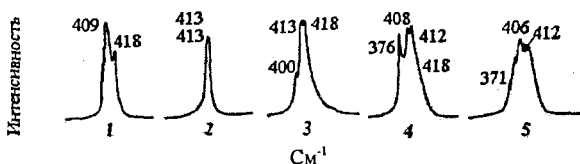


Рис. 7. Профиль полосы (S_2^{2-}) слоя КР-спектров полисульфидов празеодима разного состава: $PrS_{2,00}$ (1), $PrS_{1,90}$ (2), $PrS_{1,85}$ (3), $PrS_{1,77}$ (4), $PrS_{1,70}$ (5)

Не обнаружено на $p-T$ диаграмме полисульфида состава $HoS_{1,67-1,72}$, тетрагональной структуры, известного из [4]. По нашему мнению исследуемый ранее образец был явно неравновесный, а индентирование порошковой диаграммы авторы провели без учета пиков низкой интенсивности, которые характерны для М-фазы, являющейся 24-кратной сверхструктурой относительно родительской. Этим примером показано, что получение надежных структурных данных для полисульфидов РЗЭ промежуточного

состава и большими сверхструктурами, возможно только на основе монокристалльных исследований.

Попытки получить $p(T)$ зависимость Т-фазы кристаллов состава $\text{HoS}_{1,84(2)}$ с содержанием Т-фазы не более 10 мас.%, понижая температуру предварительного отжига кристаллов, были безуспешны, поскольку

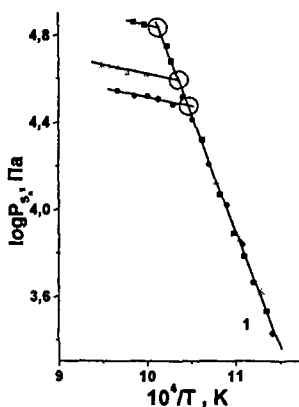
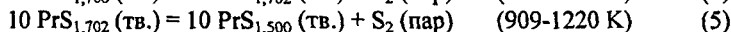
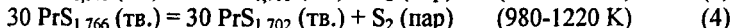
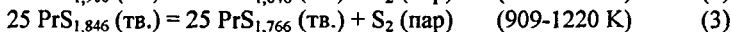
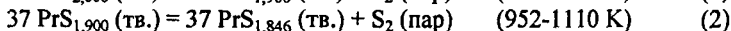
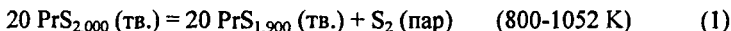


Рис. 7. $\lg p(S_2) - 1/T$ зависимости диссоциации полисульфида гольмия. Точки отхода обозначены символом \odot

невозможно было разделить участки давления, развиваемого такой фазой и давления ненасыщенного пара включений элементарной серы. Но образование этой фазы вне своего поля устойчивости, аномально высокое содержание серы, не типичное для полисульфидов тяжелых РЗЭ, разупорядоченность анионного слоя указывают на факт ее неравновесного поведения. Ее образование благоприятно для кинетики (правило Оствальда), а превращение в устойчивую М-фазу, представляющую собой сверхструктуру относительно родительской, идет через потерю эквивалентных в разупорядоченном состоянии позиций серы.

Расчет термодинамических характеристик процессов диссоциации полисульфидов празеодима и гольмия (уравнения 1-6) проведен из $p(T)$ зависимостей не общего, а парциального давления димера серы, содержание которого в паре меняется в зависимости от общего давления и температуры:



Аналитические выражения $\ln p(S_2) - T$ зависимостей этих реакций со стандартными погрешностями (95%-ный доверительный интервал), полученные путем обработки методом МНК массива измеренных для каждой реакции данных $p(S_2) - T$, представлены в табл. 3.

Энтальпии и энтропии для реакций 1-6 при 298 К и средней температуре реакций рассчитывали по уравнению Кирхгоффа. Результаты расче-

тов $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ приведены в табл. 3. C_p° и S° для промежуточных полисульфидов празеодима находили, получив температурные зависимости этих характеристик методом аппроксимации одноименных коэффициентов к каждому составу, на основе известных зависимостей C_p° и S° от температуры для $\text{Pr}_2\text{S}_3(\text{тв.})$ и $\text{PrS}_2(\text{тв.})$, считая их зависимости от состава (S:Pr) линейными.

Т а б л и ц а 3

Термодинамические характеристики реакций диссоциации полисульфидов празеодима (1-5) и гольмия (6)

Реакция	$\ln p(\text{S}_2) \pm 2\sigma$		σ^2			$\Delta_r H_{298}^\circ$ $\Delta_r H_T^\circ$ (кДж/моль)	$\Delta_r S_{298}^\circ$ $\Delta_r S_T^\circ$ (Дж/(моль·К))
	$A_1 + A_2 / T$		$A_1 / T^2 + A_2 / T + A_3$				
	A_1	A_2	A_1	A_2	A_3		
1	19,31	-20328	44869	-94,4	0,05	183,0±1,0 168,8±1,0	185,6±0,6 160,4±0,8
2	17,15	-19311	70811	-134,8	0,06	178,4±2,3 164,0±3,0	170,0±1,4 146,2±1,9
3	17,60	-20585	27293	-51,0	0,02	183,0±4,5 166,3±4,9	168,7±3,2 141,9±3,7
4	16,37	-19669	37103	-65,6	0,03	176,8±4,3 161,9±4,7	159,2±4,1 134,9±4,5
5	16,80	-20401	442935	-772	0,34	186,1±6,6 167,1±7,0	166,8±6,0 137,2±6,6
6	23,80	-24064	42096	-89,2	0,05	212,3 198,5	221,0 196,5

В табл. 4 представлены справочные и аппроксимированные (выделены курсивом) данные для $C_p^\circ(T)$ и $S^\circ(T)$. В последней колонке табл. 4 приведены величины S_{298}° , полученные для промежуточных полисульфидов с использованием значений $\Delta_r S_{298}^\circ$ реакций 1-5 из табл. 3. В пределах погрешностей они хорошо сходятся с аппроксимированными значениями S_{298}° , что указывает на отсутствие существенных методических ошибок в тензиметрическом эксперименте и хорошее качество образцов.

Для системы $\text{Ho}_6\text{S}_{11} - \text{Ho}_2\text{S}_3$ величины $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ оценивали для температур 298 и 900 К. При расчете значения C_p° для $\text{HoS}_{1,84}(\text{тв.})$ и $\text{Ho}_2\text{S}_3(\text{тв.})$ принимали равными таковым для $\text{PrS}_{1,846}(\text{тв.})$ и $\text{Pr}_2\text{S}_3(\text{тв.})$, соответственно. Результаты расчета даны в табл. 3.

Энтальпии образования полисульфидов празеодима из Pr(тв.) и S(тв.) рассчитывали, исходя из известной величины $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{Pr}_2\text{S}_3(\text{тв.}))$ и значений $\Delta_r H_{298}^\circ$, рассчитанных для реакций 1-5 по тензиметрическим данным (табл. 3). Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Полученная величина $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{PrS}_2) = -584,98 \pm 12,77$ кДж/моль находится в хорошем согласии с величиной $-589,94$ кДж/моль, рассчитанной ранее на основании данных калориметрии [5]. Поэтому величина $\Delta_r H_{298}^\circ$ для PrS_2 может быть рекомендована для справочных изданий как точная

и достоверная. Характеристики для остальных полисульфидов носят оценочный характер.

Таблица 4

Термодинамические характеристики полисульфидов празеодима и гольмия

Соединение	$C_p^0 = 2aT + b + cT^{-2}$ $S^0 = 2aT + b \ln T + 0,5cT^{-2} + e$				$C_{p,298}^0$	S_{298}^0	$S_{298}^{0,2}$	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль
	$a \cdot 10^3$	b	c	$-e$				
PrS _{1,500} (тв.)	10,561 ¹	54,520 ¹	-16338 ¹	221,44 ¹	61,0 ±0,5 ¹	95,4 ±0,2 ¹	95,4 ±0,2 ¹	-571,1 ±8,4 ¹
PrS _{1,702} (тв.)	8,620	61,612	33270	253,3	67,1	103,1	101,5 ±6,1	-577,0 ±10,7
PrS _{1,766} (тв.)	8,005	63,860	48985	263,39	68,1	105,5	103,8 ±7,4	-578,6 ±11,6
PrS _{1,846} (тв.)	7,238	66,668	68632	276,00	70,2	108,6	106,2 ±8,1	-580,8 ±12,4
PrS _{1,900} (тв.)	6,719	68,565	81894	284,52	71,6	110,6	107,8 ±8,3	-582,2 ±12,7
PrS _{2,000} (тв.)	5,7593 ¹	72,075 ¹	106449 ¹	300,29 ¹	74,3 ±1,7 ¹	114,4 ±0,5 ¹	109,9 ±8,4	-585,0 ±12,8
HoS _{1,837} (тв.)							104,7	-627,1

Примечание. ¹ – справочные данные; ² – вычислено по данным тензиметрии.

Оцененная для HoS_{1,84}(тв.) величина $\Delta_f H_{298}^0 = -627,08$ кДж/моль близка к известным значениям $\Delta_f H_{298}^0$ для дисульфидов РЗЭ, LnS₂, цериевой подгруппы, но для получения более надежной величины требуется дополнительное количество информации.

В седьмой главе приводятся результаты измерения оптических и магнитных свойств высших полисульфидов празеодима и гольмия.

Спектр поглощения при 300К пластины Ho₆S₁₁ толщиной ~ 20 мкм приведен на рис. 9. На вставке дана часть спектра в области низких энергий, отражающая колебания кристаллической решетки, где видны характерные для полисульфидов РЗЭ широкая полоса поглощения при ~250 см⁻¹, проявляющаяся в ИК-спектрах и полоса при ~375 см⁻¹, проявляющаяся в КР-спектрах. Край области прозрачности обоих полисульфидов лежит в средней ИК-области при ~ 400 см⁻¹.

Коротковолновый край области прозрачности, как значение абсциссы в точке пересечения пунктирных линий, кристалла Ho₆S₁₁ находится на 570 нм при 80К и на 580 нм при 300К (рис. 10). Кристаллы Ho₆S₁₁ прозрачны в области 0,6–14,3 мкм, внутри которой расположены две селективные полосы поглощения при ~ 2 мкм, и 0,65 мкм, обусловленные электронными переходами внутри 4f-электронного уровня иона Ho³⁺ ⁵I₈ → ⁵I₇ и ⁵I₈ → ⁵F₃. Рассчитанная величина E_g при 300К равна 2,13 эВ.

Спектр поглощения кристаллической пластинки α -PrS₂ толщиной ~100 мкм представлен на рис. 11. Край поглощения находится на 765 нм при 300К и 755 нм при 80К. Величина E_g была определена как 1,62 эВ при 300К, что близко к величине $E_g=1,61$ эВ кристалла α -NdS₂ толщиной ~100 мкм в [6]. Изоструктурность PrS₂ с NdS₂, для которого границы области пропускания хорошо определены, позволяет нам считать, что область пропускания PrS₂ также лежит в интервале ~0,7–14 мкм.

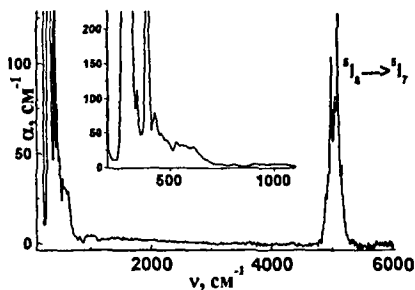


Рис. 9. Спектр поглощения кристаллической пластинки Ho₆S₁₁, толщиной 20 мкм

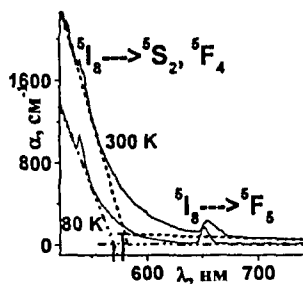


Рис. 10. Спектры поглощения кристалла Ho₆S₁₁ толщиной 20 мкм в ИК области при 80 и 300К

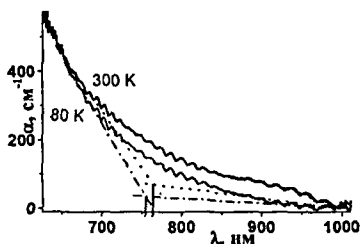


Рис. 11. Спектры поглощения кристалла PrS₂ толщиной 100 мкм в видимой и ближней ИК области

В спектре отражения PrS₂ в области 0,3 –1,2 мкм наблюдается полоса при 1,01 мкм, соответствующая известному электронному переходу в ионе Pr³⁺. Измерения этих свойств наглядно демонстрируют, что полисульфиды α -PrS₂ и Ho₆S₁₁ перспективны в качестве полупроводникового оптического материала, прозрачного в видимой и ИК-области, хотя могут служить светофильтрами из-за селективных полос

поглощения, обусловленных электронными переходами в ионах металлов. Согласно температурным зависимостям магнитной восприимчивости, записанным при 2-300К для кристаллов PrS₂ и Ho₆S₁₁, получены константы Кюри (C) и рассчитаны константы Вейсса (Θ) и эффективные магнитные моменты ($\mu_{\text{эфф}}$) (табл. 4). При температурах 80-300К PrS₂ и Ho₆S₁₁ парамагнитны, а ниже ~80 К наблюдается появление антиферромагнитных обменных взаимодействий. Близость значений $\mu_{\text{эфф}}$ и $\mu_{\text{теор}}$ свидетельствует о трехвалентном состоянии ионов металлов в этих соединениях.

Т а б л и ц а 4
Магнитные характеристики
кристаллов PrS_2 и Ho_6S_{11}

	C, K	$-\Theta, \text{K}$	$\mu_{\text{эфф}},$ м.Б.	$\mu_{\text{теор}}$
PrS_2	1,68	-1,96	3,7	3,6
Ho_6S_{11}	13,05	4,5	10,2	10,5

Интерес к магнетизму слоистых полисульфидов РЗЭ скорее всего будет связан с сильной анизотропией магнитных свойств по причине слоистой структуры полисульфидов. Этот эффект был ранее обнаружен на кристаллах дисульфида церия [7].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс спонтанной кристаллизации полисульфидов празеодима и гольмия из раствора в расплаве KI в широком диапазоне температур и давлений пара серы. Проведенная детальная диагностика выращенных кристаллов показала, что предельно насыщенными серой полисульфидами в этих системах являются PrS_2 и $\text{HoS}_{1,837(3)}$, а выход и размер кристаллов с наибольшим размером возрастает с ростом температуры горячей зоны и увеличением градиента температур между горячей и холодной зонами.
2. Определены структура и состав семи монокристаллов полисульфидов гольмия разной формы. Кристалл в виде квадратной пластины имел тетрагональную структуру (пр. гр. $P4/nmm$) с полным разупорядочением ионов серы в анионном слое и с составом $\text{HoS}_{1,885(5)}$ (Т-фаза). Остальные кристаллы имели моноклинную структуру с упорядочением анионного слоя и образованием 24-кратной сверхструктуры относительно родительской (пр. гр. $P2_1/m$) и с составом $\text{HoS}_{1,837(3)}$, или Ho_6S_{11} (М-фаза). Содержание Т-фазы в массе кристаллов на уровне 2-13 мас.% определено по методике количественного рентгенофазового анализа. Кристаллизация разупорядоченной Т-фазы реализуется в соответствии с правилом ступеней Оствальда, когда первоначальное появление метастабильных состояний обусловлено кинетикой.
3. По данным измерения $p(S_n)-T$ зависимостей высших полисульфидов в широком интервале температур построены $p-T-x$ диаграммы систем $\text{PrS}_2 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ и $\text{Ho}_6\text{S}_{11} - \text{Ho}_2\text{S}_3$. Установлено существование четырех промежуточных термодинамически стабильных фаз $\text{PrS}_{1,900(2)}$, $\text{PrS}_{1,846(6)}$, $\text{PrS}_{1,766(8)}$ и $\text{PrS}_{1,702(7)}$, которые являются фазами постоянного состава. Их иррациональные составы соответствуют рациональным формулам PrS_2 , $\text{Pr}_{10}\text{S}_{19}$, Pr_7S_{13} , Pr_5S_9 , Pr_3S_5 , отражающим стехиометрию и упорядочение анионного слоя. В гольмиевой системе $\text{HoS}_{1,837(3)}$, или Ho_6S_{11} , является единственным термодинамически стабильным соединением.
4. Статическим методом измерено равновесное давление пара серы процессов диссоциации высших полисульфидов празеодима и гольмия

PrS_2 и Ho_6S_{11} в зависимости от температуры. На основании этих данных получены надежные термодинамические характеристики индивидуальных полисульфидов, а также процессов их диссоциации. Величины S°_{298} и $\Delta_f H^\circ_{298}$ для PrS_2 , рекомендованы для справочных изданий как точные и надежные, а остальные величины – как оценочные.

5. Найденное различие в числе и составах полисульфидных фаз в изученных системах празеодима и гольмия, представителей подгрупп легких и тяжелых РЗЭ, вписывается в общую закономерность вторичной периодичности по ряду РЗЭ.
6. Изучены оптические свойства высших полисульфидов PrS_2 и Ho_6S_{11} , позволяющие относить их к полупроводникам с шириной запрещенной зоны 1,6 и 2,1 эВ, соответственно, и областями прозрачности в видимом и ИК-диапазоне от 0,7 до 14 мкм для PrS_2 и от 0,6 до 14,3 мкм для Ho_6S_{11} .
7. Измерены магнитные свойства полисульфидов PrS_2 и Ho_6S_{11} . Установлено, что при 300-80К PrS_2 и Ho_6S_{11} парамагнитны, а ниже ~80К появляются антиферромагнитные обменные взаимодействия. Определено, что РЗЭ в этих соединениях находятся в трехвалентном состоянии.

Цитируемая литература:

1. Kolesov B.A., Vasilyeva I.G. Raman spectra of rare earth disulfides // *Mat. Res. Bull.* – 1992. – V. 27. – P. 775-781.
2. Tamazyan R., Arnold H., Molchanov V.N., Kuzmicheva G.M., Vasilyeva I.G. Contribution to the crystal chemistry of rare earth chalcogenides. II. The crystal structure and twinning of rare-earth disulfide PrS_2 // *Z. Kristallogr.* – 2000. – V. 215. – P. 272-277.
3. Rau H., Kuttly T.R.N., Guedes De Carvalho J.R.F. High temperature saturated vapour pressure of sulphur and the estimation of its critical quantities / *J. Chem. Thermodynamics.* – 1973. – V.5. – P. 291-302.
4. Ring S.A., Tecotzky M. Rare earth compounds. I. Rare earth polysulfides // *Inorg. Chem.* – 1964. – V.3, N2. – P. 182-185.
5. Финогенов А.Д. Исследование термодинамических свойств сульфидов некоторых редкоземельных элементов цериевой подгруппы. Автореф. дисс. канд. тех. наук: специальность №355 / АН СССР, МИСС Ордена Трудового Красного Знамени. – Москва, 1969. – 25 с.
6. Шилкина Т.Ю., Горбунова Л.Г., Васильева И.Г. Синтез и свойства дисульфида неодима // *Изв. АН СССР, Неорг. матер.* – 1987. – Т. 23, № 7. – С. 1103-1106.
7. Klimentko A.G., Ishikaev S.M., Tagaev A.B., Vasilyeva I.G., Karpenko M.M. Magnetic phase transitions in $\alpha\text{-CeS}_2$ // *J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 69, N 8. – P. 4630-4632.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Vasilieva I.G., Belaya S.V. Sulfur-Non-Stoichiometry of PrS_2 : A Series of new sulfur-deficient phases // *J. of Solid State Chemistry*. – 1999. – V.46. – P. 211-216.
2. Белая С.В., Подберезская Н.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А., Васильева И.Г., Борисов С.В. Неоднородные слоистые структуры полисульфидов РЗЭ // *Химия в интересах устойчивого развития* – 2000. – № 8. – С. 31-35.
3. Belaya S.V., Vasilieva I.G., Pervukhina N.V., Podberezskaya N.V., Eliseev A.P. Holmium polysulfides: crystal growth, structure and properties // *J. Alloys and Compounds* – 2001. – V. 323-324. –P.26-33.
4. Подберезская Н.В., Первухина Н.В., Белая С.В., Васильева И.Г., Борисов С.В. Кристаллические структуры двух новых полисульфидов гольмия в ряду родственных полихалькогенидов РЗЭ // *Журн. структ. химии*. – 2001. – Т.42, № 4. – С. 741-752.
5. Belaya S., Podberezskaya N., Naumov D., Vasilyeva I. Non-stoichiometry, a structural aspect of holmium polysulfides // *Zeit. Anorg. Allgem. Chem.* – 2002. – B.628, N. 9-10. – S. 2161.
6. Белая С.В., Подберезская Н.В., Васильева И.Г., Наумов Д.Ю., Первухина Н.В. Возможности метода рентгеновской дифрактометрии при структурной идентификации полисульфидов гольмия // *Журн. структ. химии*. – 2003. – Т.44, № 6. – С. 1095-1101.
7. Belaya S.V., Vasilyeva I.G., Naumov D.Yu., Podberezskaya N.V. Holmium polysulfide crystals: structure shape and composition // *J. of Alloys and Comp.* – 2006. – Vol. 419. – P. 149-154.
8. Belaya S.V., Vasilyeva I.G. Holmium polysulfides: crystal growth, crystal structure, composition, properties and application perspective // *Advances in Chemistry Research*, Vol. 6. -2010, № 12.
9. Podberezskaya N.V., Borisov S.V., Pervukhina N.V., Magarill S.A., Vasilieva I.G., Belaya S.V. Non-uniform layered structures of rare-earth polysulfides of the composition LnS_{2-x} ($0 \leq x \leq 0,24$) // *Abstracts of the Third APAM topical seminar "Asian Properties in Materials Development"*, Novosibirsk: IIC SB RAS, 1999. – P. 121.
10. Belaya S., Pervukhina N., Podberezskaya N. and Vasilyeva I. Holmium polysulfides: synthesis, structure, crystal growth, properties // *4-th International conference on f-elements, Madrid: Universidad Complutensede Madrid, 2000.* – P.AP7.
11. Белая С.В., Васильева И.Г., Первухина Н.В., Подберезская Н.В. Устойчивость и реакционная способность полисульфидов РЗЭ

со слоистой структурой // Тезисы докладов Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы", Екатеринбург: УРО РАН, 2000. – С. 54.

12. Подберезская Н.В., Первухина Н.В., Белая С.В., Васильева И.Г., Магарилл С. А., Борисов С. В. Исследование продуктов кристаллообразования в системах Ln–X (X = S, Se, Te) в области X:Ln \approx 2 методами высокочастотной тензиметрии, рентгеноструктурного анализа и кристаллохимической геометрии // Тезисы докладов IX Национальной конференции по росту кристаллов, Москва: ИК РАН, 2000. – С. 396.
13. Подберезская Н.В., Первухина Н.В., Белая С.В., Васильева И.Г., Борисов С. В. Тетрагональная и моноклинная модификация структурного типа матлокита в кристаллах полисульфида гольмия. Тезисы докладов III Национальной конференции по применению рентгеновского, инхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов, Москва: ИК РАН, 2001. – С.128.
14. Белая С.В., Подберезская Н.В., Наумов Д.Ю., Васильева И.Г., Первухина Н.В. Полисульфиды гольмия. Рентгенофазовое исследование // Тезисы докладов X Национальной конференции по росту кристаллов, Москва: ИК РАН, 2002. – P73.
15. Белая С.В., Васильева И.Г., Подберезская Н.В., Наумов Д.Ю., Первухина Н.В. Рост и характеристика кристаллов полисульфидов гольмия //Тезисы докладов XIII Конференции имени академика А.В.Николаева, Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2002. – С. 22.
16. Naumov D., Belaya S., Podbereskaya N., Pervukhina N., Vasilyeva I. Structural determination of compositions for holmium polysulfide crystals from the same batch //Abstract book. IX European conference on the solid-state chemistry. Stuttgart, 2003. – P. 228.

Автор работы выражает искреннюю благодарность:

научному руководителю д.х.н. **Васильевой И.Г.**;

соавторам: д.ф.-м.н. **Борисову С.В.**, д.ф.-м.н. **Елисееву А.П.**,

к.х.н. **Наумову Д.Ю.**, к.х.н. **Первухиной Н.В.**, д.х.н. **Подберезской Н.В.**;

другим специалистам в соответствующих областях, принимавшим

участие в обсуждении диссертационного материала: к.х.н. **Басовой Т.В.**,

к.х.н. **Белому В.И.**, **Далецкому В.А.**, к.х.н. **Зелениной Л.Н.**, к.х.н. **Козее-**

вой Л.П., д.х.н. **Колесову Б.А.**, д.х.н. **Манакову А.Ю.**, к.х.н. **Соколову**

В.В., д.х.н. **Солодовникову С.Ф.**, к.х.н. **Трушниковой Л.Н.**, к.х.н. **Чусо-**

вой Т.П., а также **д.х.н. Икорскому В.Н.** за получение магнитных спек-

тров и **Исакову А.В.** и **Саморокову В.Г.** за изготовление мембранных

нуль-манометров.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 19.10.2010

Формат 60x84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 140

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.