

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

На правах рукописи

Григорьев.

Григорьев Максим Владимирович

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА
СЕЛЕНИДОВ EuRECuSe_3 (RE – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)**

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Русейкина Анна Валерьевна

Тюмень – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧЕТВЕРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ.....	13
1.1. Кристаллические структуры четверных халькогенидов семейства $AMM'Ch_3$ (A – щелочной или щелочноземельный металл, M – переходный металл d - подуровня, M' – другой d -металл или металл f -подуровня, Ch – халькоген)	13
1.2. Оптические свойства соединений $AREMCh_3$ ($A = Eu, Sr, Ba; RE = La-Lu, Sc, Y;$ $M = Cu, Ag; Ch = S, Se$).....	23
1.3 Магнитные свойства соединений $AREMCh_3$ ($A = Eu, Sr, Ba; RE = La-Lu, Sc, Y;$ $M = Cu, Ag; Q = S, Se, Te$)	23
1.4 Вольт-амперные характеристики соединений $AREMCh_3$ ($A = Eu, Sr, Ba; RE =$ $La-Lu, Sc, Y; M = Cu, Ag, Au; Ch = S, Se, Te$).....	25
1.5. Термические свойства соединений $ARECuCh_3$ ($A = Sr, Eu; RE = La-Lu, Sc, Y;$ $Ch = S, Se, Te$)	27
1.6 Методы синтеза соединений $AREMCh_3$ ($A = Sr, Eu, Ba, Pb; RE = La-Lu, Sc, Y;$ $M = Cu, Ag; Ch = S, Se$).....	33
Заключение к главе 1	39
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ $EuRECuSe_3$ ($RE = La-Lu, Sc, Y$).....	40
2.1. Метод восстановительного селенидирования поликристаллических образцов $EuRECuSe_3$ ($RE = La-Lu, Y, Sc$)	40
2.2 Метод галогенидного флюса монокристалльных образцов $EuRECuSe_3$ ($RE = Pr,$ Nd, Sc).....	45
2.3 Рентгенофазовый и структурный анализ.....	48
2.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	50
2.5. СКВИД-магнитометрия.....	51
2.6 Сканирующая электронная микроскопия.....	55
2.7 УФ спектроскопия.....	55
2.8 ИК спектроскопия	57
2.9 Метод DFT расчетов	57
ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $EuRECuSe_3$ ($RE = La-Lu, Sc, Y$).....	61
3.1 Кристаллическая структура соединений $EuRECuSe_3$ ($RE = La-Lu, Sc, Y$).....	61

3.2 Спектры комбинационного рассеяния и ИК-спектры соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Lu, Y, Sc}$)	77
3.3. Зонная структура и оптические свойства соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Lu, Y, Sc}$)	84
3.4 Магнитные свойства соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Lu, Y, Sc}$)	92
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	104
ПРИЛОЖЕНИЯ	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В настоящее время активно ведутся исследования четверных халькогенидов, входящих в семейство $AMM'Ch_3$ (A – s - или f - элемент, M – d - или f -элемент, M' – d -элемент, а Ch – халькоген), известно уже более 200 соединений. Идея объединить большое количество соединений в одно семейство впервые была предложена J. Ibers [1]. Наибольший интерес представляют соединения $AREM'Ch_3$ ($A = Sr, Eu, Ba$; $RE = La - Lu, Sc, Y$; $M' = Cu, Ag$; $Ch = S, Se, Te$) ввиду их тепловых, электрических и оптических свойств, которые делают их перспективными материалами для инфракрасной (ИК) и нелинейной оптики.

Развитие электронных технологий открыло перспективы применения медьсодержащих селенидов как поглотителей в тонкопленочных фотоэлектрических элементах и высокоэффективных термоэлектрических материалах [2]. Четверные селениды, включающие медь и редкоземельные элементы, представляют особый интерес из-за множества различных комбинаций катионов, которые позволяют варьировать структурный тип, ширину запрещенной зоны, а также электрические и оптические характеристики. На основе первопринципных расчетов спрогнозирована низкая решеточная теплопроводность термодинамически стабильных слоистых четверных халькогенидов $AREM'Ch_3$ [2]. Последние исследования четверных халькогенидов в области фотовольтаики продемонстрировали перспективность их использования в качестве транспортного слоя в солнечных элементах, что приводит к увеличению в 1.5 раза напряжения холостого хода, плотности тока короткого замыкания и КПД [3].

Разработанность темы исследования

На момент начала научного исследования в литературных источниках не было обнаружено информации об успешных попытках синтеза четверных селенидов европия $EuRECuSe_3$. Соответственно, отсутствовала информация о

кристаллической структуре, а также магнитных и оптических свойствах данных соединений.

В конце 2020 года были проведены DFT расчёты исследовательской группой из Северо-Западного университета (США). В теоретических расчётах были представлены вероятные структурные типы (СТ) соединений, пространственная группа (пр.гр.) и значения ширины запрещенной зоны (таблица 1) [2].

Таблица 1 – DFT расчёты возможных структурных типов в ряду EuRECuSe_3

Соединение	СТ	Пр.гр.	Ширина запрещенной зоны (эВ)
EuLaCuSe_3	BaLaCuS_3	$Pnma$	0.94
EuCeCuSe_3	BaLaCuS_3	$Pnma$	0.91
EuPrCuSe_3	BaLaCuS_3	$Pnma$	0.95
EuNdCuSe_3	KZrCuSe_3	$Cmcm$	0.98
Eu_2CuSe_3	KZrCuSe_3	$Cmcm$	1.00
EuSmCuSe_3	KZrCuSe_3	$Cmcm$	1.04
EuGdCuSe_3	KZrCuSe_3	$Cmcm$	0.96
EuTbCuSe_3	KZrCuSe_3	$Cmcm$	1.11
EuDyCuSe_3	KZrCuSe_3	$Cmcm$	1.02
EuHoCuSe_3	KZrCuSe_3	$Cmcm$	1.04
EuYCuSe_3	KZrCuSe_3	$Cmcm$	1.07
EuErCuSe_3	KZrCuSe_3	$Cmcm$	1.06
EuTmCuSe_3	KZrCuSe_3	$Cmcm$	1.09
EuLuCuSe_3	KZrCuSe_3	$Cmcm$	1.13
EuScCuSe_3	NaCuTiS_3	$Pnma$	0.82

На момент публикации статьи коллег из США, в рамках диссертационной работы были получены уже первые образцы соединений, и расшифрована их кристаллическая структура, а также определены значения ширины запрещенной зоны. Были обнаружены различия между теоретическими расчетами и экспериментальными данными. Для EuRECuSe_3 были предсказаны три структурных типа, а именно KZrCuSe_3 ($RE = \text{Nd-Lu, Y}$), BaLaCuS_3 ($RE = \text{La-Pr}$) и NaCuTiS_3 для EuScCuSe_3 (таблица 1). Однако, для первого синтезированного селенида $\text{Eu}^{+2}\text{Eu}^{+3}\text{Cu}^{+1}\text{Se}^{-2}_3$ из ряда EuRECuSe_3 по данным монокристалльной рентгеновской дифракции был установлен структурный тип Eu_2CuS_3 с параметрами элементарной ячейки (э.я.): $a = 10.773(7) \text{ \AA}$, $b = 4.134(3) \text{ \AA}$, $c =$

13.466(9) Å [4]. Это соединение синтезировалось из элементарных европия и селена примерно в течение 400 ч [5].

Для ряда селенидов $SrRECuSe_3$ ($RE = La-Lu, Y, Sc$) экспериментально установлено существование трех структурных типов Ba_2MnS_3 , Eu_2CuS_3 и $KZrCuS_3$. В соединениях $EuRECuSe_3$ и $SrRECuSe_3$ катионы Eu^{2+} и Sr^{2+} имеют близкие ионные радиусы ($rEu^{2+} = 1.17 \text{ \AA}$, $rSr^{2+} = 1.18 \text{ \AA}$, координационное число (КЧ) = 6 [6]). Таким образом, ожидаются сходные структурные типы для селенидов $EuRECuSe_3$ [7]. В диссертационной работе большое внимание уделяется поиску наиболее эффективного синтетического подхода, определению кристаллической структуры, оптических и магнитных свойств.

Цель работы – разработка способов синтеза четверных гетерометаллических селенидов $EuRECuSe_3$ ($RE = La-Lu, Sc, Y$), решение и уточнение их кристаллических структур, исследование магнитных и оптических свойств.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработать способы синтеза поликристаллических и монокристалльных образцов четверных селенидов $EuRECuSe_3$ ($RE = La-Lu, Sc, Y$).
2. Установить кристаллическую структуру образцов методами порошковой и монокристаллической рентгеновской дифракции. Определить закономерности изменения структурных параметров от радиуса редкоземельного иона.
3. Провести DFT-расчеты кристаллических и зонных структур, фононных спектров кристаллов $EuRECuSe_3$.
4. Исследовать оптические свойства соединений методами спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК- и УФ-спектроскопии. Интерпретировать экспериментальные ИК- и КР-спектры селенидов с привлечением *ab initio* расчетов.
5. Исследовать температурные и полевые зависимости магнитной восприимчивости четверных селенидов.

Научная новизна

1. Впервые разработан способ синтеза поликристаллических образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{La, Ce, Sm, Gd-Lu, Y}$), заключающийся в восстановительном селенидировании оксидной смеси, полученной термолизом совместно закристаллизованных нитратов металлов (патент № RU2783926C1). Оптимизированы условия синтеза монокристаллических образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr, Nd, Sc}$) методом галогенидного флюса.
2. Впервые получены соединения EuRECuSe_3 ромбической сингонии с симметрией $Pnma$: EuLaCuSe_3 (СТ Ba_2MnS_3), EuCeCuSe_3 (СТ BaLaCuS_3) и EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr-Ho, Y}$) (СТ Eu_2CuS_3) и с симметрией $Cmcm$: EuRECuSe_3 ($RE = \text{Tm-Lu, Sc}$) (СТ KZrCuS_3). Установлены закономерности изменения структурных параметров, степени искажения координационных полиэдров, в зависимости от ионного радиуса редкоземельного металла в соединениях EuRECuSe_3 . Показано, что с уменьшением ионного радиуса RE^{3+} в соединениях EuRECuSe_3 уменьшаются объем э.я., длина связи $d(RE-Se)$, координационное насыщение RE^{3+} , степень искажения CuSe_4 , а также уменьшение rRE^{3+} приводит к кристаллохимическому сжатию слоев $[\text{RECuSe}_3]^{2-}$ и смене координационного полиэдра Eu^{2+} . В ряду соединений EuRECuSe_3 впервые обнаружено постепенное формирование более симметричной структуры, происходящее в результате последовательной смены структурных типов: $\text{Ba}_2\text{MnS}_3 \rightarrow \text{BaLaCuS}_3 \rightarrow \text{Eu}_2\text{CuS}_3 \rightarrow \text{KZrCuS}_3$. Наибольшая степень искажения CuSe_4 характерна для Ce^{3+} -содержащего селенида.
3. Впервые изучены магнитные свойства EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Lu}$). Обнаружено, что соединения с $RE = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Tm}$ претерпевают ферримагнитный переход при 4.5–6.3 К, а соединения EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Nd, Sm, Yb-Lu, Y, Sc}$) переходят в ферромагнитное состояние при температуре около 4 К. Установлено, что соединение EuHoCuSe_3 является

ферромагнетиком N-типа по Неелю, проявляет эффект отрицательного намагничивания при температурах ниже 4.8 К.

4. Впервые проведены DFT-расчеты кристаллических и зонных структур, фононных спектров EuRECuSe_3 . Определены типы и волновые числа фундаментальных мод. Оценено участие ионов в фононных модах. Интерпретированы экспериментальные ИК- и КР-спектры селенидов.
5. Впервые установлены экспериментальные значения ширины запрещенной зоны EuRECuSe_3 . Проведено их сравнение со значениями, полученными в ходе *ab initio* расчетов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в разработке нового способа синтеза поликристаллических образцов соединений EuRECuSe_3 (зарегистрирован патент № RU2783926C1), подборе временных и температурных режимов синтеза монокристаллических образцов. Впервые установленные структурные параметры EuRECuSe_3 были депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных (CCDC): EuLaCuSe_3 (2125819), EuCeCuSe_3 (2189101), EuPrCuSe_3 (2207233), EuNdCuSe_3 (2207234), EuSmCuSe_3 (2125820), EuGdCuSe_3 (2125821), EuTbCuSe_3 (2125822), EuDyCuSe_3 (2125823), EuHoCuSe_3 (2125824), EuTmCuSe_3 (2125825), EuYbCuSe_3 (2125826), EuLuCuSe_3 (2125827), EuScCuSe_3 (2239558), EuYCuSe_3 (2125828).

Практическая значимость определяется тем, что соединения EuRECuSe_3 , значения ширины запрещенной зоны которых лежат в диапазоне от 1.19 до 2.09 эВ, могут найти применения как полупроводниковые материалы.

Методология и методы исследования

Научное исследование включало в себя получение материалов в виде поликристаллов, а для некоторых соединений монокристаллов, а также изучение их структуры и физико-химических свойств. Синтез поликристаллических соединений осуществлялся по методике, предложенной в патенте «Способ получения селенидов $(\text{Sr},\text{Eu})\text{LnCuSe}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}, \text{Sc}, \text{Y}$)» патент №

RU2783926C1. Некоторые соединения, а именно: EuPrCuSe_3 , EuNdCuSe_3 , EuScCuSe_3 , были получены методом галогенидного флюса. Методы рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов были использованы для идентификации примесных фаз и установления кристаллической структуры; метод растровой электронной микроскопии – для исследования микроструктуры; метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии – для изучения элементного состава образцов; методы инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния – для регистрации ИК- и КР-спектров, соответственно; метод ультрафиолетовой спектроскопии – для определения ширины запрещенной зоны полупроводниковых соединений; метод СКВИД-магнитометрии – для установления магнитных характеристик и вида упорядочения доменов в структуре соединений; метод функционала плотности – для расчета кристаллической, зонной структуры, фононных спектров, интерпретации ИК- и КР-спектров образцов.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработан новый способ синтеза соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La, Ce, Sm, Gd-Lu, Y}$) в потоке селенидирующих газов. Оптимизированы временные и температурные режимы синтеза монокристалльных образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr, Nd, Sc}$) методом галогенидного флюса.
2. Определена кристаллическая структура соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Lu, Sc, Y}$). Показано изменение структурных параметров в ряду изоструктурных соединений EuRECuSe_3 , их зависимость от изменения ионного радиуса RE^{3+} , формирование наиболее симметричной структуры.
3. Установлено, что соединения EuRECuSe_3 проявляют парамагнитные свойства в диапазоне от температуры Кюри до 300 К. Для образцов EuTbCuSe_3 , EuDyCuSe_3 , EuGdCuSe_3 и EuTmCuSe_3 характерно ферримагнитное упорядочение при 4.5-6.3 К. Для соединений EuHoCuSe_3 установлен ферримагнетизм N-типа по Неелю, проявление эффекта отрицательного намагничивания при температурах ниже 4.8 К. Для

соединений EuLaCuSe_3 , EuCeCuSe_3 , EuYCuSe_3 , EuYbCuSe_3 , EuLuCuSe_3 , EuScCuSe_3 характерно ферромагнитное состояние при температурах около 4 К.

4. Для соединений EuRECuSe_3 экспериментально определены значения ширины запрещенной зоны, которые находятся в интервале от 1.19-2.09 эВ. Установлено наличие прямой запрещенной зоны у соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Nd, Sm, Gd-Ho, Y}$ с пр.гр. $Pnma$ и непрямой запрещенной зоны для соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{Tm-Lu, Sc}$) с пр.гр. $Smct$.

Достоверность результатов исследования обеспечена использованием комплекса аттестованных высокоточных современных приборов и взаимодополняющих физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств материалов, воспроизводимостью результатов, а также соответствием результатов, полученных с помощью различных методов.

Апробация работы

В рамках диссертационной работы было опубликовано 20 работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых изданиях, входящих в системы цитирования Web of Science и Scopus. Полученные результаты были представлены на Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии» (Минск, 23-27 августа 2021 г.); X Международной школе «Физическое материаловедение» (Тольятти, 13-17 сентября 2021 г.); Девятой Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 22-26 ноября 2021 г.); Научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», «Сажинские чтения» (Москва, 9-10 декабря 2021 г.); Шестой Международной конференции «Advances in synthesis and complexing» (Москва, 26-30 сентября 2022 г.); Международной научно-практической онлайн конференции «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Караганда, 16-17 июня 2022 г.); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы–2022» и XIV симпозиуме «Термодинамика и

материаловедение» (Екатеринбург, 10-13 октября 2022 г.); XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 19-22 апреля 2022 г.); VI Школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, 27-28 сентября 2022 г.); XII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 24-28 октября 2022 г.). Автором диссертации совместно с соавторами опубликован патент по способу синтеза соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La} - \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}$ патент № RU2783926C1 (опубликован 28.11.2022)).

Личный вклад автора

В диссертационной работе результаты были получены лично автором или при его непосредственном участии. Поиск и обработка литературных данных проводились лично автором. Диссертант лично проводил синтез и анализ полученных соединений. Обсуждение и оформление результатов в виде научных публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Часть результатов была получена в рамках гранта № 486 Президента РФ на зарубежную стажировку в Штутгартском университете (Германия). Автор диссертации выражает особую благодарность директору Института химии профессору Томасу Шляйду за возможность проводить эксперименты в течение года в его лабораториях.

Пройдено две стажировки в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» по программам «Педагогические и научные компетенции в области рентгеновских исследований» (руководитель стажировки с.н.с, к.ф.-м.н. Молокеев М.С.) и «Педагогические и научные компетенции в области методов DFT-расчетов» (руководитель стажировки научный сотрудник к.ф.-м.н. Орешонков А.С.) в Институте физики им. Л. В. Киренского СО РАН г. Красноярск.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, приложения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 139 страниц машинописного текста, включая 21 таблицу и 56 рисунков. Библиографический список содержит 128 наименований. Приложение включает 1 рисунок и 21 таблицу.

ГЛАВА 1. СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧЕТВЕРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

1.1. Кристаллические структуры четверных халькогенидов семейства $AMM'Ch_3$ (A – щелочной или щелочноземельный металл, M – переходный металл d -подуровня, M' – другой d -металл или металл f -подуровня, Ch – халькоген)

Четверные халькогениды семейства $AMM'Ch_3$ (A – щелочной или щелочноземельный металл, M – переходный металл d -подуровня, M' – другой d -металл или металл f -подуровня, Ch – халькоген) кристаллизуются в ромбической, моноклинной и кубической сингониях [8-42] в пространственных группах (пр.гр.): $Cmcm$, $Pnma$, $C2/m$, $P2_1/m$, $Fm-3m$ [8-42]. Наиболее распространенными в данном семействе являются соединения с ромбической симметрией, кристаллизующиеся в двух пр.гр. $Cmcm$ и $Pnma$ и 8 структурных типах: $KZrCuS_3$ [43], Eu_2CuS_3 [4], Ba_2MnS_3 [44], $BaLaCuS_3$ [22], $BaAgErS_3$ [22], $NaTiCuS_3$ [45], $TiTiCuTe_3$ [46], $AgBiS_2$ [47]. Далее подробно будет рассмотрен каждый структурный тип.

1. Структурный тип $KZrCuS_3$ впервые описан в 1992 г. [43] при изучении соединений $KZrCuCh_3$ (Ch = S, Se, Te). Кристаллическая структура этих соединений $KCuZrCh_3$ состоит из слоев ${}^2_{\infty}[ZrCuQ_3]^-$, между которыми располагаются катионы K^+ (рисунок 1.1). Структура содержит плотно упакованные B-слои, расположенные ортогонально направлению [010] и состоящие из искаженных Zr-центрированных октаэдров и искаженных Cu-центрированных тетраэдров. Октаэдры соединены между собой ребрами через два экваториальных атома S1 в направлении [100], а также имеют общие вершины через аксиальный атом S2 в направлении [001]. Между октаэдрическими слоями по направлению [001] располагаются тетраэдры $CuCh_4$, имеющие общие ребра S1S2 с четырьмя соседними октаэдрами. Слой-A состоит из тригональных призм, имеющих общие грани в направлении [100]. Поскольку в $KCuZrCh_3$ отсутствует

связь Ch-Ch, то слой-А $\infty[KQ_3]^{5-}$ рассматривается как неискаженный слой $ZrCh_3$. А- и Б-слои соединены ребром, разделяющим тетраэдры $CuCh_4$ и октаэдры $ZrCh_6$ [48].

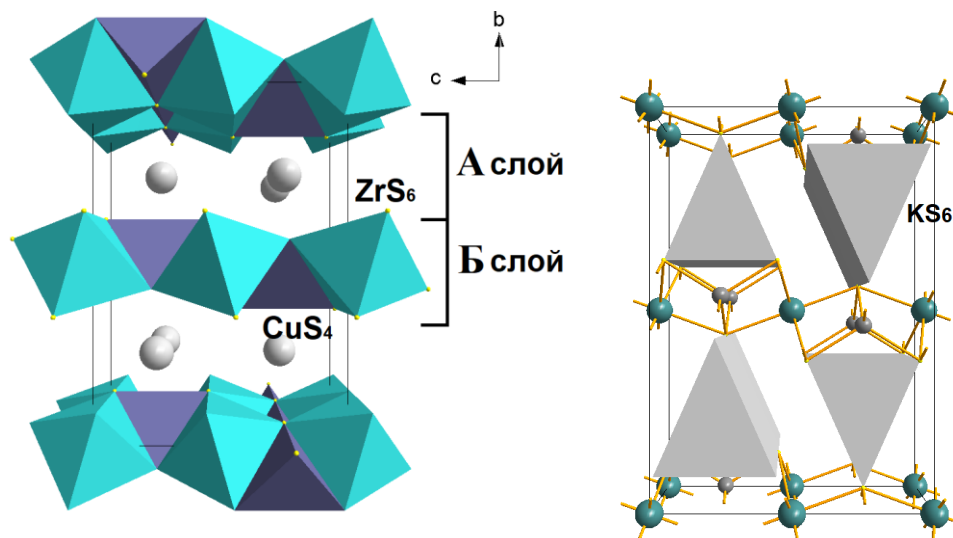


Рисунок 1.1 – Проекция структуры $KZrCuS_3$ [43]

Слоисто-блочное строение соединений СТ $KCuZrS_3$ [43] имеет сходство со структурами халькогенидов $FeUS_3$ [49] и $AgTaS_3$ [50] (рисунок 1.2).

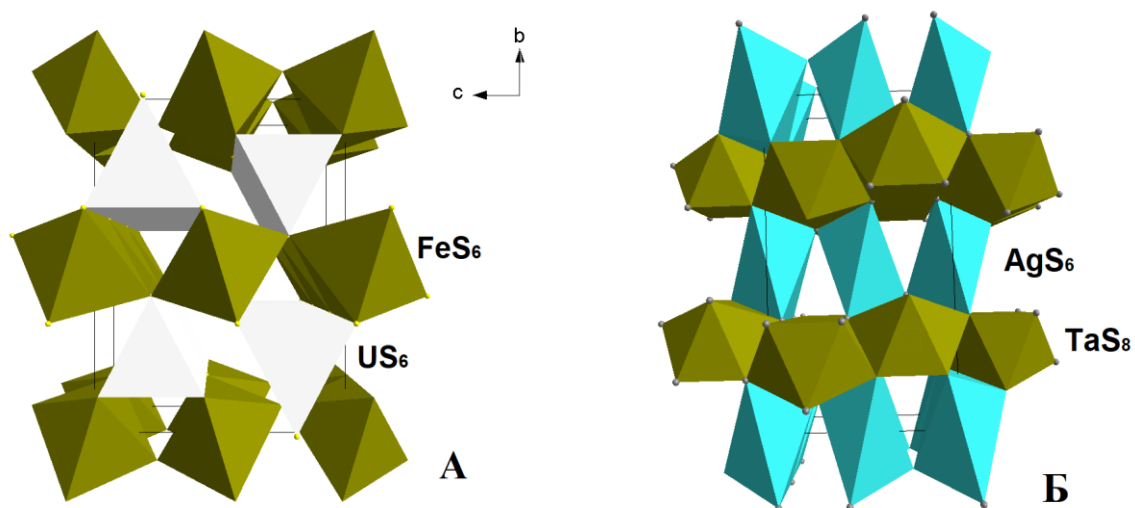


Рисунок 1.2 – Проекция структуры А - $FeUS_3$ [49] и Б - $AgTaS_3$ [50]

Основное различие между данными структурными типами заключается в отсутствии тетраэдрических полиэдров.

2. Структурный тип Eu_2CuS_3 впервые был рассмотрен в 1985 г. [4]. В структуре европий представлен в виде двух катионов Eu^{2+} и Eu^{3+} семи- и

шестикоординированных, соответственно. Катион Cu^+ имеет тетраэдрическое окружение. Тетраэдры образуют цепочки, параллельные направлению $[001]$. Октаэдры EuS_6 и тетраэдры CuS_4 образуют слои, перпендикулярные направлению $[010]$, между которыми расположены катионы Eu^{2+} (рисунок 1.3) [4].

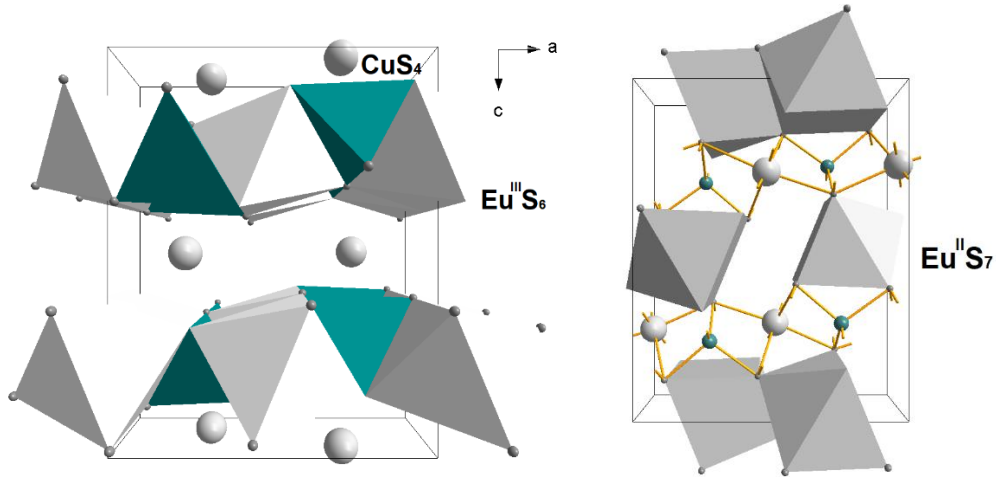


Рисунок 1.3 – Проекция структуры Eu_2CuS_3 [4]

3. Структурный тип Ba_2MnS_3 впервые был установлен в 1971 г. [44] и представляет собой бесконечные линейные цепочки тетраэдров $[\text{MnSe}_2\text{Se}_{2/2}]_n^{4n-}$, параллельные направлению $[010]$, между которыми располагаются ионы Ba^{2+} . Два кристаллографически независимых катиона Ba^{2+} имеют семь атомов серы в качестве ближайших соседей (рисунок 1.4) [44].

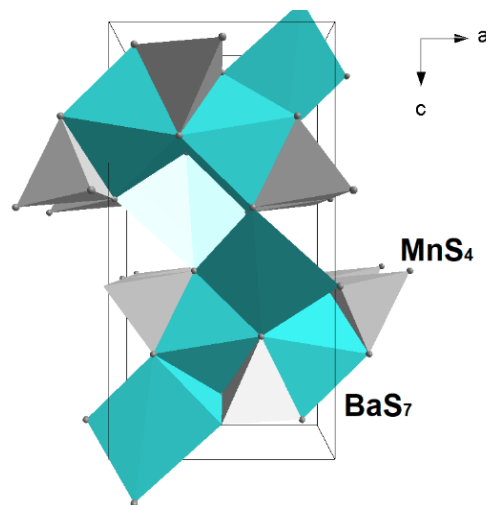


Рисунок 1.4 – Проекция структуры Ba_2MnS_3 [44]

Атом Ba1 находится в центре тригональной призмы, в вершинах которой располагаются ионы серы, причем седьмой ион серы формирует шапку у тригональной призмы. Все семь ионов серы принадлежат к двум соседним линейным цепочкам [44].

4. Структурный тип BaLaCuS₃ был получен в 1994 г. [22]. Данный структурный тип обладает слоисто-блочным строением. Структура состоит из трехмерного каркаса, включающего в себя одношапочные тригональные призмы LaS₇ и искаженные тетраэдры CuS₄. В образуемых каналах вдоль направления [010] располагаются ионы Ba²⁺, формирующие одномерные цепочки из одношапочных тригональных призм (рисунок 1.5) [22].

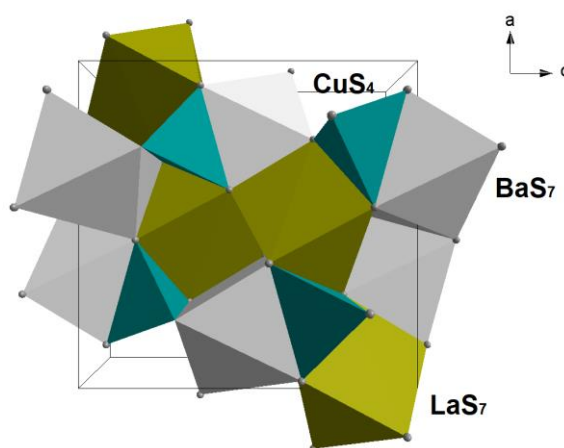


Рисунок 1.5 – Проекция структуры BaLaCuS₃ [22]

5. Структурный тип BaAgErS₃ впервые был изучен в 1994 г. [42]. Структура соединения представлена искаженными октаэдрами ErS₆ и тригональными бипирамидами AgS₅. Октаэдры сочленяются зигзагообразно через общие ребра и образуют двумерные слои $\infty^2[Er_2S_5]^{4-}$ вдоль направления [010]. Аналогичные октаэдрические слои были обнаружены в структуре ErAgSe₂ [51], пересечение которых создавало трехмерную структуру (рисунок 1.6). Введение Ba²⁺ создает возможность эффективного разделения слоев, что приводит к получению каркаса, связанного через Ag₂S₉ [42].

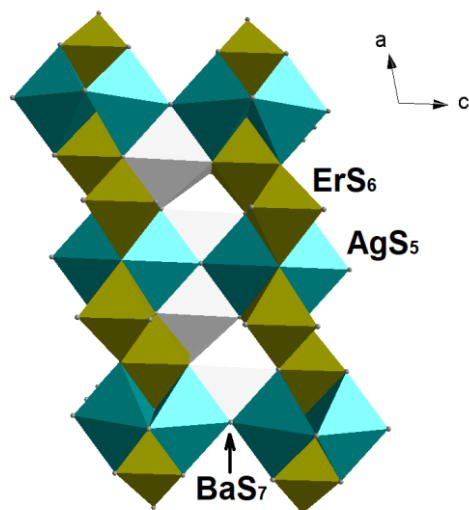


Рисунок 1.6 – Проекция структурного типа BaAgErS₃ [51]

6. Структурный тип NaTiCuS₃ был получен в 1993 г. [45]. В этой структуре двумерные слои $\infty^2[\text{CuTiS}_3]^-$ состоят из чередующихся пар искаженных Ti-центрированных октаэдров и Cu-центрированных тетраэдров и разделяются семикоординированными ионами Na⁺ [45] (рисунок 1.7).

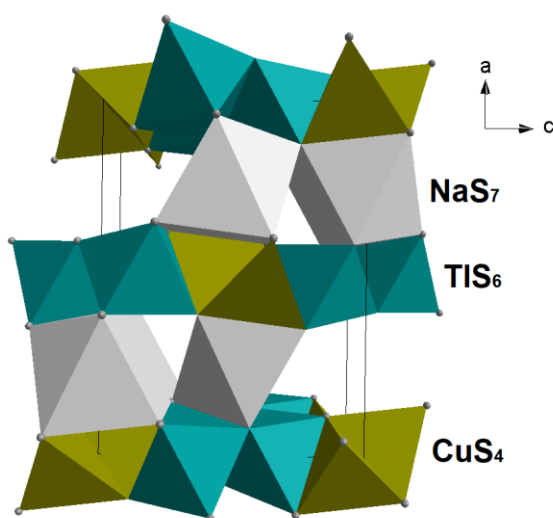


Рисунок 1.7 – Проекция структуры NaTiCuS₃ [45]

Октаэдры сочленяются друг с другом общими ребрами через экваториальные атомы S1 и аксиальные атомы S1 и S3 в направлении [001] и [010], соответственно. Октаэдры и тетраэдры сочленяются ребрами S2S3 вдоль направления [001]. Тетраэдры CuS₄ внутри слоя имеют общие ребра с двумя тетраэдрами и двумя октаэдрами, в то время как октаэдры TiS₆ имеют общие

ребра с двумя тетраэдрами и четырьмя октаэдрами. Катион Na^+ в структуре образует координационный полиэдр (КП) одношапочную тригональную призму, сочлененную треугольными гранями в направлении $[010]$. Одношапочные тригональные призмы имеют общее ребро как с тетраэдрическими, так и с октаэдрическими полиэдрами [45].

7. Структурный тип TiTiCuTe_3 был описан в 1996 г. [46]. Структура соединения состоит из слоев $\infty^2[\text{CuTiTe}_3]^-$, между которыми располагаются катионы Ti^+ . Катионы Cu^+ имеют тетраэдрическую, а Ti^{4+} октаэдрическую координацию. Координационные многогранники чередуются попарно вдоль направления $[101]$. Внутри слоя $\infty^2[\text{CuTiTe}_3]^-$ октаэдры $[\text{TiTe}_6]^{8-}$ имеют общие ребра, а тетраэдры $[\text{CuTe}_4]^{7-}$ имеют общие углы с аналогичными многогранниками вдоль направления $[010]$. Каждый многогранник титана или меди соединен с двумя аналогичными полиэдрами общими ребрами. Каждый октаэдр $[\text{TiTe}_6]^{8-}$ имеет два общих ребра с тетраэдрами $[\text{CuTe}_4]^{7-}$, соответственно и каждый тетраэдр меди имеет два общих ребра с октаэдром $[\text{TiTe}_6]^{8-}$ (рисунок 1.8) Двумерные слои $\infty^2[\text{CuTiTe}_3]^-$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) наблюдаются в структурах NaCuTiS_3 , NaCuZrSe_3 и NaCuZrTe_3 [45].

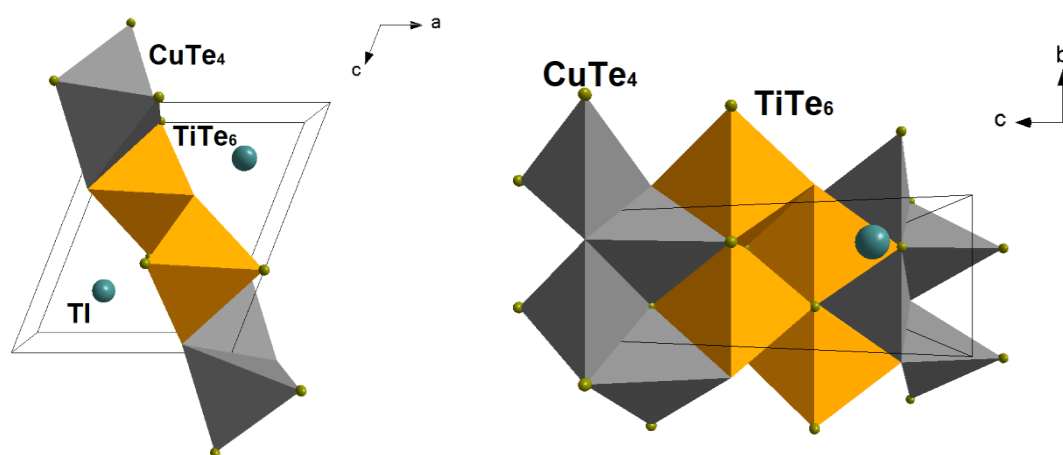


Рисунок 1.8 – Проекция структурного типа TiTiCuTe_3 [46]

Из более чем 200 соединений, принадлежащих семейству $\text{AMM}'\text{Ch}_3$ стоит выделить группу соединений $\text{A}^{2+}\text{RE}^{3+}\text{M}^+\text{Ch}_3$ ($\text{A} = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{RE} = \text{La-Lu}, \text{Sc}, \text{Y}$; M

= Cu, Ag, Au; Ch = S, Se, Te) за счёт их оптических [7,10,15,21-24,32], магнитных [7,20,29,32,36,52] и термических свойств [13,21,31,52-61]. Из данной группы соединений получено на данный момент 110 (таблица 1.1).

Соединения ряда $ARECuCh_3$ (A = Eu [4-5,13,15,16-21,31,35], Sr [8-15,26-30,33-34], Ba [22-25,32-33,36-38]; RE = La–Lu [4-5,8-12,14-22,24-38], Sc [15,22,30,33], Y [10,20,22,29,36]; Ch = S [4,8-25], Se [5,22,26-33], Te [33-38]) кристаллизуются в двух пр.гр. $Pnma$ и $Cmcm$ ромбической сингонии, а также представлены четырьмя СТ: Ba_2MnS_3 , $BaLaCuS_3$, Eu_2CuS_3 , $KZrCuS_3$. Стоит отметить, что соединения $SrCeCuS_3$, $SrNdCuS_3$, $EuPrCuS_3$ кристаллизуются в нескольких СТ [9-10,18].

Соединения $AREAgCh_3$ и $AREAuCh_3$ (A = Eu, Sr, Ba; RE = La–Lu, Sc, Y; Ch = S, Se, Te) кристаллизуются в трех пр. гр.: $Cmcm$ ромбической сингонии, $C2/m$ моноклинной сингонии, $Fm-3m$ кубической сингонии [22,33,36,37,39-42].

Таблица 1.1 – Структурные типы и пространственные группы соединений $AREM'Ch_3$ (A = Eu, Sr, Ba; RE = La–Lu, Sc, Y; M = Cu, Ag, Au; Ch = S, Se, Te).
Обозначения: желтый цвет – СТ $BaLaCuS_3$, синий цвет – СТ Ba_2MnS_3 , зеленый цвет – СТ Eu_2CuS_3 , оранжевый цвет – СТ $KZrCuS_3$, фиолетовый цвет – СТ $BaAgErS_3$, красный цвет – СТ $AgBiS_2$

A	RE	Cu			Ag			Au		
		S	Se	Te	S	Se	Te	S	Se	Te
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sr	La	$Pnma$ [8]	$Pnma$ [26]	–	–	–	–	–	–	–
	Ce	$Pnma$ [9]	$Pnma$ [27]	–	–	–	–	–	–	–
		$Pnma$ [9]								
	Pr	$Pnma$ [8]	$Pnma$ [27]	–	–	–	–	–	–	–
	Nd	$Pnma$ [10]	$Pnma$ [28]	–	–	–	–	–	–	–
		$Pnma$ [10]								
	Sm	$Pnma$ [11]	$Pnma$ [28]	$Pnma$ [34]	–	–	–	–	–	–
	Eu	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Gd	$Pnma$ [12]	$Pnma$ [26]	$Pnma$ [34]	–	–	–	–	–	–
Tb	$Pnma$ [11]	$Pnma$ [28]	$Pnma$ [34]	–	–	–	–	–	–	
Dy	$Pnma$ [11]	$Pnma$ [28]	$Cmcm$ [34]	–	–	–	–	–	–	

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ba	La	<i>Pnma</i> [22]	<i>Pnma</i> [22]	<i>Pnma</i> [36]	–	<i>Cmcm</i> [22]	<i>Cmcm</i> [36]	–	–	–
	Ce	<i>Pnma</i> [22]	<i>Pnma</i> [22]	–	<i>Cmcm</i> [41]	<i>Cmcm</i> [41]	–	–	–	–
	Pr	<i>Pnma</i> [23]	–	<i>Cmcm</i> [36]	–	–	–	–	–	–
	Nd	<i>Pnma</i> [23]	–	<i>Cmcm</i> [36]	<i>Cmcm</i> [22]	<i>Cmcm</i> [22]	<i>Cmcm</i> [36]	–	–	–
	Sm	<i>Cmcm</i> [22]	–	–	–	–	–	–	–	–
	Eu	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Gd	<i>Cmcm</i> [22]	<i>Cmcm</i> [32]	<i>Cmcm</i> [36]	<i>C2/m</i> [42]	–	<i>Cmcm</i> [36]	–	<i>Cm</i> [36]	–
	Tb	<i>Cmcm</i> [30]	–	<i>Cmcm</i> [37]	<i>C2/m</i> [37]	–	<i>Cmcm</i> [37]	–	–	–
	Dy	<i>Cmcm</i> [24]	–	<i>Cmcm</i> [38]	–	–	–	–	–	–
	Ho	<i>Cmcm</i> [24]	–	–	–	–	–	–	–	–
	Y	<i>Cmcm</i> [22]	<i>Cmcm</i> [22]	<i>Cmcm</i> [36]	<i>C2/m</i> [42]	<i>Cmcm</i> [42]	<i>Cmcm</i> [36]	–	–	–
	Er	<i>Cmcm</i> [22]	<i>Cmcm</i> [22]	–	<i>C2/m</i> [42]	<i>Cmcm</i> [42]	–	–	–	–
	Tm	<i>Cmcm</i> [30]	–	–	–	–	–	–	–	–
	Yb	<i>Cmcm</i> [24]	–	<i>Cmcm</i> [36]	–	–	–	–	–	–
	Lu	<i>Cmcm</i> [25]	–	–	–	–	–	–	–	–
Sc	<i>Cmcm</i> [22]	<i>Cmcm</i> [33]	<i>Cmcm</i> [33]	–	–	<i>Cmcm</i> [33]	–	–	–	

На основании табличных данных можно построить структурные карты для соединений $ARECuCh_3$ ($A = Eu, Sr, Ba$; $RE = La-Lu, Sc, Y$; $Ch = S, Se, Te$) (рисунки 1.9, 1.10) на которых отчетливо видно отсутствие какой-либо информации о соединениях $EuRECuSe_3$.

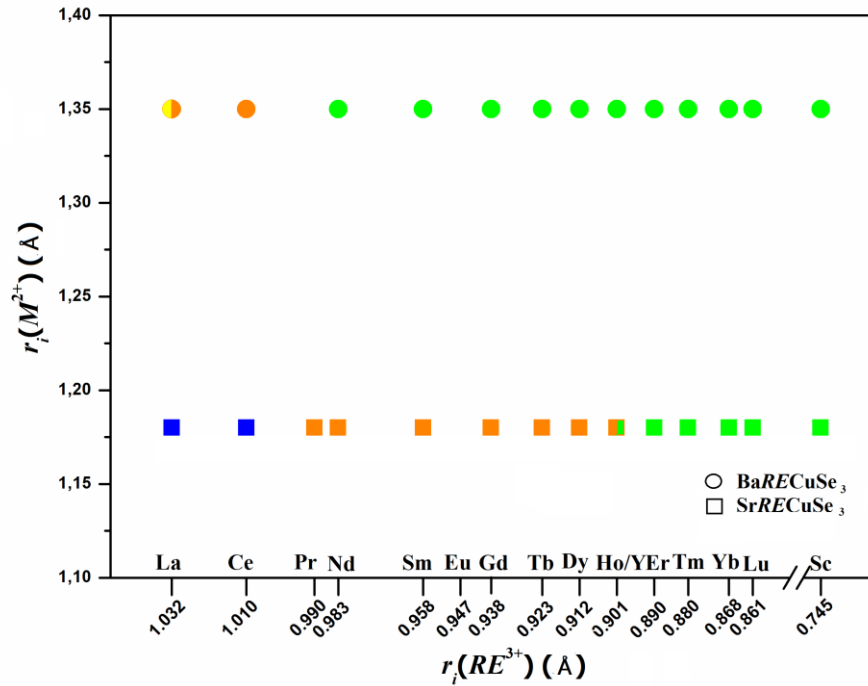


Рисунок 1.9 – Структурная карта Магнуса-Гольдшмидта. Обозначение: цвет соответствует структурному типу (желтый: Ba₂MnS₃, синий: BaLaCuS₃, зеленый: KZrCuS₃, оранжевый: Eu₂CuS₃) [22,26-29,32,33]

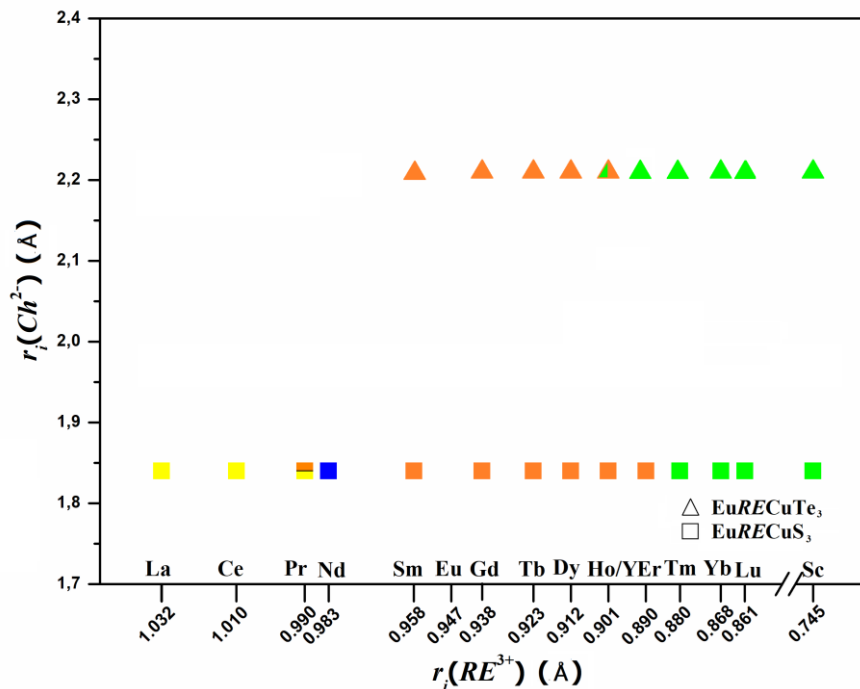


Рисунок 1.10 – Структурная карта Магнуса-Гольдшмидта. Обозначение: цвет соответствует структурному типу (желтый: Ba₂MnS₃, синий: BaLaCuS₃, зеленый: KZrCuS₃, оранжевый: Eu₂CuS₃) [4,13,15-21,35]

1.2. Оптические свойства соединений $AREMCh_3$ ($A = Eu, Sr, Ba$; $RE = La-Lu, Sc, Y$; $M = Cu, Ag$; $Ch = S, Se$)

Соединения $AREMCh_3$ ($A = Eu, Sr, Ba$; $RE = La-Lu, Sc, Y$; $M = Cu, Ag$; $Ch = S, Se, Te$) прозрачны в ИК-диапазоне $3000-1800\text{ см}^{-1}$. В спектрах образцов присутствуют только полосы колебаний ОН-группы при $3600-3100$ и $1700-1300\text{ см}^{-1}$. Присутствие следовых количеств воды обусловлено гигроскопичностью соединений, которые контактируют с атмосферой [8,21].

Соединения семейства $AREMCh_3$ проявляют полупроводниковые свойства. Значения ширины запрещенной зоны представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Значение ширины запрещенной зоны (ШЗЗ) для соединений $AREMCh_3$ [7,10,15,22,23,24,31,32]

Соединение	ШЗЗ (эВ)	Соединение	ШЗЗ (эВ)	Соединение	ШЗЗ
BaLaCuS ₃	2.00	SrLaCuS ₃	1.86	SrDyCuSe ₃	1.87
BaPrCuS ₃	2.08	SrNdCuS ₃	1.94	SrYCuSe ₃	1.19
BaNdCuS ₃	2.39	SrTmCuS ₃	2.57	SrHoCuSe ₃	2.05
BaGdCuS ₃	2.41	SrScCuS ₃	2.24	SrErCuSe ₃	2.15
BaDyCuS ₃	2.45	SrLaCuSe ₃	1.54	SrTmCuSe ₃	2.06
BaHoCuS ₃	2.37	SrCeCuSe ₃	1.36	SrYbCuSe ₃	1.38
BaYCuS ₃	2.61	SrNdCuSe ₃	1.90	SrLuCuSe ₃	2.09
BaYbCuS ₃	1.82	SrSmCuSe ₃	1.95	EuErCuS ₃	1.94
BaGdCuSe ₃	1.96	SrGdCuSe ₃	2.01	EuScCuS ₃	1.63
BaNdAgS ₃	2.31	SrTbCuSe ₃	1.97	EuErCuSe ₃	1.79

1.3 Магнитные свойства соединений $AREMCh_3$ ($A = Eu, Sr, Ba$; $RE = La-Lu, Sc, Y$; $M = Cu, Ag$; $Q = S, Se, Te$)

У соединений $AREMCh_3$ ($RE = La-Lu, Sc, Y$; $M = Cu, Ag, Au$; $Q = S, Se, Te$) магнитные свойства систематически не изучались [7,20,29,32,36,52].

Магнитные свойства были изучены в ряду соединений $EuRECUS_3$ ($RE = La-Lu, Y$) [20,52]. В диапазоне от $5-300\text{ К}$ все соединения парамагнитны. Установлено, что при температурах ниже 5 К соединения $EuRECUS_3$ ($RE = La-Sm,$

Yb, Lu, Y) претерпевают ферромагнитный переход, а EuRECuS_3 ($RE = \text{Gd-Tm}$) испытывают ферримагнитное упорядочивание. В работах были рассчитаны и экспериментально определенные константы Кюри (C), параметры Кюри-Вейсса (Θ_W) и максимальная температура обратной магнитной восприимчивости ($T_{\text{макс}}$) [20,52] (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Рассчитанные и экспериментальные значения константы Кюри (C), параметра Кюри-Вейса (Θ_W), максимальной температуры обратной магнитной восприимчивости ($T_{\text{макс}}$) [20,52]

Характеристики	EuLaCuS_3	EuCeCuS_3	EuPrCuS_3	EuNdCuS_3	EuSmCuS_3	EuHoCuS_3
$C_{\text{теор}}(\text{K} \cdot \text{M}^3/\text{кмол})$	0.0990	0.109	0.119	0.120	0.100	0.276
$C_{\text{эксп}}(\text{K} \cdot \text{M}^3/\text{кмол})$	0.0991	0.104	0.118	0.120	0.0994	0.228
Θ_W, K	3.6	4.8	0.5	3.2	5.3	–
$T_{\text{макс}}, \text{K}$	2.4	2.7	2.1	3.1	3.1	4.8

В работе [7] были изучены магнитные свойства SrRECuSe_3 ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb}$). Данные соединения аналогично EuRECuS_3 являются парамагнетиками при температурах ≥ 4 К. Отмечено, что магнитное поведение SrSmCuSe_3 в работе не может быть описано законом Кюри-Вейсса. Попытка авторов согласовать с помощью модифицированного закона Кюри-Вейса с термонеиндепендентным членом Ван Флека дала более удовлетворительные результаты. Таким образом, температура Кюри-Вейса примерно того же порядка, что и для других парамагнитных SrRECuSe_3 . Однако постоянная Кюри и эффективный магнитный момент значительно занижены по сравнению с расчетными значениями (таблица 1.4) [7].

Таблица 1.4 – Магнитные характеристики для SrRECuSe_3 ($RE = \text{Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb}$) [7]

Магнитные характеристики	SrRECuSe_3						
	Sm	Gd	Tb	Ho	Er	Tm	Yb
$\chi \cdot 10^3 (\text{emu} \cdot \text{моль}^{-1})$	0.67	22.6	40.5	46.6	36.9	22.2	7.53
$\mu_{\text{расч}} (\mu\text{B})$	0.845	7.937	9.721	10.607	9.581	7.561	4.536
$\mu_{\text{эксп}296\text{K}} (\mu\text{B})$	1.26	7.32	9.74	10.52	9.31	7.26	4.21
$\mu_{\text{эксп}50-160\text{K}} (\mu\text{B})$	2.26	7.62	9.27	9.79	9.62	7.34	4.55
$C_{\text{расч}} (\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{кмоль}^{-1})$	0.089	7.878	11.817	14.068	11.48	7.149	2.572
$C_{\text{эксп}296\text{K}} (\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{кмоль}^{-1})$	0.198	6.69	10.75	13.85	10.84	6.6	2.22
$C_{\text{эксп}50-160\text{K}} (\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{кмоль}^{-1})$	0.637	7.27	11.87	11.98	11.49	6.74	2.59
$\Theta_p (\text{K})$	-325	-5.5	-9.4	-3.3	-5.2	-7.0	-58.2

Для халькогенидов бария магнитные свойства изучались выборочно, только для некоторых образцов. Для соединений $BaGdCuSe_3$ [32] и $BaNdAgTe_3$ [36] в диапазоне от 5–300 К установлено парамагнитное состояние, эффективный магнитный момент составляет 7.85(5) и 3.4(3), соответственно [32,36].

1.4 Вольт-амперные характеристики соединений $AREMCh_3$ ($A = Eu, Sr, Ba$; $RE = La-Lu, Sc, Y$; $M = Cu, Ag, Au$; $Ch = S, Se, Te$)

В последние годы сложные Cu-содержащие халькогениды рассматриваются как перспективные тонкопленочные поглотители в структурах солнечных элементов и термоэлектрических устройствах [2-3,30,33,37,41,62-63]. Согласно DFT-расчетам, четверные бариевые селениды должны обладать высокой эффективностью преобразования энергии с высокой добротностью [2,62], что позволяет их использовать в качестве высокоэффективных термоэлектрических материалов в термобарьерных покрытиях, и устройствах хранения данных. Предварительные экспериментальные исследования термоэлектрических свойств слоистых соединений $BaScCuTe_3$ [33], $BaCeCuS_3$ [3], $BaCeCuSe_3$ [41] действительно показывают многообещающую эффективность преобразования солнечной энергии. Так, бариевые халькогениды $BaRECuCh_3$ (RE – редкоземельный элемент, $Ch = S, Se, Te$) нашли применение в качестве материала для фотоанода в солнечных элементах на основе TiO_2/CdS [3,33,41]. Они улучшают разделение зарядов и снижают рекомбинацию электронов и дырок на границе между фотоанодом и электролитом. Используясь в качестве материала, обеспечивающего перенос дырок в солнечном элементе, бариевые халькогениды повышают эффективность солнечного элемента на 9.8%-45% [3,33,41] по сравнению с элементом без халькогенида бария. Ионы Ba^{2+} в структуре $BaRECuCh_3$ преимущественно участвуют в образовании ионной связи и имеют слабую связь с кристаллической решеткой по сравнению с ионами Cu^+ , RE^{3+} и Ch^{2-} , участвующих в направленной полярной ковалентной связи [33]. Именно эти слабосвязанные катионы Ba^{2+} ответственны за низкую теплопроводность решетки [2,33,62,64-66].

Предполагается, что в соединениях $AREMCh_3$ имеющих структурные типы $KZrCuS_3$ и Eu_2CuS_3 присутствует жестко связанная подрешетка $[REMCh_3]^-$, которая может приводить к улучшенным свойствам электротранспорта, а слабо связанные катионы A^{2+} помогают индуцировать низкую теплопроводность решетки. Таким образом, ковалентно связанные $[REMCh_3]^-$ слои, между которыми находятся электростатически связанные катионы A^{2+} , должны облегчать реализацию электронно-кристаллического поведения в соединениях, что делает их потенциальными термоэлектриками [62].

Последние экспериментальные исследования термоэлектрических свойств четверных сульфидов и теллуридов $BaRECuCh_3$ ($Ch = S, Te$) [33,41] действительно подтверждают прогнозируемые низкие значения теплопроводности четверных халькогенидов. Соединения продемонстрировали перспективность их использования в качестве транспортного слоя в солнечных элементах, что приводит к увеличению в 1,5 раза напряжения холостого хода, плотности тока короткого замыкания и КПД (рисунок 1.11) [3].

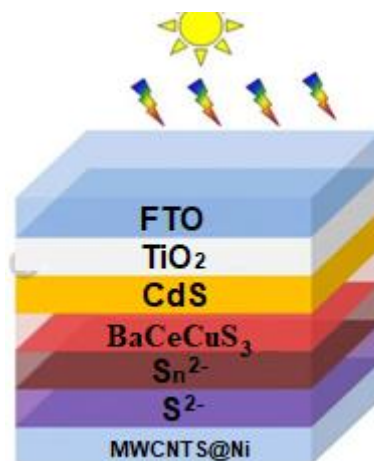


Рисунок 1.11 – Состав солнечного элемента, где в качестве транспортного слоя $BaCeCuS_3$ [3]

Вольт-амперные характеристики для соединений $AREMCh_3$ экспериментально были изучены только в нескольких работах [21,33,41].

У соединения $EuErCuS_3$ наблюдался экспоненциальный рост сопротивления при охлаждении, также была определена энергия активации необходимая для

возбуждения носителей с энергетических уровней в валентную зону. Она составила $E_a = 0.29$ эВ [21].

Также экспериментальное подтверждение полупроводниковых свойств было обнаружено при изучении соединений $BaScCuTe_3$. При изучении зависимости температуры от сопротивления, коэффициента Зеебека и общей теплопроводности [33].

1.5. Термические свойства соединений $ARECuCh_3$ ($A = Sr, Eu$; $RE = La-Lu, Sc, Y$; $Ch = S, Se, Te$)

На протяжении последних 20 лет активно изучаются термические свойства соединений $ARECuCh_3$ ($A = Sr, Eu, Ba$; $RE = La-Lu, Sc, Y$; $Ch = S, Se$) [21,52-54,56].

В работах [13,21,52,55-59] были изучены термические свойства соединений $EuRECuS_3$. Установлено, что соединения плавятся инконгруэнтно с образованием поликристаллической фазы EuS и расплава [13,21,52,55-59].

Соединения $EuRECuS_3$ авторами [52] были разделены на три группы редкоземельных элементов $La-Nd$, Sm и $Gd-Lu$ по числу фазовых переходов. Для соединений $EuRECuS_3$ ($RE = La, Ce, Pr, Nd$) полиморфные переходы методом ДСК не обнаружены. Уменьшение инконгруэнтных температур плавления сложных сульфидов $EuRECuS_3$ ($RE = La-Nd$) и энтальпий их плавления свидетельствует о снижении термодинамической устойчивости этих соединений [52].

Соединение $EuSmCuS_3$ было выделено в отдельную группу, поскольку были обнаружены два полиморфных перехода, приводящие к улучшению термической стабильности. В соединениях $EuRECuS_3$ ($RE = Gd-Lu$) на кривых нагрева в интервале температур 1430–1640 К обнаружены три эндоэффекта, воспроизводимые при охлаждении образцов. После фиксирования третьего эндоэффекта образцы остаются в поликристаллическом состоянии (рисунок 1.12). Термические эффекты отнесены к полиморфным переходам (таблица 1.5). Подобные переходы ранее были обнаружены в изоструктурных соединениях $SrLnCuS_3$ [53].

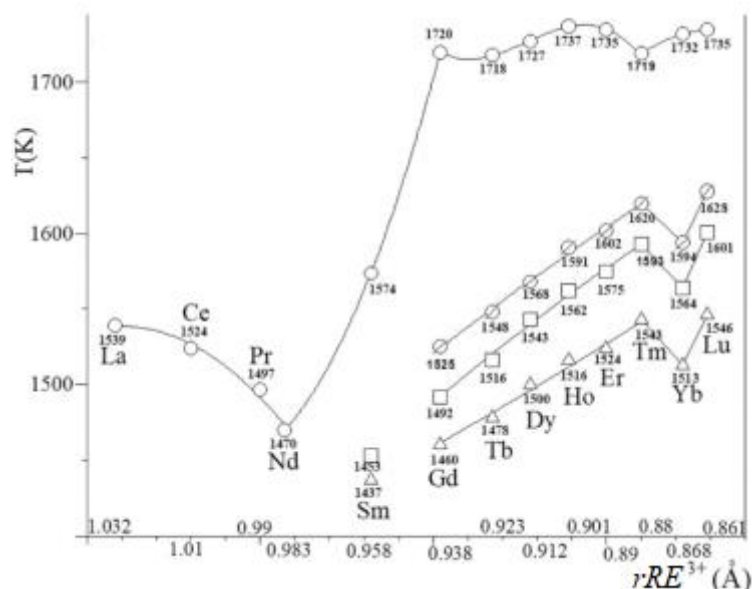


Рисунок 1.12 – Температуры фазового перехода EuRECuS_3 ($\text{RE} = \text{La-Nd}$ [56], Gd [58], Dy [59], Ho [13], Sm [52], Tb [52], Tm [52], Yb [52] и Lu [52]: Δ $\alpha \rightarrow \beta$; \square $\beta \rightarrow \gamma$; полиморфные переходы \emptyset $\gamma \rightarrow \beta$ и \circ инконгруэнтное плавление

Таблица 1.5 – Температуры (К) и энтальпии ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) фазовых переходов в EuRECuS_3 ($\text{RE} = \text{La-Lu}$) [13,21,52,55,56,57,58,59]

Соединение	$\alpha \leftrightarrow \beta$		$\beta \leftrightarrow \gamma$		$\gamma \leftrightarrow \delta$		$T_{\text{пл}}$	$\Delta H_{\text{пл}}$	Ссылка
	T	ΔH	T	ΔH	T	ΔH			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EuLaCuS_3	–	–	–	–	–	–	1539(4)	23(2)	[55]
EuCeCuS_3	–	–	–	–	–	–	1524(3)	24(2)	[56]
EuPrCuS_3	–	–	–	–	–	–	1497(3)	20(2)	[56]
EuNdCuS_3	–	–	–	–	–	–	1470(4)	18(2)	[57]
EuSmCuS_3	1437(4)	7.0(7)	1453(5)	2.6(3)	–	–	1574(8)	4.2(4)	[52]
EuGdCuS_3	1460(3)	2.6(3)	1492(5)	2.3(3)	1525(9)	4.4(4)	1720(5)	-3.8(4)	[58]
EuTbCuS_3	1478(5)	1.6(2)	1516(3)	0.9(1)	1548(4)	1.6(2)	1718(6)	-3.3(3)	[52]
EuDyCuS_3	1500(6)	4.4(5)	1543(4)	1.0(1)	1568(6)	2.0(2)	1727(7)	-4.6(4)	[59]
EuHoCuS_3	1516(1)	3.7(4)	1562(2)	1.2(1)	1591(2)	2.2(2)	1737(7)	-7.8(8)	[13]
EuErCuS_3	1524(2)	2.3(2)	1575(3)	0.7(1)	1602(3)	1.3(1)	1735(10)	-3.5(3)	[21]

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EuTmCuS ₃	1543(8)	5.3(5)	1593(7)	1.3(1)	1620(5)	2.4(2)	1719(6)	-8.6(8)	[52]
EuYbCuS ₃	1513(10)	2.3(2)	1564(7)	1.4(1)	1594(8)	2.4(2)	1732(6)	-6.1(6)	[52]
EuLuCuS ₃	1549(3)	5.3(5)	1601(2)	1.5(2)	1628(2)	2.4(2)	1735(6)	-8.8(8)	[52]

В ряду соединений EuSmCuS₃-EuLuCuS₃ температуры полиморфных переходов монотонно возрастают в зависимости от rLn^{3+} . Наличие локального минимума соединения EuYbCuS₃ коррелирует с заполнением 4*f*-электронного уровня в атоме Yb. В ряду соединений выявлены две общие закономерности: снижение термодинамической стабильности соединений РЗЭ La-Nd и полиморфизм, и улучшение термостабильности РЗЭ Gd – Lu [13,21,52,55-59].

Соединения SrRECuS₃ (RE = La–Lu) плавятся инконгруэнтно и имеют переходы в диапазоне 1460–1630 К (рисунок 1.13), (таблица 1.6) [53].

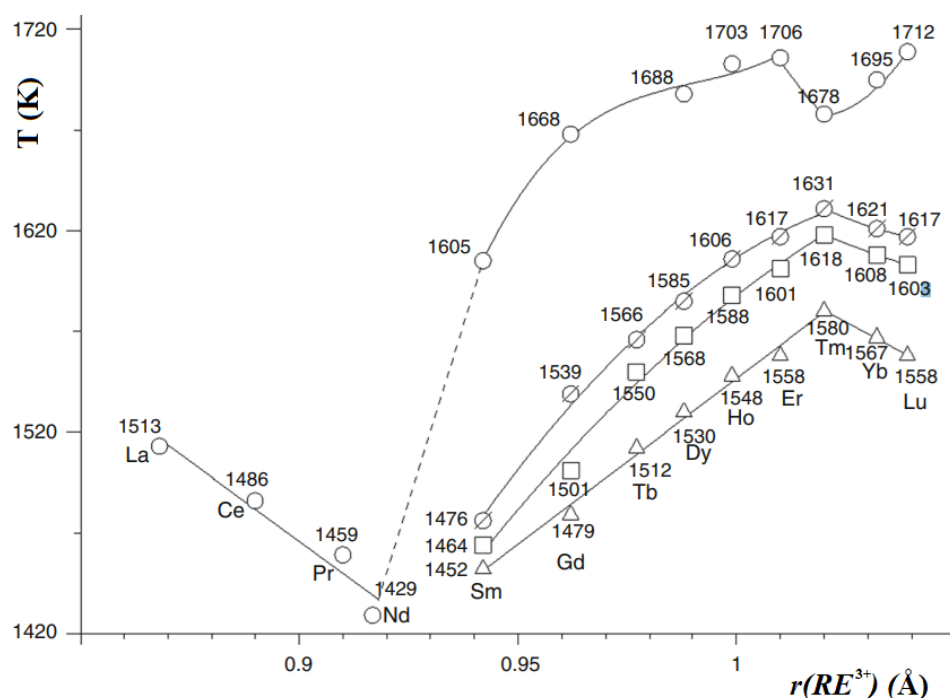


Рисунок 1.13 – Температуры фазового перехода соединений SrLnCuS₃ (Ln = La–Lu) в ряду лантаноидов: Δ α→β; □ β→γ; полиморфные переходы ∅ γ→β и ○ инконгруэнтное плавление [53]

Таблица 1.6 – Температуры (К) и энтальпии (кДж·моль⁻¹) фазовых переходов в SrRECuS₃ (RE= La-Lu) [53]

Соединение	$\alpha \leftrightarrow \beta$		$\beta \leftrightarrow \gamma$		$\gamma \leftrightarrow \delta$		T _{пл}	$\Delta H_{пл}$
	T	ΔH	T	ΔH	T	ΔH		
SrLaCuS ₃	–	–	–	–	–	–	1513(2)	6.9(6)
SrCeCuS ₃	–	–	–	–	–	–	1486(3)	5.2(6)
SrPrCuS ₃	–	–	–	–	–	–	1459(2)	13(1)
SrNdCuS ₃	–	–	–	–	–	–	1429(6)	17(2)
SrSmCuS ₃	1452(2)	3.0(3)	1464(6)	0.20(2)	1476(4)	1.1(1)	1605(5)	2.8(3)
SrGdCuS ₃	1479(4)	2.4(2)	1496(3)	0.40(4)	1505(2)	0.50(4)	1668(4)	–
SrTbCuS ₃	1512(3)	5.4(6)	1551(2)	3.9(4)	1566(3)	1.3(1)	–	–
SrDyCuS ₃	1530(5)	2.9(3)	1568(6)	1.0(1)	1585(5)	1.5(2)	1688(7)	–
SrHoCuS ₃	1548(2)	2.8(3)	1588(2)	1.0(1)	1606(2)	1.5(1)	1703(5)	–
SrErCuS ₃	1558(1)	2.9(3)	1601(1)	0.7(1)	1617(2)	1.0(1)	1706(8)	–
SrTmCuS ₃	1580(2)	9.7(9)	1618(2)	2.4(2)	1631(1)	3.7(4)	1678(5)	–
SrYbCuS ₃	1567(5)	7.1(7)	1608(7)	2.2(2)	1621(5)	3.2(3)	1695(6)	–
SrLuCuS ₃	1558(4)	3.9(4)	1603(4)	1.0(1)	1617(2)	1.6(2)	1712(6)	–

Для всего ряда соединений в работе BaRECuS₃ (RE = La-Lu, Sc, Y) были установлены термические характеристики [54]. Соединение BaLaCuS₃ плавится конгруэнтно, остальные соединения плавятся инконгруэнтно. Температуры и энтальпии плавлений представлены в таблице 1.7 [54].

Таблица 1.7 – Температуры (К) и энтальпии (кДж·моль⁻¹) плавления в BaRECuS₃ (RE = La-Lu) [54]

Соединение	T _{пл}	$\Delta H_{пл}$	Соединение	T _{пл}	$\Delta H_{пл}$
1	2	3	4	5	6
BaLaCuS ₃	1532.1	19.8	BaDyCuS ₃	1650.6	91.4
BaCeCuS ₃	1511.4	74.9	BaHoCuS ₃	1637.9	130.2
BaPrCuS ₃	1583.5	48.7	BaYCuS ₃	1648.2	72.8

Продолжение таблицы 1.7

1	2	3	4	5	6
BaNdCuS ₃	1591.8	67.1	BaErCuS ₃	1705.7	93.4
BaSmCuS ₃	1643.2	152.8	BaTmCuS ₃	1692.1	124.8
BaEuCuS ₃	1414.3	588.9	BaYbCuS ₃	1676.3	103.2
BaGdCuS ₃	1676.5	90.4	BaLuCuS ₃	1662.2	66.3
BaTbCuS ₃	1673.9	101.9	BaScCuS ₃	1531.1	121.7

Зависимость изменения температуры плавления для соединений BaRECuS₃ рассматривается отдельно для цериевой и иттриевой подгрупп. Для цериевой подгруппы характерно увеличение температуры плавления от BaCeCuSe₃ до BaGdCuSe₃. Первый разрыв объясняется близостью ионных радиусов La³⁺ и Ce³⁺, из-за чего повторяются мотивы для родственных соединений EuLaCuS₃ и EuCeCuS₃ [52]. Последующее уменьшение радиуса лантаноидов дает уже более стабильные позиции для атомов бария. Второй разрыв относится к смене структурного типа. Для иттриевой подгруппы наблюдается тетрадный эффект, когда температура плавления уменьшается от BaGdCuS₃ к BaHoCuS₃, затем резко увеличивается для BaErCuS₃ и так же уменьшается к BaLuCuS₃. При этом BaLaCuS₃ и BaScCuS₃ имеют самые низкие среди этих соединений температуры плавления [54].

Для соединений EuRECuSe₃ термические свойства были частично изучены [31,61]. Было установлено, что термическая стабильность соединений заметно возрастает в зависимости от rRE^{3+} (рисунок 1.14) [31,61].

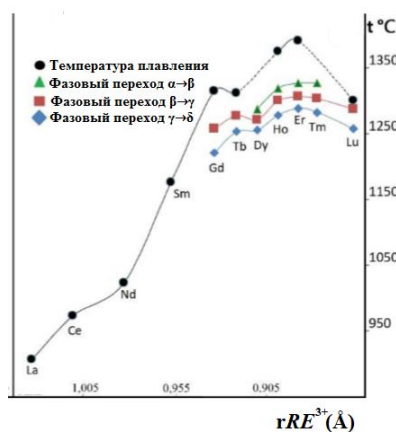
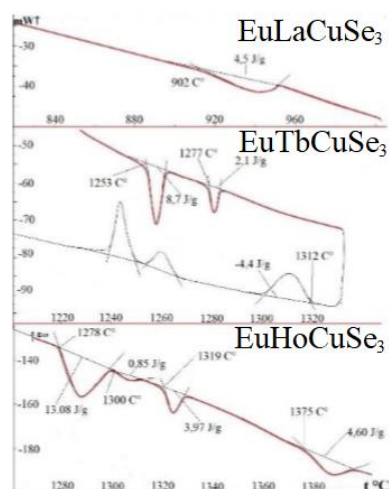


Рисунок 1.14 – Зависимости температуры и плавления известных EuRECuSe₃ [61]

Соединение EuNdCuSe_3 разлагается по твердофазной реакции (рисунок 1.15). Состояние образца после ДСК не изменилось. Термическая стабильность EuSmCuSe_3 увеличивается более чем на 150 К, соединение плавится инконгруэнтному (рисунок 1.15). После ДСК образец частично расплавляется. Соединение EuGdCuSe_3 имеет два термических эффекта фазовых превращений при 1494 и 1530 К (рисунок 1.15). Соединение EuErCuSe_3 обладает тремя эндотермическими эффектами в диапазоне температур 1561–1608 К (рисунок 1.15). Образцы фаз, нагретые до температур от 1550 К (Gd) до 1613 К (Er), оставались в поликристаллическом состоянии, признаков появления жидкой фазы обнаружено не было. Тепловые эффекты воспроизводятся в циклах нагрева-охлаждения. На тепловых эффектах имеются линейные участки, характерные для фазовых превращений, соответствующие инвариантным фазовым равновесиям [60]. После охлаждения образцы имеют ту же кристаллическую структуру, что и до термообработки. Все полученные данные свидетельствуют о том, что термические эффекты, скорее всего, обусловлены полиморфными переходами в соединениях. Высокотемпературные модификации закалкой не фиксировались. Так, модификация $\alpha\text{-EuErCuSe}_3$ существует от стандартных условий до 1561 К, $\beta\text{-EuErCuSe}_3$ — от 1561 до 1579 К; $\gamma\text{-EuErCuSe}_3$ – от 1579 до 1600 К; $\delta\text{-EuErCuSe}_3$ – от 1600 К до плавления [31].



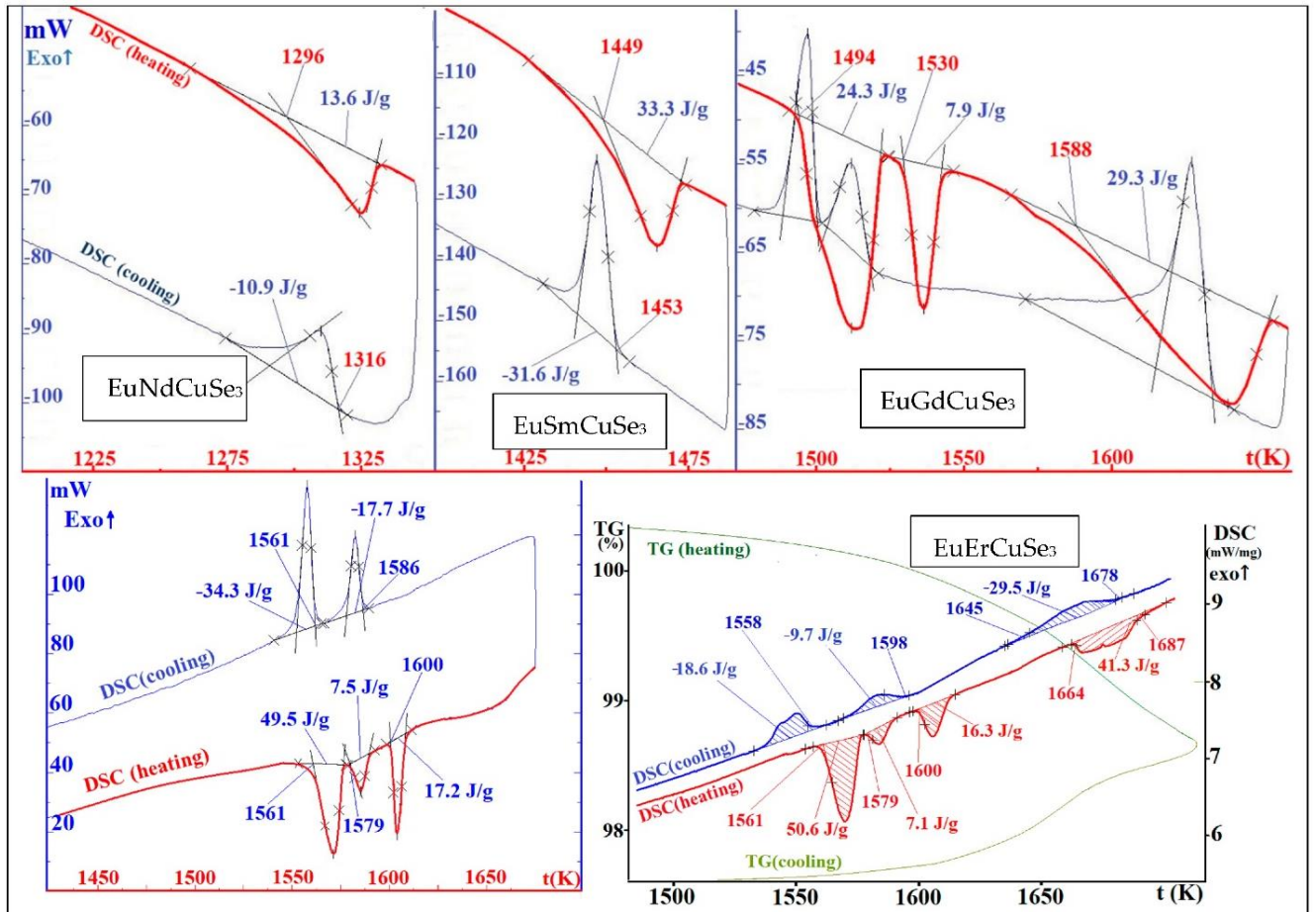


Рисунок 1.15 – Термограммы образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{La, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho}$ и Er), где зависимости полученные на SETSYS Evolution EuRECuSe_3 для образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{Nd, Sm, Gd, Er}$) в ампулах; зависимости полученные на Netzsch в открытом графитовом тигле для EuRECuSe_3 ($RE = \text{La, Tb, Ho}$)[31]

1.6 Методы синтеза соединений AREMCh_3 ($A = \text{Sr, Eu, Ba, Pb}$; $RE = \text{La-Lu, Sc, Y}$; $M = \text{Cu, Ag}$; $\text{Ch} = \text{S, Se}$)

В поисках наиболее подходящего способа синтеза соединений EuRECuSe_3 были рассмотрены существующие методы способы получения четверных халькогенидов [1,5,22,26-28,31,33,36,42,67-73,74-77]:

1. Метод синтеза соединения $\text{Eu}^{2+}\text{Eu}^{3+}\text{CuSe}_3$ (Eu_2CuSe_3) основан на использовании элементарных европия (химическая чистота 99.99%), меди ($> 99.5\%$) и селена (99.999%) [5]. Поверхность слитков европия полировалась перед каждым использованием. Приготовление образцов происходило в атмосфере сухого аргона в перчаточном боксе ($\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ млн}^{-1}$ по объему; $\text{O}_2 < 0.1 \text{ млн}^{-1}$ по объему).

Образцы общим весом от 200 до 300 мг сначала гомогенизировали, помещали в кварцевые трубки, вакуумировали и запаивали (остаточное давление 2×10^{-6} мбар). Ампулы с образцами сначала нагревали от комнатной температуры до 523 К со скоростью 10 К/ч и выдерживали в течение 24 часов при данной температуре; затем нагревали от 523 К до 873 К со скоростью 10 К/ч и выдерживали при этой температуре в течение семи дней, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 4 К/ч. Продукты выглядели как черные порошки, содержащие мелкие кристаллы, и оставались стабильными на воздухе в течение нескольких недель [5].

Недостатки данного способа – металлический европий активный металл, на воздухе быстро окисляется (очень чувствителен к кислороду воздуха и влаге), на поверхности металла всегда есть оксидная плёнка, поэтому не удастся получить образцы стехиометрического состава. Не получен гомогенный образец, в качестве примесной фазы во всех полученных образцах присутствовал EuSe , а также неидентифицированная фаза. Дороговизна оборудования (применение перчаточного ящика). Авторы статьи отмечают, что процесс гомогенизации в атмосфере сухого аргона необходимо проводить очень осторожно, так как могут произойти твердофазные (топохимические) реакции [5].

2. Для получения монокристаллов селенидов SrRECuSe_3 ($RE = \text{La-Sm, Gd-Lu, Sc, Y}$) исходные элементы стронций (99.3%), медь (99.999%) и редкоземельные металлы (99.9%) нагревали с селеном (99.9%) в молярном соотношении 1: 1: 1: 3 в ампулах из кварцевого стекла с избытком иодида цезия CsI (99,9%) в качестве флюса в течение 7-8 дней до 1073 К [1, 26-28].

Недостатки данного способа – соединение получено только в виде монокристаллов с незначительным выходом основной фазы, не получено данным методом соединение SrEuCuSe_3 .

3. Соединения PbRECuSe_3 ($RE = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$) приготовлены сплавлением элементов высокой чистоты (99.9 мас. %) в вакуумированных кварцевых ампулах. [67-73]. Ампулы нагревали со скоростью 25-30 К/ч до 1323-

1423 К и выдерживали при данной температуре в течение 4 ч. После этого они медленно охлаждались (10 К/ч) до 873 К и отжигались при этой температуре в течение 100–240 ч. После отжига ампулы с образцами закаливали в холодной воде или на воздухе [67-73].

Недостатки данного способа – в образцах присутствовали кроме основной фазы еще соединения $RECuSe_2$ и $PbSe$ [67-73].

4. Соединения $BaREMSe_3$ ($RE = La-Lu, Sc$; $M = Cu, Ag$) получены только в виде монокристаллов сплавлением в вакуумированной кварцевой ампуле (давление 10^{-5} торр) элементарных меди или серебра (99.999%) и селена (99.999%), а также RE_2Se_3 и $BaSe$. Ампулу нагревали до 773 К и выдерживали 24 ч, затем до 973 К выдерживали 24 ч, до 1273 К выдерживали 150 ч. Охлаждение проводили со скоростью 4 К/ч до 573 К [22,42]

Недостаток метода - для ампульного синтеза металлы необходимо применять в виде мелких порошков, но РЗЭ при измельчении окисляются.

5. Для получения $BaRECuSe_3$ ($RE = La, Ce, Er, Y$) и $BaREAgSe_3$ ($RE = Er, Y$) использовали метод флюса. Галогенидный флюс использовался для высокотемпературной реакции между $BaBr_2$ (99,9% высушен при 573 К в течение 12 ч) и K_2Se . Вещества загружали в массовом соотношении одна часть $BaLaCuSe_3$ к двум с половиной частям флюса $BaBr_2/KBr$. Флюс имел молярное соотношение $BaBr_2: KBr$ 52:48 с температурой плавления эвтектики 882 К. Эту смесь нагревали в вакуумированной кварцевой трубке до 1123 К в течение 150 ч, а затем охлаждали со скоростью 4 К/ч до 573 К, печь выключали, продукт промывали водой, а затем отделяли фильтрованием. Фильтрат состоял из смеси красных монокристаллов и спеченных красных кристаллитов [22].

6. Соединение $BaGdAuSe_3$ получали из элементов и $BaSe$ (соотношение элементов $1Ba: 1Gd: 1Au: 3Se$ 1: 1: 1: 3) в $BaBr_2/KBr$ (1.1: 1) при 1123 К. Исходные материалы загружали в перчаточном боксе в кварцевые трубки, вакуумировали до остаточного давления 10^{-4} торр и запаивали и выдерживали при 923 К в течение

50 ч, 1123 К в течение 150 ч, затем охлаждали со скоростью 3 К/ч до 573 К. Четверные соединения отделялись промыванием водой или ацетоном [36].

Недостатки данного способа – соединение получено только в виде монокристаллов с выходом основной фазы от 35 до 65%, в качестве побочных продуктов были бинарные примеси RE_2Se_3 [36].

7. Монокристаллы соединений $SrScCuSe_3$ и $BaScCuSe_3$ получены из Ba, Sc, Cu, NaCl, KCl или CsCl. Внутри перчаточного ящика заполненного аргоном с поверхности стержня бария удален слой оксида бария и вырезаны кусочки Ba для синтеза. Из окатыша, полученного дуговой заливкой, наплавлены кусочки скандия. Хлориды металлов использовались в качестве флюса и предварительно нагревались при 373 К в течение ночи для удаления влаги. Соединения $MScCuSe_3$ ($M = Sr, Ba$) были получены по высокотемпературным твердофазным реакциям, методом расплавленного флюса. Все реагенты перенесены в трубку из плавленого кварца с углеродным покрытием внутри перчаточного ящика, наполненного аргоном. Затем из реакционной трубки откачивали воздух (10^{-4} Торр) и запаивали. С 298 К до 523 К нагревали в течение 6 ч, затем до 1173 К в течение 36 ч, выдерживали при данной температуре 144 ч и охлаждали до комнатной температуры в течение 8 ч [33].

Недостатки данного способа – соединение получено только в виде монокристаллов с малым выходом основной фазы, маленькая масса образца – 500 мг [33].

8. Описан способ получения селенидов: для этого металлический селен, переводят в аморфный, растворяя в концентрированной серной кислоте, добавляют 100 мл нонана, декана или ундекана, доводят раствор до кипения растворителя и добавляют металлосодержащий реагент. Синтез селенида металла проводят при температуре кипения жидкой фазы (423–473 К) в течение 4-8 ч [74].

Недостаток данного способа - полученный продукт содержал исходные вещества и требовал очищения. Выход селенида меди, составлял от 5 до 94 %. Получение

сложных селенидов $MRECuSe_3$ в необходимом стехиометрическом соотношении данным методом затруднительно [74].

9. Описано получение селенидов металлов II группы Периодической системы элементов (Zn, Cd, Hg) путем газофазного осаждения. Водородсодержащую смесь пропускают через насадку в виде кварцевых колец Рашига, орошаемую расплавленным селеном в интервале 723–965 К и направляют в камеру с парами цинка где происходит осаждение селенида [75].

Недостаток метода – выход селенидов составил всего 46 %, исходные вещества не все прореагировали. Авторы работы, для нейтрализации непрореагировавших веществ, смесь с выхода камеры осаждения пропускают через барботер с раствором едкого кали. Данный метод не применим для синтеза четверных селенидов, так как перевод трех металлов в паровую фазу и образование сложных селенидов в стехиометрическом соотношении $Eu:RE:Cu:3Se$ затруднителен. Температуры кипения металлов, входящих в состав четверных селенидов очень высоки: у лантаноидов лежат в интервале 1469–3738 К, у меди – 2840 К, что требует дорогостоящего оборудования, а также в процессе синтеза могут образоваться побочные продукты, например $CuRES_2$ или бинарные селениды [75].

10. Описан способ получения селенида цинка путем взаимодействия с селеноводородом паров элементарного цинка, полученные путем барботирования инертного газа через расплав цинка с последующей фильтрацией их, а процесс взаимодействия осуществляют при 823–973 К и давлении 760–1140 мм. рт.ст. [76].

Недостаток способа - получение температуры плавления металлов, образующих четверной селенид, в несколько раз выше, чем у цинка (меди 1356 К и лантаноидов 1077–1818 К). Процесс в данном случае требует дорогостоящего оборудования, позволяющего достичь высоких температур, а также на стадии взятия навесок – необходима инертная атмосфера, так как некоторые РЗЭ быстро окисляются на воздухе (например, европий) [76].

11. Получение селенидов (Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Mo, W, Fe, Co, Ni) пропусканием селеноводорода через водные растворы солей металла [77].

Недостатки метода: чистые соединения (без свободного селена) не получаются; требуется дополнительное удаление свободного селена (отгонка, сульфитное разложение), осадки селенидов плохо фильтруются, проходят сквозь фильтры и образуют коллоидные растворы, трудно промываются от остатков солей электролитов. Селениды лантаноидов из растворов не получаются, так как гидролизуются, в результате реакции обмена выделяется кислота более сильная, чем селеноводородная, в которой селенид лантаноида растворяется [77].

12. Восстановление селенитов (кадмия, свинца, ртути, олова, висмута, хрома, индия) [77].

Недостатки метода: чистые соединения не получаются. У селенидов РЗЭ прочность окислов не позволяет полностью удалить кислород из конечного продукта [77].

13. Соединение EuErCuSe_3 [31] было получено в виде монокристаллов. Для этого в качестве исходных реагентов использовались следующие простые вещества: Cu 99.99 ат. %; Se 99.99 ат. % и редкоземельные металлы 99.99 ат. %. Пластина Cu измельчалась на кусочки по 0.1–0.5 г. Образцы веществ помещали в графитовый тигель в кварцевой ампуле. Ампулу вакуумировали до 0.1 Па и герметизировали. Ампулы с образцом в графитовом тигле помещали в муфель и нагревали от 473 до 1273 К со скоростью 323 К в сутки. Выдерживали при 1273 К в течение 50 часов. Те же ампулы с графитовыми тиглями и образцы были обработаны с использованием установки высокочастотного тока. Тигель нагревался путем увеличения мощности установки, подаваемой на индуктор, до температуры, при которой образец переходил в расплав. Образцы отжигали при 1273 К в течение 150 часов [31].

Недостатки метода: используя данный метод у авторов получилось выделить один небольшой монокристалл. Образец содержал примеси $\text{Er}_2\text{O}_2\text{Se}$ [78] и $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [79].

Заключение к главе 1

Соединения, входящие в семейство $AMM'Ch_3$ (A – s - или f - элемент, M – переходный металл d -подуровня, M' – другой d -металл или металл f -подуровня, Ch – халькоген), как правило, кристаллизуются в ромбической сингонии, в двух пр.гр. $Стст$ и $Pnma$. На основании построенных структурных карт Магнуса-Гольдшмидта можно предположить возможность существования в ряду $EuRECuSe_3$ четырех различных структурных типов.

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что выбранные в качестве объектов исследования соединения $EuRECuSe_3$ будут проявлять перспективные оптические и магнитные свойства. Известно, что соединение $BaCeCuS_3$ уже нашло применение и используется в качестве транспортного в солнечном элементе $TiO_2/CdS/BaCeCuS_3/S_n^{2-}/S^{2-}/MWCNTs@Ni$. Замена щелочноземельного элемента Ba^{2+} на Eu^{2+} и смена халькогенида S^{2-} на Se^{2-} может положительно сказаться на эффективности транспортного слоя, что приведет в целом к увеличению эффективности солнечного элемента. Наличие перспективных магнитных свойств связано с наличием магнитных ионов Eu^{2+} и RE^{3+} (кроме La, Y, Lu) в соединениях $EuRECuSe_3$. Ожидается у данных соединений наличие парамагнитного состояния при комнатных температурах и низкотемпературных ферро- / ферри- магнитных переходов, что может быть перспективно при производстве спиновых транзисторов.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СОЕДИНЕНИЙ EuRECuSe_3 ($\text{RE} = \text{La-Lu, Sc, Y}$)

2.1. Метод восстановительного селенидирования поликристаллических образцов EuRECuSe_3 ($\text{RE} = \text{La-Lu, Y, Sc}$)

Для синтеза образцов EuRECuSe_3 ($\text{RE} = \text{La-Lu, Y, Sc}$) был использован метод восстановительного селенидирования¹.

Предварительно проводили пробоподготовку исходных веществ (таблица 2.1). Медь подвергалась механической обработке с целью удаления окислов на поверхности, а оксиды RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{La-Lu, Y, Sc}$) – отжигу при 1073 К для удаления адсорбированной воды, гидроксидов, гидрокарбонатов и оксикарбонатов.² Tb_4O_7 отжигали при 473 К для удаления сорбированной воды и сохранения химического состава, так как при повышении температуры оксид претерпевает переходы $\text{Tb}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Tb}_{11}\text{O}_{20} \rightarrow \text{Tb}_7\text{O}_{12} \rightarrow \text{Tb}_2\text{O}_3$.» [80].

Таблица 2.1 – Используемые химические вещества

Реактив	Чистота	Производитель (страна, город)
1	2	3
La_2O_3	99.9 %	Уралредмет (Россия, г. Верхняя Пышма)
Sm_2O_3	99.9 %	Уралредмет (Россия, г. Верхняя Пышма)
Eu_2O_3	99.9 %	Уралредмет (Россия, г. Верхняя Пышма)
Gd_2O_3	99.9 %	Уралредмет (Россия, г. Верхняя Пышма)
Tb_4O_7	99.9 %	Уралредмет (Россия, г. Верхняя Пышма)
Dy_2O_3	99.9 %	Уралредмет (Россия, г. Верхняя Пышма)
Ho_2O_3	99.9 %	Уралредмет (Россия, г. Верхняя Пышма)
Y_2O_3	99.9 %	Уралредмет (Россия, г. Верхняя Пышма)
Tm_2O_3	99.9 %	Уралредмет (Россия, г. Верхняя Пышма)
Yb_2O_3	99.9 %	Уралредмет (Россия, г. Верхняя Пышма)
Lu_2O_3	99.9 %	Уралредмет (Россия, г. Верхняя Пышма)
Se	99 %	Ленреактив (Россия, г. Санкт-Петербург)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98 %	Ленреактив (Россия, г. Санкт-Петербург)

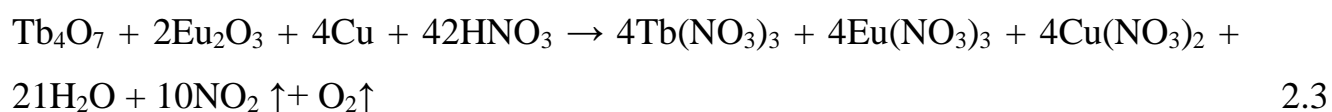
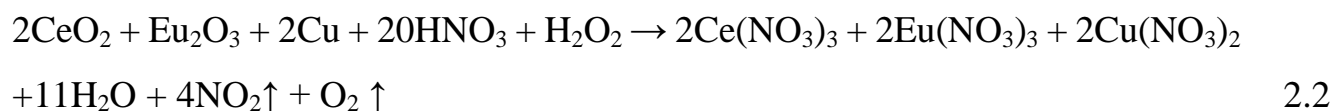
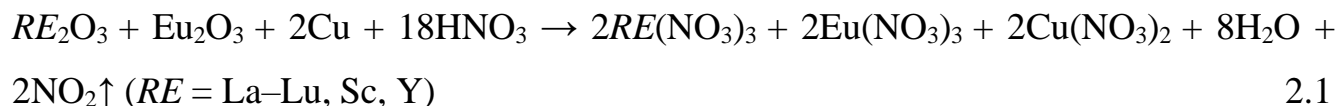
¹ Патент РФ на изобретение №RU 2783926 «Способ получения селенидов $(\text{Sr}, \text{Eu})\text{LnCuSe}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd-Lu, Sc, Y}$) ромбической сингонии». Авторы: Русейкина А.В., Григорьев М.В., Соловьев Л.А., Молокеев М.С., Ельшеев А.В., Третьяков Н.Ю., Матигоров А.В., Остапчук Е.А. Патентообладатель: Григорьев М.В.

² Grigoriev, M.V. *Quaternary Selenides EuLnCuSe_3 : Synthesis, Structures, Properties and In Silico Studies* / M.V. Grigoriev, L.A. Solovyov, A.V. Ruseikina, A.S. Aleksandrovsky, V.A. Chernyshev, D.A. Velikanov, A.A. Garmonov, M.S. Molokeev, A.S. Oreshonkov, N.P. Shestakov, A.V. Matigorov, S.S. Volkova, E.A. Ostapchuk, A.V. Kertman, Th. Schleid, D.A. Safin // *Int. J. Mol. Sci.* - 2022. - V. 23(3). - P. 1-24.

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3
Cu	99.9%	Цветмет (Россия, г. Санкт-Петербург)
HNO ₃	осч	Химреактивснаб (Россия, г. Уфа)
C	БАУ-А	Тюменские системы водоочистки (Россия, г. Тюмень)

Ниже представлены примеры протекающих реакций:



Поэтапное повышение температуры раствора приводило к удалению азеотропа HNO₃·3H₂O при 353 К, совместной кристаллизации кристаллогидратов, частичному их обезвоживанию при 363 К, частичному/полному обезвоживанию при 673 К, деструкции азотнокислых солей и оксонитратов при 1073 К в течение 3 ч. Деструкция азотнокислых солей происходит при: 783 К (YONO₃ до Y₂O₃), 923 К EuONO₃ до Eu₂O₃, 698 К Sc₄O₅(NO₃)₂ до Sc₂O₃, 1053 К REONO₃ (RE = La, Nd, Sm) до La₂O₃, 1043 К до Nd₂O₃, 953 К до Sm₂O₃, 1003-1033 К до RE₂O₃ (RE = Gd, Dy), 773-873 К до RE₂O₃ (RE = Ho, Lu) [81].

ИК-спектры образцов не содержали полос поглощения, соответствующих колебаниям нитрат-ионов, что подтверждало полное разложение нитратов (рисунок 2.1). Отсутствие азотсодержащих соединений и образование кислородосодержащих соединений подтверждалось также РФА. Согласно рентгенофазовому анализу, продукты деструкции азотнокислых солей вступали в топахимические реакции с образованием сложных оксидов (таблица 2.2; рисунок 2.2).

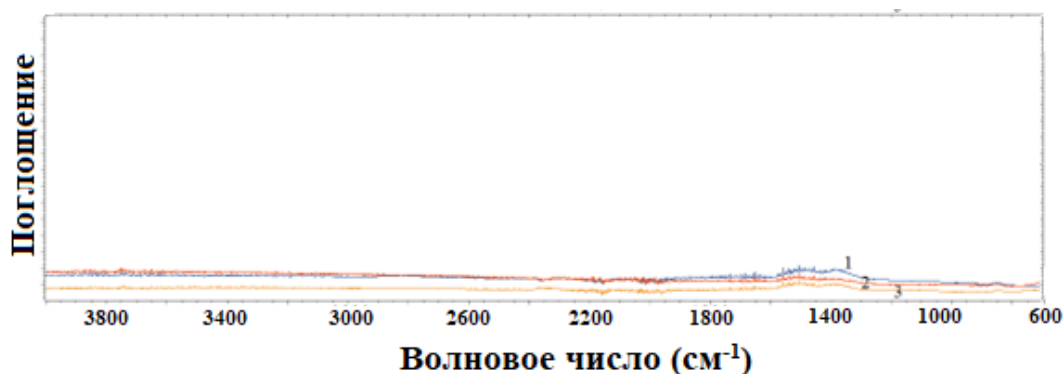
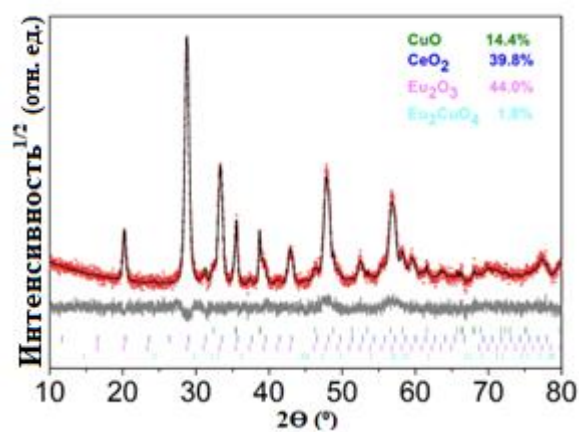
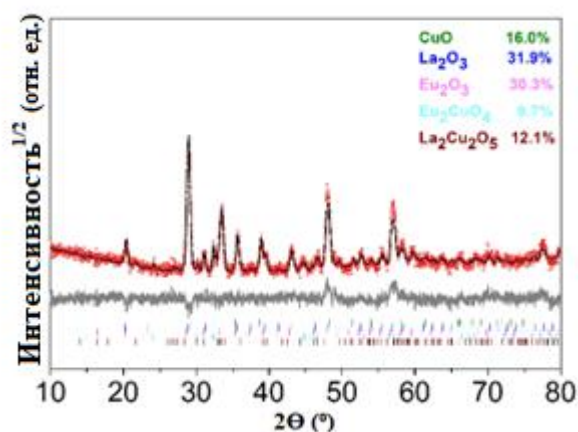


Рисунок 2.1 – ИК-Фурье-спектры шихты после термолиза при 1170 К, используемой для получения соединения: 1 – EuLaCuSe_3 , 2 – EuTbCuSe_3 , 3 – EuTmCuSe_3

Таблица 2.2 – Состав полученной смеси после термолиза для соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Tm, Y}$)

<i>RE</i>	Фазовый состав, масс. %
La	16.0 CuO [82]; 31.9 La_2O_3 [83]; 30.3 Eu_2O_3 [84]; 9.7 Eu_2CuO_4 [85]; 12.1 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [86]
Ce	14.4 CuO[82]; 39.8 CeO_2 [87]; 44.0 Eu_2O_3 [84]; 1.8 Eu_2CuO_4 [85]
Sm	56.9 Sm_2O_3 [88]; 27.1 CuO[82]; 16.0 Eu_2CuO_4 [85]
Tb	13.1 CuO [82]; 40.0 Tb_2O_3 [89]; 36.4 Eu_2O_3 [84]; 10.5 Eu_2CuO_4 [85]
Dy	59.9 Dy_2O_3 [90]; 17.2 CuO[82]; 22.9 Eu_2CuO_4 [85]
Ho	24.4 Ho_2O_3 [91]; 12.9 CuO[82]; 62.7 Eu_2O_3 [84]
Y	27.4 CuO[82]; 31.3 Y_2O_3 [92]; 24.7 Eu_2O_3 [84]; 4.5 Eu_2CuO_4 [85]; 12.1 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [93]
Tm	42.0 Tm_2O_3 [94]; 12.4 CuO[82]; 14.0 Eu_2CuO_4 [85]; 19.3 $\text{Tm}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [93]; 12.3 Eu_2O_3 [84]



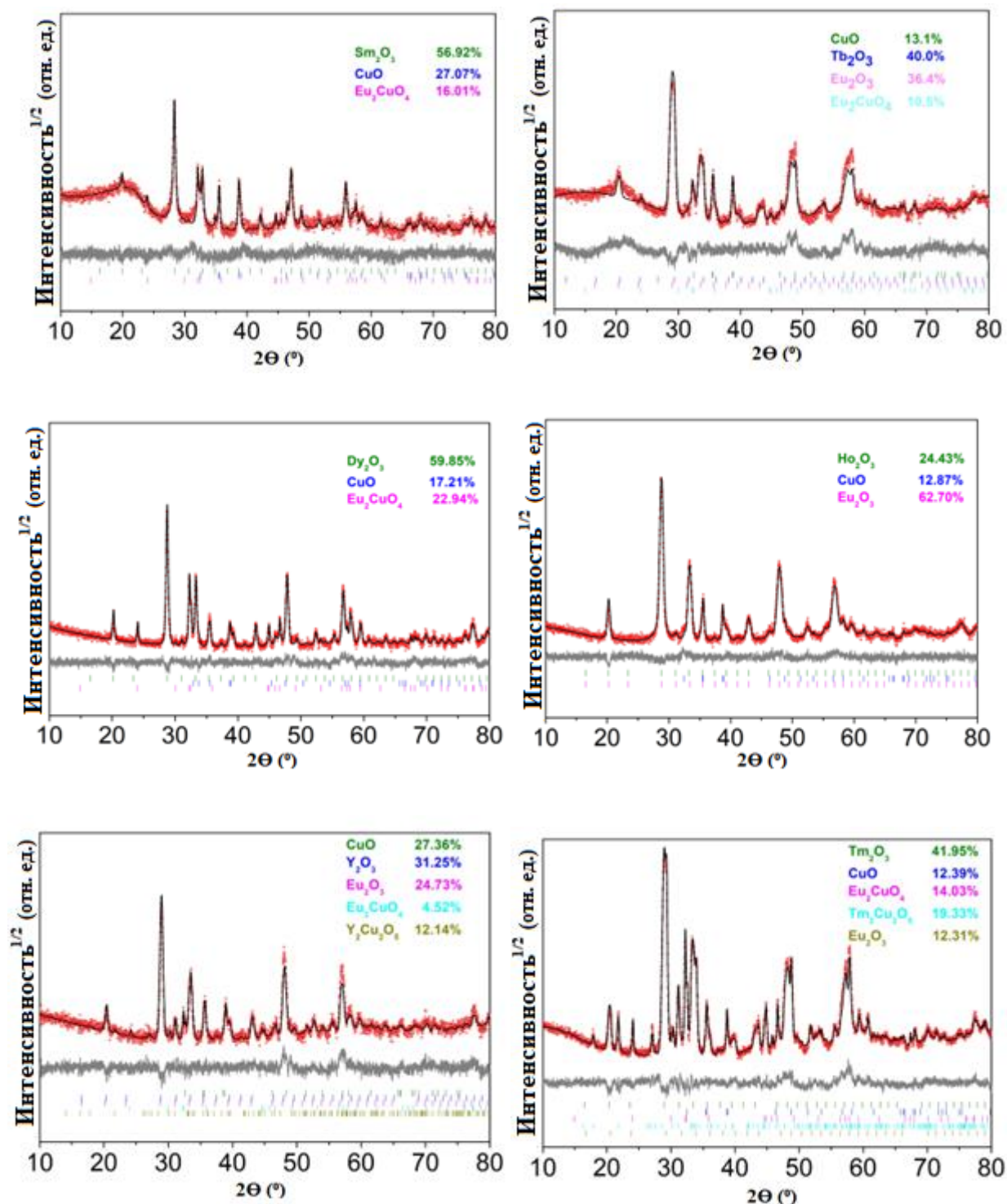


Рисунок 2.2 – Дифрактограммы сокристаллизованных оксидных смесей после термолиза

Для лучшего контакта селеноводорода с исходными веществами последние измельчали до размеров частиц менее 50 мкм и проводили высокотемпературное восстановительное селенидирование пробы в потоке H₂ (давление 0.004 МПа) и H₂S (60.7 объем. %, получен при 773 К [77]). Принципиальная схема установки

представлена на рисунке 2.3. На выходе из реакционной зоны избыток селеноводорода пропускали через 200–300 г активированного угля и затем газ барботировали через 0.1 М раствор CuSO_4 , если наблюдалось появление хлопьев селенида меди Cu_2Se ($\text{ПР}(\text{Cu}_2\text{Se}) = 60.6$ [95]), то проводили смену поглотителя (активированного угля). Охлаждение продукта селенидирования проводили в потоке H_2 . Селенидирование проводилось с периодическим перетирианием получаемого продукта при 973–1043 К в течение 2.5-12 ч и при 1173 К в течение 6-12 ч. Восстановительное селенидирование сложных оксидов уменьшает температурно-временные параметры синтеза четверных селенидов EuRECuSe_3 .

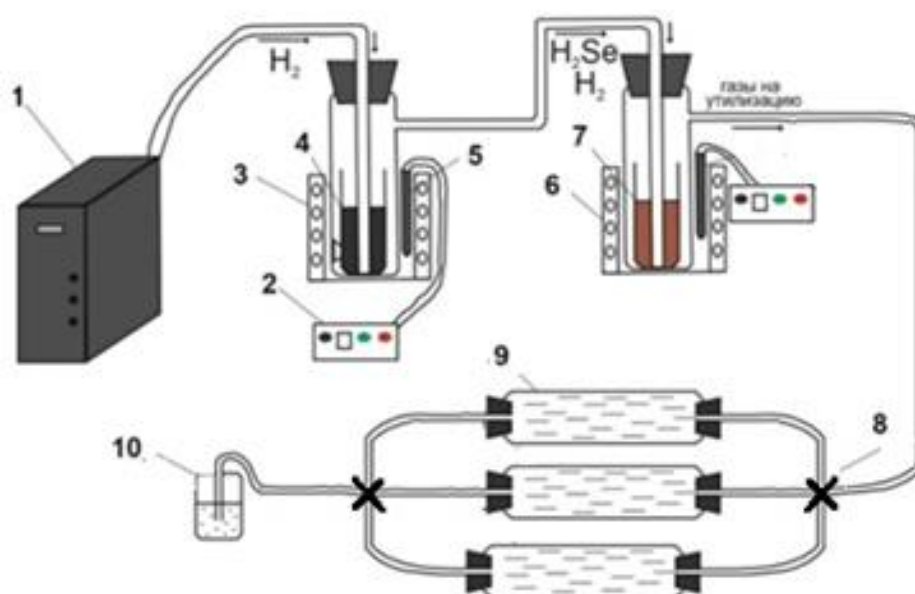


Рисунок 2.3 – 1 – генератор водорода; 2 – термодат; 3, 6 – печи электронагрева; 4 – селен; 5 – термопара (тип К); 7 – смесь оксидов; 8 – тройник для переключения линий; 9 – угольный фильтр (БАУ); 10 – сосуд с водным раствором CuSO_4

2.2 Метод галогенидного флюса монокристалльных образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr, Nd, Sc}$)

Соединения EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr, Nd, Sc}$) были получены в виде монокристаллов методом галогенидного флюса^{3,4} по реакции 2.4:



Элементарные Eu , Sc/Pr/Nd , Cu (таблица 2.3) взаимодействуют с кислородом и углекислым газом воздуха, парами воды с образованием при комнатной температуре термодинамически стабильных оксидов, карбонатов, гидроксокарбонатов [96,97]. Взятие навесок в кварцевые ампулы проводили в инертной атмосфере в перчаточном боксе (рисунок 2.4). Для предотвращения образования оксисиликатов в процессе синтеза, вследствие взаимодействия исходных компонентов с кварцем, на внутреннюю стенку кварцевых ампул предварительно наносили пиролизически тонкий слой аморфного углерода (рисунок 2.5). Элементарные Eu , Sc/Pr/Nd , Cu , Se в соотношении 1:1:1:3 и с избытком флюса CsI помещали в кварцевые ампулы.



Рисунок 2.4 – Перчаточный бокс⁵

³ Grigoriev M.V., Locke R., Ruseikina A.V., Schleid Th. Crystal structure of EuScCuSe_3 // Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF' 2022) с. Nizhniy Novgorod, 2022. P. 66.

⁴ Григорьев М.В., Locke R., Ruseikina A.V., Schleid Th. Кристаллическая структура соединений EuPrCuSe_3 и EuNdCuSe_3 // Проблемы теоретической и экспериментальной химии – XXXII. -г. Екатеринбург, 19-22 апреля 2022 г. С.160.

⁵ Институт неорганической химии, Штутгартский университет, г. Штутгарт



Рисунок 2.5 – А. Конструкция для нанесения графитового слоя на стенки ампул, где 1. Инертный газ носитель Ar; 2. Барботер наполненные C_2H_2 ; 3. Игла для выхода газов; Б. Ампулы с нанесенным графитовым слоем

Таблица 2.3 – Используемые химические вещества

Реактив	Чистота	Производитель (страна, город)
Eu	99.9%	ChemPur (Германия, г. Карлсруэ)
Sc	99.9%	ChemPur (Германия, г. Карлсруэ)
Pr	99.9%	ChemPur (Германия, г. Карлсруэ)
Nd	99.9%	ChemPur (Германия, г. Карлсруэ)
Cu	99.8 %	Merck (Германия, г. Дармштадт)
Se	99.999 %	Aldrich (Германия, г. Тауфкирхен)
CsI	99.9 %	ChemPur (Германия, г. Карлсруэ)

Ампулы после заполнения исходными компонентами плотно закрывали с помощью быстросъемного уплотнения (рисунок 2.6), извлекались из перчаточного ящика, подключались к вакуумному насосу, вакуумировались до остаточного давления 10^{-3} мбар и запаивались с помощью кислородно-газовой горелки. Запаиваемые ампулы помещались в муфельные печи с программируемым нагревом. Задавали низкую скорость нагрева, так как в смеси присутствуют элемент с низкой температурой кипения, такие как селен, кипит при 958 К [77]. Максимальная температура нагрева задавалась на 200 градусов выше, чем

температура плавления флюса CsI. Условия нагрева и охлаждения представлены на рисунке 2.7



Рисунок 2.6 – Ампула с быстросъемным уплотнением

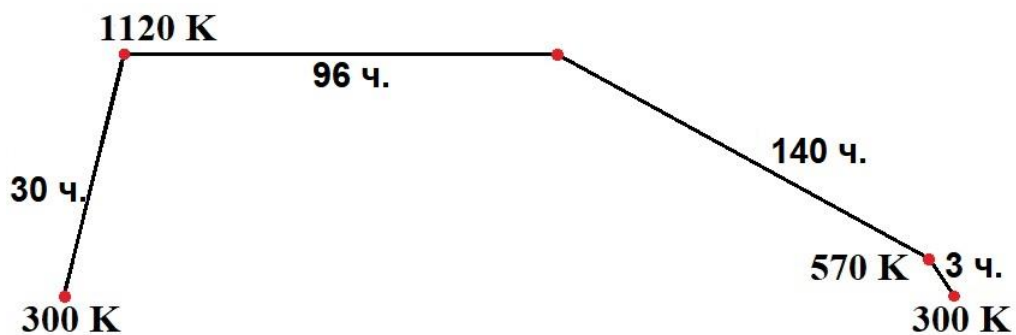


Рисунок 2.7 – Условия нагрева и охлаждения для получения монокристаллов

После синтеза удалили остатки флюса промывкой деионизированной водой (рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Промывка образца от остатков флюса

2.3 Рентгенофазовый и структурный анализ

Методы рентгенофазового и структурного анализа использовали для определения фазового состава и уточнения кристаллической структуры поликристаллических образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{La, Ce, Sm, Gd-Lu, Y}$) и монокристаллических образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr, Nd, Sc}$). В данной работе использовались дифрактометры «ДРОН-7»⁶ (Буревесник, Россия) (CuK_α излучение, 1.5418 Å) для анализа поликристаллических образцов и SMARTAPEX II (Bruker, Германия)⁷ (MoK_α излучение, 0.7107 Å) для анализа монокристаллов.

В порошковом дифрактометре «ДРОН-7» использовалась следующая конфигурация: детектор сцинтилляционный; фокусировка по Брэггу-Брентано; графитовый монохроматор. Применялись дополнительно щели 1.2, 2, 3 мм у рентгеновской трубки и у детектора 1 мм. Условия структурной съемки селенидов: углы дифракции 10–140°; шаг 0.02°; экспозиция 13–50 сек. Для решения структуры и уточнения использовали программный комплекс TOPAS-3 [98]. Для качественного анализа использовалась программа Search-Match [99].

В монокристаллическом дифрактометре SMARTAPEX II (Bruker AXS, Биллерика, Массачусетс, США) использовался ПЗС-детектор, графитовый монохроматор. Матрица ориентации и параметры ячейки были определены и уточнены для набора из 11 880 отражений. Поправки на поглощение применялись с использованием программы HABITUS [100]. Структура EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr, Nd, Sc}$) была решена прямыми методами с использованием упакованных SHELXS и уточнена в анизотропном подходе с использованием программы SHELXL [101]. Структурные тесты на наличие отсутствующих элементов симметрии и возможных пустот были произведены с использованием программы Platon [102].

Качество решаемых структур оценивали по факторам достоверности - R факторам.

⁶ Лаборатория теории и оптимизации химических и технологических процессов, ТюмГУ, г. Тюмень

⁷ Институт неорганической химии, Штутгартский университет, г. Штутгарт

Для структур решенных и уточненных методом Ритвельда в программном комплексе TOPAS-3 ключевые факторы достоверности можно разделить на «профильные», показывающие соответствие каждой измеренной точки рентгенограммы, включая точки фона, и «структурные», для расчета которых используются только экспериментальные точки, вносящие вклад в дифракционный максимум. Профильные делят на «профильный» R_p (2.5) и «профильный-взвешенный» (2.6) R_{wp} фактор [103]:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad 2.5$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad 2.6$$

где y_{io} – экспериментальная интенсивность в точке i .

y_{ic} – рассчитанная интенсивность в точке i ,

w_i – весовой фактор (обратная дисперсия измеренной интенсивности в точке i).

Для оценки качества уточненной структуры модели чаще используют Брэгговский фактор R_B (2.7):

$$R_B = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}}, \quad 2.7$$

где I_{obs} – экспериментальная интенсивность в точках дифракционного максимума

I_{calc} – рассчитанная интенсивность в точках дифракционного максимума.

Для структур решенных с монокристалла в программном комплексе SHELX-97 ключевыми факторами достоверности являются R (2.8) и wR_2 (2.9) [101]:

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad 2.8$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}}, \quad 2.9$$

где F_0 – экспериментальная структурная амплитуда,

F_c – рассчитанная структурная амплитуда,

О качестве решенной структуры можно судить с помощью S(GooF) фактора (2.6). Данный фактор включает в себя количество измеренных отражений и уточненные параметры

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{m-n}} \quad 2.6$$

m – количество измеренных отражений,

n – количество уточненных параметров.

2.4. Спектроскопия комбинационного рассеяния

С целью подтверждения корректности уточненных структур в тех случаях, где выбор не очевиден использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния. Экспериментальные спектры комбинационного рассеяния соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La, Ce, Sm, Gd-Lu, Y}$) были собраны в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000⁸ с тройным монохроматором (Horiba Ltd., Токио, Япония) работает в субтрактивном режиме. Спектральное разрешение для записанных спектров комбинационного рассеяния на стороне Стокса было лучше, чем $2.5 \text{ см} \approx 1$ (это разрешение было достигнуто за счет использования решеток с канавками $1800 \text{ мм} \approx 1$ и щелями 100 мкм). В качестве возбуждающего света использовалось одномодовое излучение на длине волны 532 нм от лазера Spectra-Physics Excelsior источник, мощность на образце которого составляет 1 МВт .

Съемку Рамановских спектров монокристалльных образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr, Nd, Sc}$) проводили на спектрометре XploRa фирмы Horiba⁹ (рисунок 2.9). В качестве возбуждающего света использовалось излучение на длине волны 532 нм .

⁸ Институт физики им. Л.В. Киренского, г. Красноярск

⁹ Институт неорганической химии, Штутгартский университет, г. Штутгарт



Рисунок 2.9 – Рамановский спектрометр XploRa фирмы Horiba

2.5. СКВИД-магнитометрия

Низкотемпературные магнитные восприимчивости EuRECuSe_3 ($RE = \text{La}$, 0.050 г; Tb , 0.070 г; Dy , 0.090 г; Ho , 0.075 г; Y , 0.060 г; Tm , 0.155 г; Yb , 0.085) г и Lu , 0.055 г) исследовались на СКВИД-магнитометре¹⁰ в магнитном поле 10 Э (796 A m^{-1}). Измерения низкотемпературной намагниченности проводились в режимах охлаждения в нулевом поле (ZFC) и ненулевого поля (FC). Порошкообразные образцы EuRECuS_3 плотно упаковывали в поливинилхлоридный контейнер диаметром 4,2 мм и высотой 5,6 мм с крышкой. Магнитные свойства EuRECuSe_3 при комнатной температуре исследовались на вибрирующем магнитометре с электромагнитом Пьюзи. Магнитное поле изменялось в диапазоне $-15 \div 15$ кЭ ($-1.2 \div 1.2 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$) с шагом 20-100 Э (1.59-7.96 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$). Сигнал магнитометра от контейнера и крышки измерялся отдельно, а затем вычитался из общего сигнала.

С помощью СКВИД-магнитометра (MPMS3 Superconductive Quantum Interference Device)¹¹ (рисунок 2.10) были исследованы молярные магнитные восприимчивости монокристаллических образцов. Измерения проводились в диапазоне температур 5–300 К с шагом 2 К. Магнитное поле варьировалось в диапазоне $-15 \div 15$ кЭ ($-1.2 \div 1.2 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$) с шагом 20-100 Э (1.59–7.96 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$).

¹⁰ *Институт физики им. Л.В. Киренского, г. Красноярск*

¹¹ *Институт химии, Штутгартский университет, г. Штутгарт*

Перед началом измерений исследуемые образцы массой 10–20 мг. засыпали в желатиновые капсулы. Капсулы помещались в середине пластиковых трубок, которые закреплялись в держателе образца (рисунок 2.11).



Рисунок 2.10 – СКВИД-магнитометр MPMS3 (Quantum design)

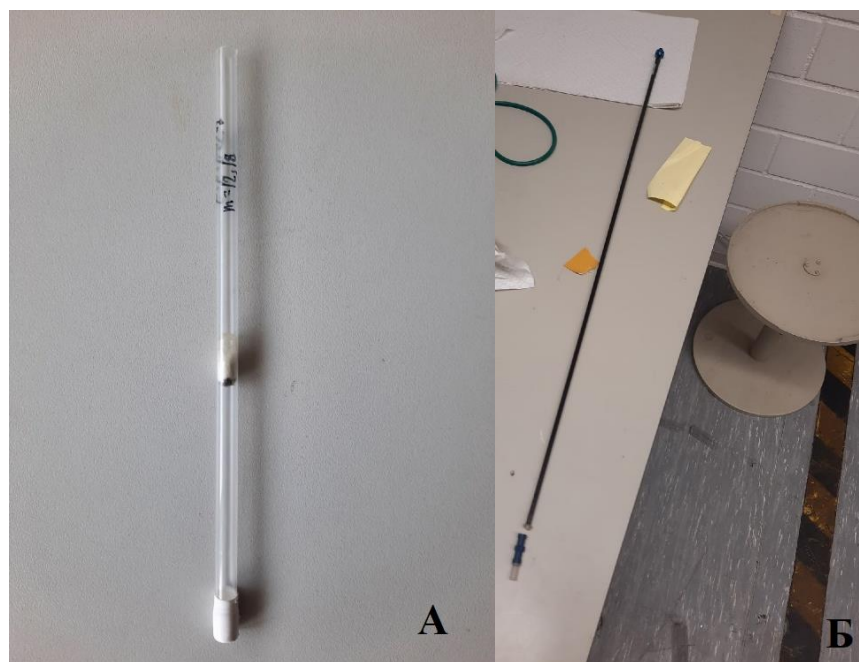


Рисунок 2.11 – А. Капсула с образцом EuRECuSe_3 помещенная в пластиковую трубку. Б. Держатель образца («Sample holder»)

Все образцы перед измерениями проверялись на смещение положения. Для проведения адекватных измерений капсула с образцом должна располагаться на высоте 66-67 мм от низа пластиковой трубки (рисунок 2.12) [104].

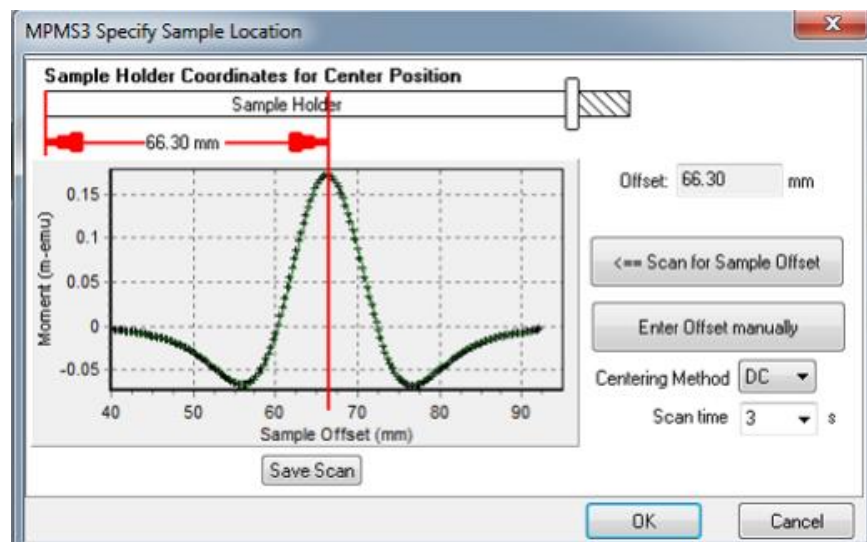


Рисунок 2.12 – Сканирование по центрированию образца [104]

Чтобы определить местоположение в приборе MPMS3 необходимо инициализировать транспортировку образца, сначала выполняя “приземление” до нижнего предела перемещения. Положение инициализации помещает образец достаточно далеко под катушки датчика, чтобы SQUID не обнаружил момент отбора пробы. Параметры центрирующего сканирования определены первоначально на заводе.

На основе полученных данных со SQUID магнитометра устанавливается наличие ферро- и ферри- переходов для соединений EuRECuSe_3 по кривым зависимостям обратной магнитной восприимчивости от температуры (рисунок 2.13). Для соединений с магнитным фазовым переходом с антипараллельной ориентацией спинов парамагнитная точка Кюри принимает (Θ_p) отрицательные значения. В случае если парамагнитная точка Кюри принимает положительные значения, то имеет место параллельная ориентация спинов [105].



Рисунок 2.12 – Сканирование по центрированию образца

Для расчёта констант Кюри для соединений в работе использовался закон Кюри-Вейса [105] (2.7):

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2.7)$$

где C – константа Кюри ($\text{K} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$),

T – абсолютная температура (К),

θ - парамагнитная температура Кюри (К).

С целью расчёта температуры Нееля для ферримагнетиков использовалась формула [105] (2.8):

$$T_c = \frac{1}{2} \left(\theta - \frac{C}{\chi_0} + \sqrt{\left(\theta - \frac{C}{\chi_0} \right)^2 + 4C \left(\frac{\theta}{\chi_0} + \sigma \right)} \right), \quad (2.8)$$

где T_c - температура Нееля,

σ – удельная намагниченность ($\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$),

χ – магнитная восприимчивость ($\text{кмоль} \cdot \text{m}^{-3}$).

2.6 Сканирующая электронная микроскопия

Данный метод использовали для изучения морфологии частиц и определения элементного состава образцов.

Все работы проводились на растровом электронном микроскопе РЭМ JEOL 6510 LV (JEOL)¹² и Tescan MIRA3 LMU¹² с приставкой Oxford Instruments Ultim Max 65 при ускорении 20 кВ (рисунок 2.13). Для обработки всех полученных данных применялось программное обеспечение (ПО) Oxford Instruments AZtec. Все образцы снимались на электропроводящей углеродной ленте. Для избегания попадания лишних частиц в рабочую камеру образец встряхивали.



Рисунок 2.13 – РЭМ JEOL 6510 LV (JEOL)

2.7 УФ спектроскопия

Все УФ- спектры в данной работе были получены на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu, Япония)¹³, который включал в себя интегрирующую сферу (ISR-2600Plus) (рисунок 2.14) для анализа поликристаллических образцов. В спектрофотометре установлен одиночный монохроматор (Черни-Тернера). В приборе реализовано несколько детекторов: фотоэлектрический умножитель ФЭУ типа R-928 (УФ и видимая область) и детектор InGaAs (ближняя ИК область). Спектральный диапазон измерения у прибора 185–1400 нм.

¹² Научно-образовательный центр «Нанотехнологии», ТюмГУ, г. Тюмень

¹³ ЦКП «Рациональное природопользование и физико-химические исследования», ТюмГУ, г. Тюмень



Рисунок 2.14 – УФ спектрофотометр UV-2600 (Shimadzu)

Измерения проводились стандартным методом, в качестве эталона использовали сульфат бария (99.8%). По полученным данным диффузного отражения проводился перерасчёт на функцию Кубилки-Мунка [106] (2.9):

$$\frac{K'}{s'} = \frac{(R_{\infty} - 1)^2}{2R_{\infty}}, \quad 2.9$$

где K' – коэффициент экстинции,

s' – коэффициент рассеяния,

R_{∞} - спектр диффузного отражения.

Для определения ширины запрещенной зоны использовался метод предложенный Landi [107]. В данном методе необходимо знать какого типа переход электронов реализуется в зонной структуре.

В случае наличия прямого перехода, когда верх валентной зоны находится под самой нижней точкой зоны проводимости значение функции Кубелки-Мунка необходимо умножить на значение энергии и возвести в квадрат. Для непрямого перехода значение функции Кубелки-Мунка умножается на значение энергии и возводится в степень 1/2. Далее строится зависимость модифицированной функции Кубелки-Мунка от энергии. Определяется участок резкого падения значений модифицированной функции Кубелки-Мунка, который экстраполируется на ось абсцисс. Полученное значение энергии соответствует величине ширины запрещенной зоны [106].

2.8 ИК спектроскопия

Инфракрасные спектры поглощения с преобразованием Фурье (FTIR) в диапазоне $85\text{-}675\text{ см}^{-1}$ регистрировались на спектрометре VERTEX 80v FT-IR (ОАО "Брукер", Германия)¹⁴ (рисунок 2.15). Образцы были измельчены в агатовой ступке, а затем смешаны с полиэтиленом сверхвысокой молекулярной массы (Mitsui Petrochemical Ltd., Токио, Япония) и спрессованы в гранулы толщиной около 0.26 мм и диаметром 13 мм. Образцы смешивались с полиэтиленом для улучшения однородности образца и снижения поверхностных эффектов

В качестве источника света использовался Global, который был оснащен многослойным светоделителем Bruker и RT-МЕТКАМИ в качестве детектора. Инфракрасные спектры поглощения с уменьшенным полным коэффициентом отражения (ATR-IR) в диапазоне $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ были зарегистрированы на ИК-спектрометре Cary 630 (Agilent Technologies Inc., Санта-Клара, Калифорния, США), оснащенном ATR-насадкой и детектором DTGS.

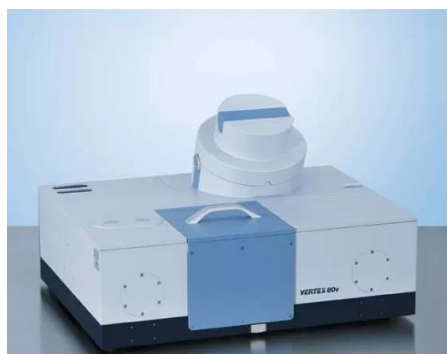


Рисунок 2.15 – ИК-Фурье спектрометр VERTEX 80v FT-IR

2.9 Метод DFT расчетов

Все квантово-механические расчёты в данной работе проводили в двух программных комплексах CASTEP [108] и CRYSTAL17 [109]. Одна из задач в данной работе — это оптимизация геометрии для соединений EuRECuSe_3 с помощью теории функционала плотности. Процедура включает в себя несколько этапов:

¹⁴ *Институт физики им. Л.В. Киренского, г. Красноярск*

1. Задание начальной геометрии системы, включая расположение атомов и ячейку.

2. Задание параметров вычислений, включая выбор функционала, критерии сходимости и другие параметры, которые могут влиять на точность и эффективность оптимизации [108][109].

3. Расчет энергии с использованием метода функционала плотности (DFT). Также рассчитывается её градиент по отношению к координатам атомов и определяется направление пути к системе с наименьшей энергией. Процедура сравнения энергии системы при выборе структуры из двух (и более) возможных для соединений с одной химической формулой включает в себя оптимизацию геометрии для нахождения минимальной энергии каждой структуры, сравнение полученных энергий для каждой структуры. Структура с наименьшей энергией считается наиболее стабильной.

Помимо сравнения энергий проводились дополнительные эксперименты и вычисления для выбора/подтверждения конкретной структуры. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия) и ИК-спектроскопия являются мощными методами анализа кристаллической структуры и полезны для определения структурных особенностей вещества, в том числе в тех случаях, когда рентгеноструктурный анализ не даёт однозначный ответ. Если две структуры имеют различную симметрию, и, соответственно, распределение атомов в структуре, то количество КР-активных мод будет отличаться, что и позволит сделать выбор между структурами. Идентификация соответствующих пиков в КР-спектре на основе DFT расчетов может указывать на конкретную структуру. Анализ ИК-спектров может помочь в определении кристаллической структуры и её параметров в том случае, когда в спектрах комбинационного рассеяния присутствует люминесценция. Если экспериментальная колебательная спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния света и ИК спектроскопия) и расчёты спектров с помощью DFT метода не позволяют

выполнить однозначный выбор фаз, то используют монокристаллические образцы и проводят поляризованные измерения КР-спектров.

4. Обновление геометрии координат атомов и/или параметров ячейки. Эта процедура позволяет системе двигаться в сторону минимума энергии и достигать более стабильной геометрии.

5. Проверка критериев сходимости. Если критерии не достигнуты, процесс обновления и расчета повторяется до достижения сходимости.

6. Анализ результатов: энергии системы, оптимизированных координат атомов, связей, углов и т.д.

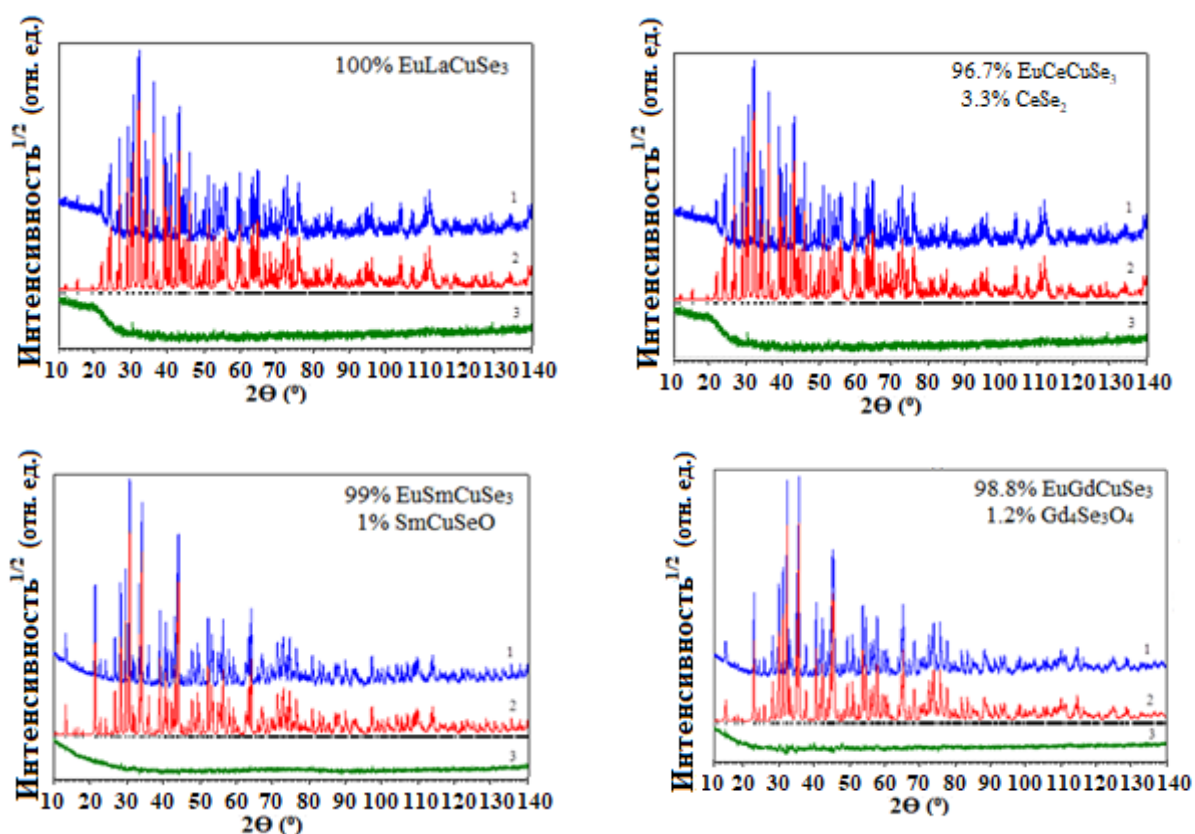
В работе проводились расчёты с использованием гибридных функционалов PBE0 и B3LYP, учитывающих как локальные, так и нелокальные обмены Хартри-Фока. Для Eu^{3+} использовался квазирелятивистский псевдопотенциал ECP53MWB с присоединенным валентным базисом ECP53MWB [110]. Для RE^{3+} использовался квазирелятивистский псевдопотенциал ECPnMWB с присоединенным валентным базисом ECPnMWB-I ($n = Z - 1$; Z — атомный номер) [110]. Таким образом, внутренние оболочки редкоземельного иона, в том числе $4f$, были заменены псевдопотенциалом. Для описания внешних оболочек $5s^25p^6$, участвующих в химической связи, использовались валентные базисы. Такой подход позволяет успешно рассчитывать как структуру, так и динамику решетки в соединениях, имеющих лантанойдную подрешетку. Для Y^{3+} использовался псевдопотенциал ECP28MWB с присоединенным валентным базисом ECP28MWB [110]. Для меди и селена и скандия использовались полноэлектронные наборы, известные на сайте программы CRYSTAL как Cu_86-4111(41D)G_doll_2000, Se_976-311d51G_towler_1995 и Sc_864-11G*_harrison_2006 соответственно. Гауссовы примитивы со значениями орбитального показателя менее 0.1 были удалены из базисных наборов, поскольку эти вычисления являются периодическими. Показатель степени на внешней p -орбитали базисного набора селена был установлен равным 0.1742. Показатель степени на внешних диффузных s -, p - и d -орбиталях валентного базиса иттрия был установлен равным 0.1312. Точность

расчета самосогласованного поля и двухэлектронных интегралов была принята равной 10^{-9} а.е. и 10^{-8} соответственно. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по схеме Монкхорста-Пака с сеткой k-точек, равной $8 \times 8 \times 8$.

ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ EuRECuSe_3 ($\text{RE} = \text{La-Lu, Sc, Y}$)

3.1 Кристаллическая структура соединений EuRECuSe_3 ($\text{RE} = \text{La-Lu, Sc, Y}$)

Кристаллические структуры соединений EuRECuSe_3 были наилучшим образом решены в ромбической сингонии методом порошковой рентгеновской дифракции (рисунок 3.1)^{15,16,17,18}.



¹⁵ Grigoriev, M.V. Elucidating elusive quaternary selenide EuCeCuSe_3 : Synthesis, crystal structure, properties and theoretical studies / M.V. Grigoriev, A.V. Ruseikina, M.S. Molokeev, V.A. Chernyshev, A.S. Aleksandrovsky, A.S. Krylov, S.N. Krylova, N.P. Shestakov, D.A. Velikanov, A.A. Garmonov, A.V. Matigorov, E.A. Ostapchuk, Th. Schleid, D.A. Safin // *J. Rare Earths*. - 2024. - V. 42. - P. 163-171.

¹⁶ Соловьев Л.А., Григорьев М.В., Русейкина А.В. Применение метода минимизации производной разности для уточнения кристаллической структуры EuDyCuSe_3 // Девятая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Сборник тезисов докладов. - г. Москва, 22-26 ноября 2021 г. С. 158.

¹⁷ Соловьев Л.А., Григорьев М.В., Русейкина А.В. Кристаллическая структура ромбических селенидов EuLnCuSe_3 ($\text{Ln} = \text{Ho, Y}$) // Девятая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Сборник тезисов докладов. - г. Москва, 22-26 ноября 2021 г. С. 157

¹⁸ Григорьев М.В., Молокеев М.С., Русейкина А.В., Киселев К.Ю. Структурные параметры соединения EuTmCuSe_3 // X Международная школа «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), посвященная десятилетию создания лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы». Сборник тезисов докладов. - г. Тольятти, 13-17 сентября 2021 г. С. 80-81.

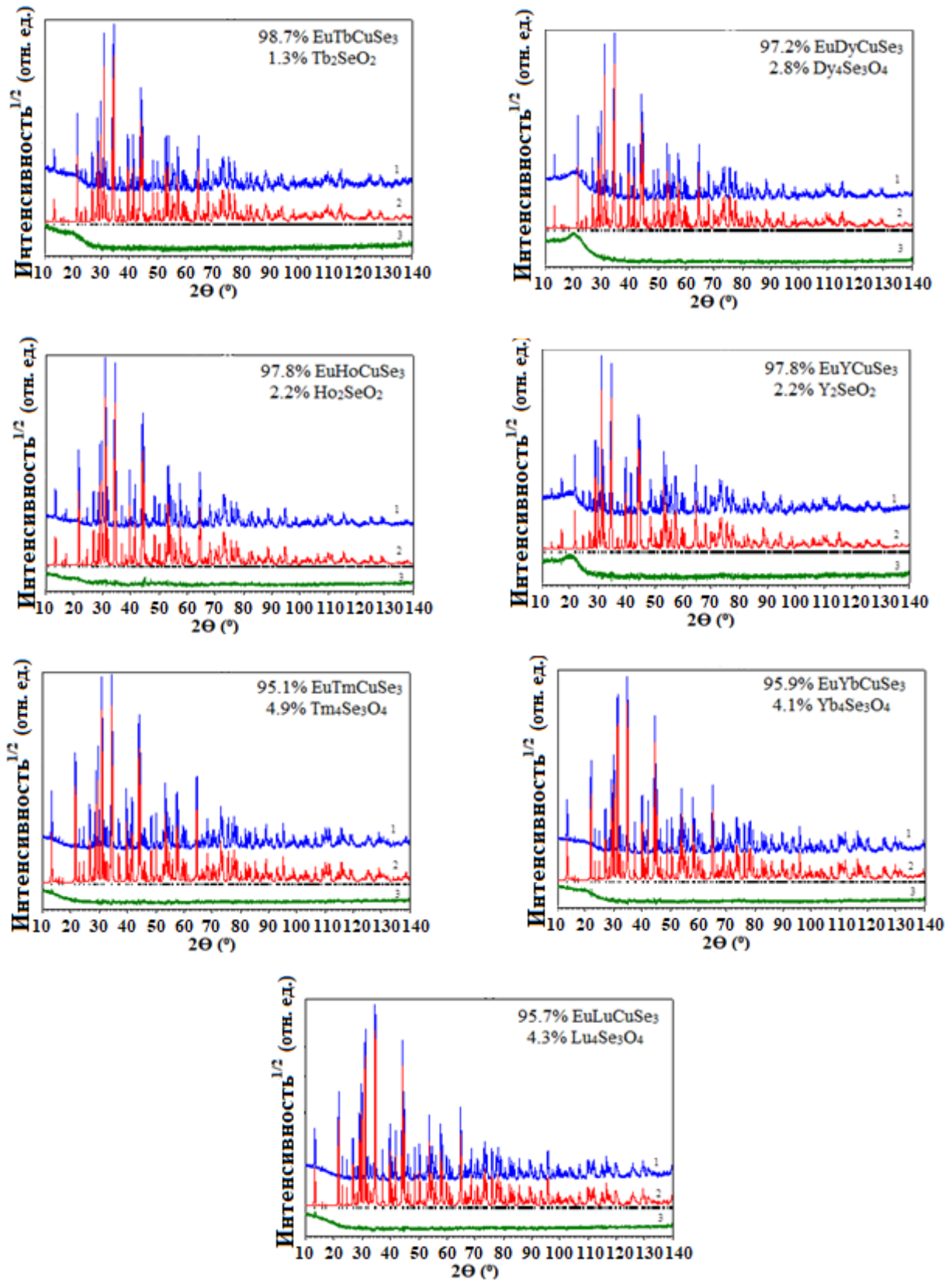


Рисунок 3.1 – Экспериментальная (1), теоретическая (2) и разностная (3) дифрактограммы поликристаллов EuRECuSe_3 ($RE = \text{La, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Tm, Yb, Lu}$) после уточнения кристаллической структуры

Экспериментальные структурные параметры соединений представлены в таблице 3.1 (приложения, таблицы 1-4). Соединения EuRECuSe_3 ($RE = \text{La, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Tm, Yb, Lu}$) получены методом восстановительного селенидирования с выходом от 95.1 % до 100 %. Полученные порошки согласно РЭМ представляют собой губчатые агломераты (приложения, рисунок 1) Данные энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа согласуются с расчетными данными (приложения, таблица 5).

Таблица 3.1 – Структурные параметры поликристаллических образцов

 EuRECuSe_3

	EuLaCuSe_3	EuCeCuSe_3	EuSmCuSe_3
Пр.гр.	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
СТ	Ba_2MnS_3	BaLaCuS_3	Eu_2CuS_3
a (Å)	8.4659(5)	11.5873(3)	10.7634(5)
b (Å)	4.2140(3)	4.2274(1)	4.1138(2)
c (Å)	16.6636(11)	11.9386(3)	13.3860(7)
V (Å ³)	594.47(7)	584.81(2)	592.71(5)
Z	4	4	4
$D_{\text{расч}}$ (г · см ⁻³)	6.604	6.730	6.753
R-факторы	$R_{wp} = 0.058$ $R_p = 0.053$ $R_B = 0.044$	$R_{wp} = 0.058$ $R_p = 0.045$ $R_B = 0.018$	$R_{wp} = 0.040$ $R_p = 0.036$ $R_B = 0.026$
Примеси	-	3.3% $\text{CeSe}_2[111]$	1% $\text{SmCuSeO}[112]$
	EuGdCuSe_3	EuTbCuSe_3	EuDyCuSe_3
Пр.гр.	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
СТ	Eu_2CuS_3	Eu_2CuS_3	Eu_2CuS_3
a (Å)	10.6746(11)	10.6027(15)	10.5628(8)
b (Å)	4.0966(4)	4.0843(6)	4.0768(3)
c (Å)	13.3993(14)	13.3926(19)	13.3915(11)
V (Å ³)	585.94(11)	579.97(14)	576.67(8)
Z	4	4	4
$D_{\text{расч}}$ (г · см ⁻³)	6.908	6.999	7.080
R-факторы	$R_{wp} = 0.060$ $R_p = 0.042$ $R_B = 0.031$	$R_{wp} = 0.042$ $R_p = 0.039$ $R_B = 0.028$	$R_{wp} = 0.058$ $R_p = 0.053$ $R_B = 0.024$
Примеси	1.2% $\text{Gd}_4\text{Se}_3\text{O}_4[113]$	1.3% $\text{Tb}_2\text{SeO}_2[114]$	2.8% $\text{Dy}_4\text{Se}_3\text{O}_4[115]$
	EuHoCuSe_3	EuYCuSe_3	EuTmCuSe_3
Пр.гр.	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Cmcm</i>
СТ	Eu_2CuS_3	Eu_2CuS_3	KZrCuS_3
a (Å)	10.5182(8)	10.5659(13)	4.05721(17)

Продолжение таблицы 3.1

b (Å)	4.0714(3)	4.0800(5)	13.3784(6)
c (Å)	13.3898(10)	13.4006(16)	10.4477(5)
V (Å ³)	573.40(8)	577.69(12)	567.09(4)
Z	4	4	4
$D_{\text{расч}}$ (г · см ⁻³)	7.148	6.221	7.275
R-факторы	$R_{wp} = 0.057$	$R_{wp} = 0.061$	$R_{wp} = 0.046$
	$R_p = 0.038$	$R_p = 0.050$	$R_p = 0.038$
	$R_B = 0.029$	$R_B = 0.041$	$R_B = 0.021$
Примеси	2.2%	2.2%	4.9%
	Ho ₂ SeO ₂ [116]	Y ₂ SeO ₂ [117]	Tm ₄ Se ₃ O ₄ [115]
	EuYbCuSe ₃		EuLuCuSe ₃
Пр.гр.	<i>Cmcm</i>		<i>Cmcm</i>
СТ	KZrCuS ₃		KZrCuS ₃
a (Å)	4.0490(2)		4.0434(2)
b (Å)	13.3699(7)		13.3694(6)
c (Å)	10.4124(6)		10.3954(5)
V (Å ³)	563.67(5)		561.94(5)
Z	4		4
$D_{\text{расч}}$ (г · см ⁻³)	7.367		7.413
R-факторы	$R_{wp} = 0.047$		$R_{wp} = 0.045$
	$R_p = 0.040$		$R_p = 0.040$
	$R_B = 0.022$		$R_B = 0.019$
Примеси	4.1% Yb ₄ Se ₃ O ₄ [115]		4.3% Lu ₄ Se ₃ O ₄ [115]

Рассчитанные параметры э.я., полученные с использованием функционала PBE0 теории функционала плотности (DFT) (таблица 3.2), хорошо согласуются с экспериментальными значениями (рисунок 3.2). Функция PBE0 эффективна для воспроизведения кристаллических структур, фононного спектра и упругих свойств соединений с ионными и ковалентными связями [117].

Таблица 3.2 – Рассчитанные параметры э.я. EuRECuSe₃ (RE = La–Lu, Y, Sc)

Соединение	Пр.гр.	СТ	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
1	2	3	4	5	6	7
EuLaCuSe ₃		Ba ₂ MnS ₃	8.4389	4.2666	16.5676	596.52
EuCeCuSe ₃		BaLaCuS ₃	8.4217	4.2574	16.4995	591.58
EuPrCuSe ₃			10.9503	4.1515	13.3802	608.27
EuNdCuSe ₃			10.8737	4.1394	13.4061	603.42
EuSmCuSe ₃	<i>Pnma</i>		10.7522	4.1198	13.4212	594.52
EuGdCuSe ₃		Eu ₂ CuS ₃	10.6521	4.1012	13.4213	586.33
EuTbCuSe ₃			10.6071	4.0925	13.4172	582.43
EuDyCuSe ₃			10.5659	4.0855	13.4133	579.01
EuHoCuSe ₃			10.5309	4.0771	13.4115	575.83

Продолжение таблицы 3.2

1	2	3	4	5	6	7
EuYCuSe ₃			10.5250	4.07228	13.4029	574.46
EuErCuSe ₃			4.0726	13.4031	10.4800	572.06
EuTmCuSe ₃			4.0658	13.4016	10.4489	569.34
EuYbCuSe ₃	<i>Cmcm</i>	KZrCuS ₃	4.0591	13.3971	10.4170	566.49
EuLuCuSe ₃			4.0539	13.3879	10.3912	563.96
EuScCuSe ₃			4.0203	13.3887	10.0244	539.57

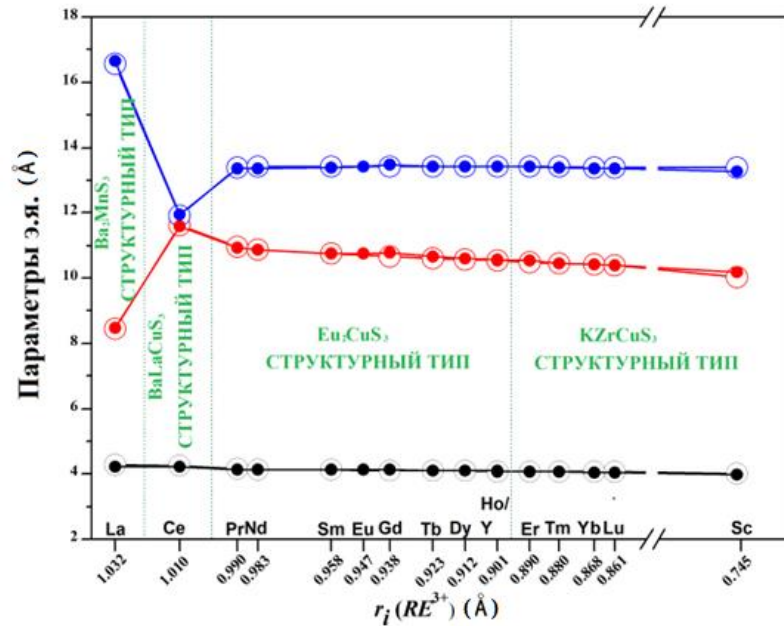
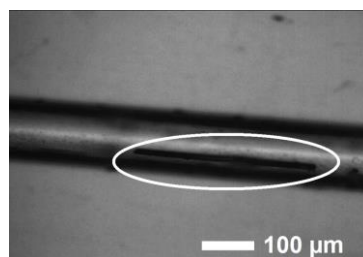


Рисунок 3.2 – Зависимость параметров э.я. от радиуса РЗЭ. Обозначения: черный круг = a (*Cmcm*) и b (*Pnma*); красный круг = c (*Cmcm*) и a (*Pnma*); синий круг = оси b (*Cmcm*) и c (*Pnma*). Закрашенные круги – теоретические значения, красные – экспериментальные

Соединения EuPrCuSe₃, EuNdCuSe₃, EuScCuSe₃ получены методом галогенидного флюса в виде игольчатых монокристаллов темно-красного цвета размером до 400 мкм (рисунок 3.3).

Рисунок 3.3 – Монокристалл EuScCuSe₃, помещенный в капилляр

Структурные характеристики монокристалльных образцов EuPrCuSe_3 , EuNdCuSe_3 , EuScCuSe_3 представлены в таблице 3.3 и в приложении таблицы 6-8.

Таблица 3.3 – Структурные параметры монокристалльных образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr} - \text{Nd}, \text{Sc}$)^{19,20}

	EuPrCuSe_3	EuNdCuSe_3	EuScCuSe_3
Пр.гр.	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Cmcm</i>
СТ	Eu_2CuS_3	Eu_2CuS_3	KZrCuS_3
<i>a</i> (Å)	10.9151 (1)	10.8696 (1)	3.9883(2)
<i>b</i> (Å)	4.1400 (5)	4.1310 (4)	13.2776(10)
<i>c</i> (Å)	13.3572 (7)	13.3659 (6)	10.1728(9)
Z	4	4	4
$D_{\text{расч}}$ ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$)	6.527	6.603	6.132
V (Å ³)	603.59 (5)	600.16 (6)	538.70(7)
Диапазон измерений, $\pm h / \pm k / \pm l$	14 / 5 / 17	14 / 5 / 17	5 / 16 / 13
F(000)	1012	1016	860
Коэффициент абсорбции μ (мм^{-1})	39.64	40.40	36.73
Количество уник. рефлексов	12684	11772	5112
Независимые от симметрии рефлексы	785	780	367
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.111/0.042	0.080/0.030	0.089/0.041
R_1 для <i>n</i> рефлексов с $ F_o \geq 4\sigma(F_o)$	0.031	0.0253	0.055
<i>n</i>	618	654	294
R_1 / wR_2 для всех рефлексов	0.031 / 0.050	0.025 / 0.037	0.042 / 0.091
Goof	1.018	1.020	1.087
Коэффициент экстинкции, <i>g</i>	0.0014(2)	0.0030(2)	0.0016(4)
Остаточная электронная плотность, ρ ($e^- \cdot 10^6 \text{ пм}^{-3}$, макс. / мин.)	2.109/-1.373	1.223/ -1.801	2.318 / -2.273

Эксперименты подтвердили корректность выполненных ранее DFT расчётов. Соединения в данном ряду действительно кристаллизуются в

¹⁹Grigoriev, M.V. *Single Crystals of EuScCuSe₃: Synthesis, Experimental and DFT Investigations* / M.V. Grigoriev, A.V. Ruseikina, V.A. Chernyshev, A.S. Oreshonkov, A.A. Garmonov, M.S. Molokeeve, R.J.C. Locke, A.V. Elyshev, Th. Schleid // *Materials*. – 2023. – V. 16(4). – P. 1-12.

ромбической сингонии в двух пр.гр. *Pnma* и *Cmct*. Было подтверждено существование 4 структурных типов в ряду соединений EuRECuSe_3 : Ba_2MnS_3 , BaLaCuS_3 , Eu_2CuS_3 , KZrCuS_3 . Далее более детально рассмотрим кристаллическую структуру каждого соединения.

Структура соединения EuLaCuSe_3 описывается искаженными тетраэдрами $\left\{ \left[\text{Cu}(\text{Se}1)_{1/1}^t (\text{Se}2)_{1/1}^t (\text{Se}3)_{2/2}^e \right]^{5-} \right\}$ и одношапочными тригональными призмами $\left\{ \left[\text{Eu}(\text{Se}1)_{4/2}^k (\text{Se}2)_{2/1}^t (\text{Se}3)_{1/1}^t \right]^{4-} \right\}$, $\left\{ \left[\text{La}(\text{Se}1)_{1/1}^t (\text{Se}2)_{3/3}^e (\text{Se}3)_{3/3}^e \right]^{3-} \right\}$.

Искаженные тетраэдры связаны вершинными атомами с образованием цепочек в направлении $[010]$. В структуре у полиэдра EuSe_7 все расстояния Eu-Se находятся в пределах рассчитанных сумм ионных радиусов $3.15\text{--}3.18 \text{ \AA}$ ($r\text{Se}^{2-} = 1.98 \text{ \AA}$ КЧ = 6); $r\text{Eu}^{2+} = 1.17 \text{ \AA}$ (КЧ = 6); $r\text{Eu}^{2+} = 1.20 \text{ \AA}$ (КЧ = 7)) [6]. Восьмой ион Se^{2-} расположен на расстоянии, значительно превышающем сумму ионных радиусов ($> 4 \text{ \AA}$). Полиэдры европия образуют двумерные структуры через общие ребра. Двумерные структуры через общие углы образуют и одношапочные тригональные призмы LaSe_7 через атомы $\text{Se}2$ и $\text{Se}3$ (рисунок 3.4).

В соединении EuCeCuSe_3 присутствуют полиэдры, как в случае с соединением EuLaCuSe_3 . Данную структуру формируют тетраэдры $\left\{ \left[\text{Cu}(\text{Se}1)_{2/2}^e (\text{Se}2)_{1/1}^t (\text{Se}3)_{1/1}^t \right]^{5-} \right\}$ и одношапочные тригональные призмы $\left\{ \left[\text{Eu}(\text{Se}1)_{2/2}^e (\text{Se}2)_{2/2}^e (\text{Se}3)_{3/2}^e \right]^{4-} \right\}$, $\left\{ \left[\text{Ce}(\text{Se}1)_{2/2}^e (\text{Se}2)_{3/3} (\text{Se}3)_{2/3} \right]^{3-} \right\}$ (рисунок 3.4). Основные различия в структурах — это координаты атомов и способы сочленений полиэдров EuSe_7 и LaSe_7 .

В ряду соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr-Ho, Y}$) структуры образованы искаженными тетраэдрами $\left\{ \left[\text{Cu}(\text{Se}1)_{2/2}^e (\text{Se}2)_{1/1}^t (\text{Se}3)_{1/1}^t \right]^{5-} \right\}$, октаэдрами $\left\{ \left[\text{RE}(\text{Se}1)_{2/2} (\text{Se}2)_{2/2} (\text{Se}3)_{2/2}^e \right]^{3-} \right\}$ и одношапочными тригональными призмами $\left\{ \left[\text{Eu}(\text{Se}1)_{2/2} (\text{Se}2)_{3/3} (\text{Se}3)_{2/2} \right]^{4-} \right\}$. В данных соединениях тетраэдры

образуют цепочки вдоль направления [010], через общие углы, образованные атомом Se1. Между цепочками данных тетраэдров располагаются октаэдры $\infty^2 \{ [RE(Se1)_{2/2}(Se2)_{2/2}(Se3)_{2/2}^e]^{3-} \}$, которые образуют двумерные сетки через общие углы, образованные атомами Se3 и через общие ребра образованные Se1 и Se2. Октаэдры и тетраэдры образуют слои $\infty^2 [CuRESe_3]^{2-}$ в плоскости [110], которые перпендикулярны направлению [001]. Между данными слоями располагаются одношапочные тригональные призмы (рисунок 3.4)

В $EuRECuSe_3$ ($RE = Er-Lu, Sc$) структуры близки по строению с соединениями $EuRECuSe_3$ ($RE = Pr-Ho, Y$), по аналогии имеют слоисто-блочное строение. В соединениях структуру формируют искаженные $\infty^1 \{ [Cu(Se1)_{2/1}^t(Se2)_{2/2}^e]^{3-} \}$ тетраэдры, $\infty^2 \{ [RE(Se1)_{4/2}^k(Se2)_{2/2}^e]^{1-} \}$ октаэдры и тригональные призмы (ТП) $\infty^1 \{ [Eu(Se1)_{4/2}(Se2)_{2/2}]^{2-} \}$. Тетраэдры образуют цепочки вдоль направления [100], через общие углы, образованные атомами Se2. Между цепочками данных тетраэдров октаэдры $\infty^2 \{ [RE(Se1)_{4/2}^k(Se2)_{2/2}^e]^{1-} \}$ образуют двумерные сетки через общие углы, образованные атомами Se2 и через общие ребра, образованные атомами Se1. Октаэдры и тетраэдры образуют слои $\infty^2 [CuRESe_3]^{2-}$ в плоскости [101], которые перпендикулярны направлению [010]. Между данными слоями располагаются тригональные призмы (рисунок 3.4).

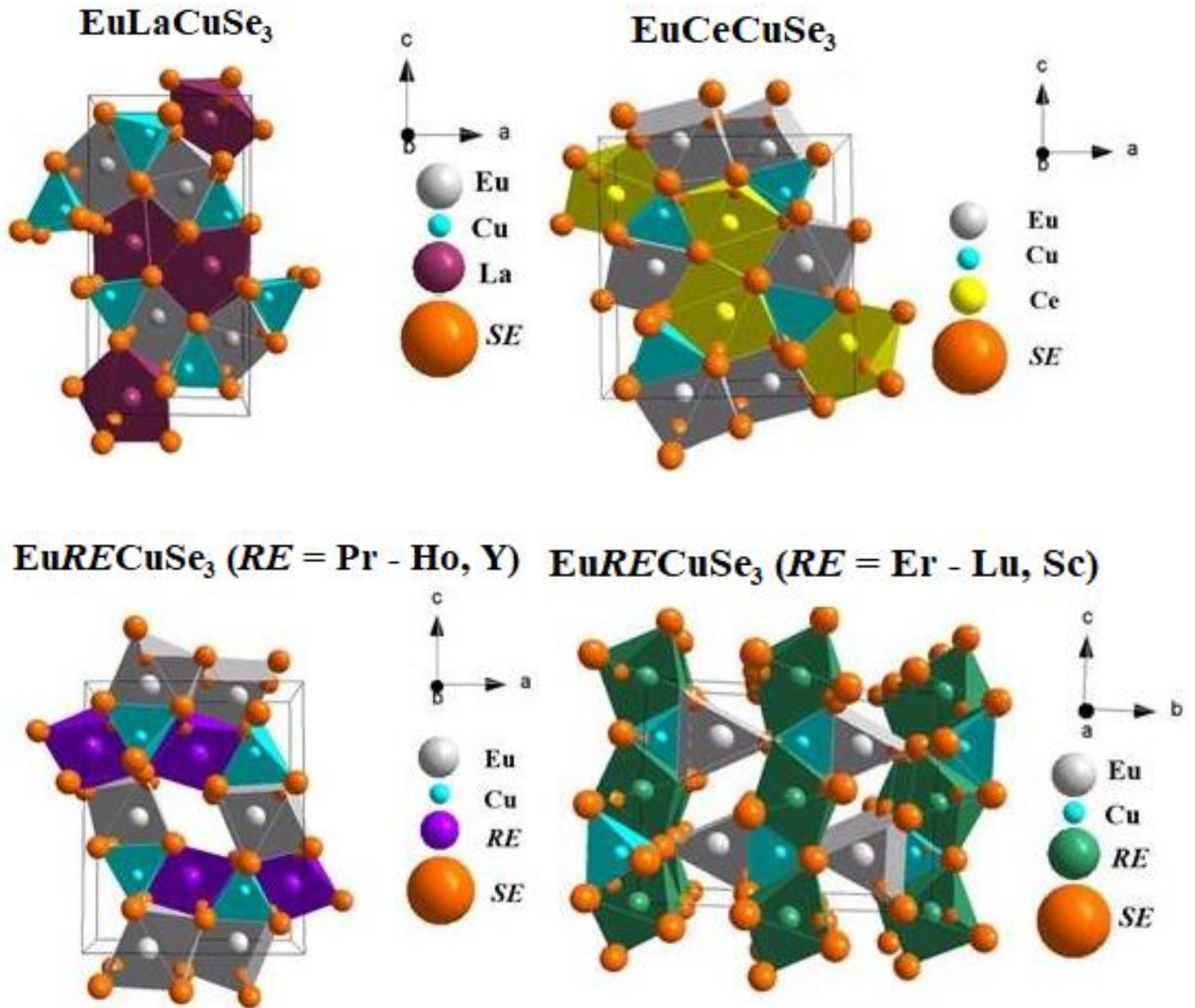


Рисунок 3.4 – Кристаллические структуры соединений EuRECuSe_3

Поскольку в данных соединениях возможна реализация нескольких координационных полиэдров (КП) (рисунок 3.5), то для установления типа КП использовалось второе правило Полинга. Согласно второму правилу Полинга в устойчивой ионной структуре сумма валентных усилий катионов первой координационной сферы, взятая с обратным знаком, точно или приближенно равна заряду аниона [118]. В таблице 3.4 представлена сумма валентных усилий для соединений EuRECuSe_3 с учетом координации, представленной на рисунке 3.5

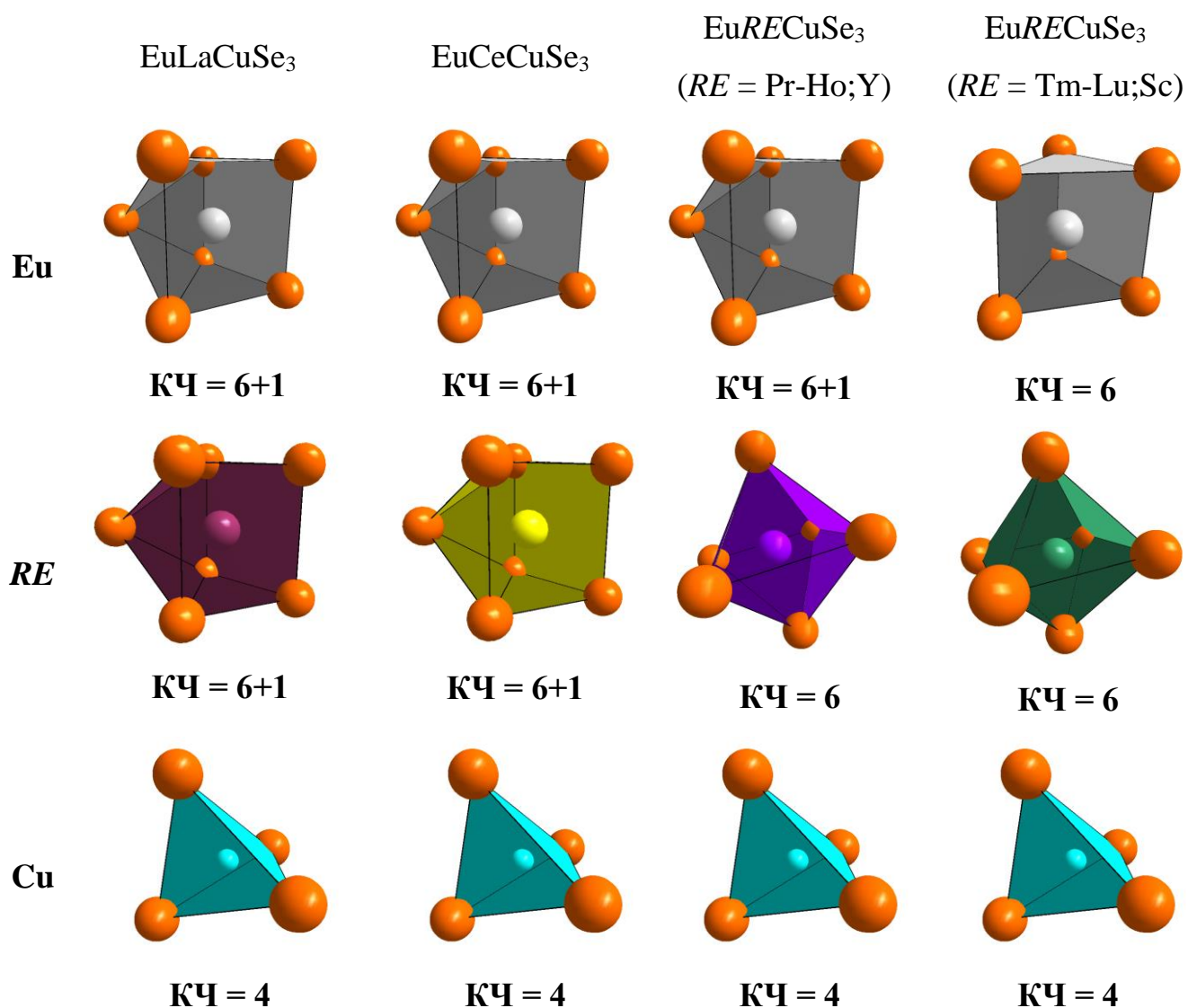


Рисунок 3.5 – Варианты координационных полиэдров в различных структурных типах

Таблица 3.4 – Валентные усилия для соединений EuRECuSe_3

Соединение	Eu	RE	Cu	Соединение	Eu	RE	Cu
EuLaCuSe_3	1.99	2.74	1.20	EuDyCuSe_3	1.79	3.07	1.16
EuCeCuSe_3	2.00	2.82	1.17	EuHoCuSe_3	1.77	3.13	1.20
EuPrCuSe_3	2.00	2.93	1.11	EuYCuSe_3	1.76	3.09	1.15
EuNdCuSe_3	1.93	3.14	1.13	EuTmCuSe_3	1.66	3.05	1.18
EuSmCuSe_3	1.80	3.20	1.14	EuYbCuSe_3	1.66	2.97	1.20
EuGdCuSe_3	1.78	3.22	1.15	EuLuCuSe_3	1.66	3.00	1.20
EuTbCuSe_3	1.79	3.17	1.16	EuScCuSe_3	1.72	3.00	1.16

Во всем ряду соединений EuRECuSe_3 (по мере уменьшения радиуса rRE^{3+} среднее расстояние $RE\text{--}Se$ постепенно уменьшается с $3.09(7)$ Å до $2.752(9)$ Å (приложения, таблица 3; таблица 8), в то время как расстояние Cu--Se остается неизменным и составляет $2.46(2)\text{--}2.48(3)$ Å (приложения, таблица 3; таблица 8). Октаэдры $RESe_6$ в СТ Eu_2CuS_3 и KZrCuS_3 связаны в слои с искаженными тетраэдрами CuSe_4 и при уменьшении rRE^{3+} наблюдается кристаллохимическое сжатие этих слоев. Снижение координационной насыщенности катиона лантанойдов приводит к изменению координационного полиэдра, структурного типа и пространственной группы. В частности, изменение КП с одношапочной тригональной призмы $RESe_7$ в EuCeCuSe_3 на октаэдр $RESe_6$ ($RE = \text{Pr--Lu, Y, Sc}$) приводит к смене СТ BaLaCuS_3 на Eu_2CuS_3 , а одношапочной тригональной призмы EuSe_7 в EuRECuSe_3 ($RE = \text{La--Ho, Y}$) на тригональную призму EuSe_6 в EuRECuSe_3 ($RE = \text{Er--Lu, Sc}$) приводит к смене СТ Eu_2CuS_3 на KZrCuS_3 . Подобное изменение структурных типов наблюдалось в SrRECuSe_3 ($RE = \text{La--Lu}$) [7,117,119] и EuRECuS_3 [17,19-20]. Таким образом, смена структурного типа в EuRECuSe_3 определяется размером катиона RE^{3+} .

В структурах EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr--Ho, Y}$; СТ Eu_2CuS_3) шесть расстояний Eu--Se , а именно два Eu--Se^{1i} , два Eu--Se^{2i} и два Eu--Se^{3i} , короче 3.2 Å (приложения таблица 3; таблица 8), а седьмое и самое длинное расстояние Eu--Se^{3ii} постепенно увеличивается в следующей последовательности: 3.294 Å (EuPrCuSe_3) \rightarrow 3.305 Å (EuNdCuSe_3) \rightarrow 3.331 Å (EuSmCuSe_3) \rightarrow 3.359 Å (EuGdCuSe_3) \rightarrow 3.384 Å (EuTbCuSe_3) \rightarrow 3.412 Å (EuDyCuSe_3) \rightarrow 3.424 Å (EuYCuSe_3) \rightarrow 3.507 Å (EuHoCuSe_3) (приложения, таблица 3; таблица 8).

В структурах EuRECuSe_3 ($RE = \text{Er--Lu, Sc}$; СТ KZrCuS_3) шесть расстояний Eu--Se , а именно четыре Eu--Se^{1ii} и два Eu--Se^{2ii} , которые короче 3.2 Å, а еще два расстояния Eu--Se^1 длиннее 3.55 Å и, таким образом, не входят в координационную сферу иона металла (рисунок 3.6). Аналогичная тенденция наблюдалась для изоструктурных соединений EuRECuS_3 [17,19-20] и SrRECuS_3 [10,12,15].

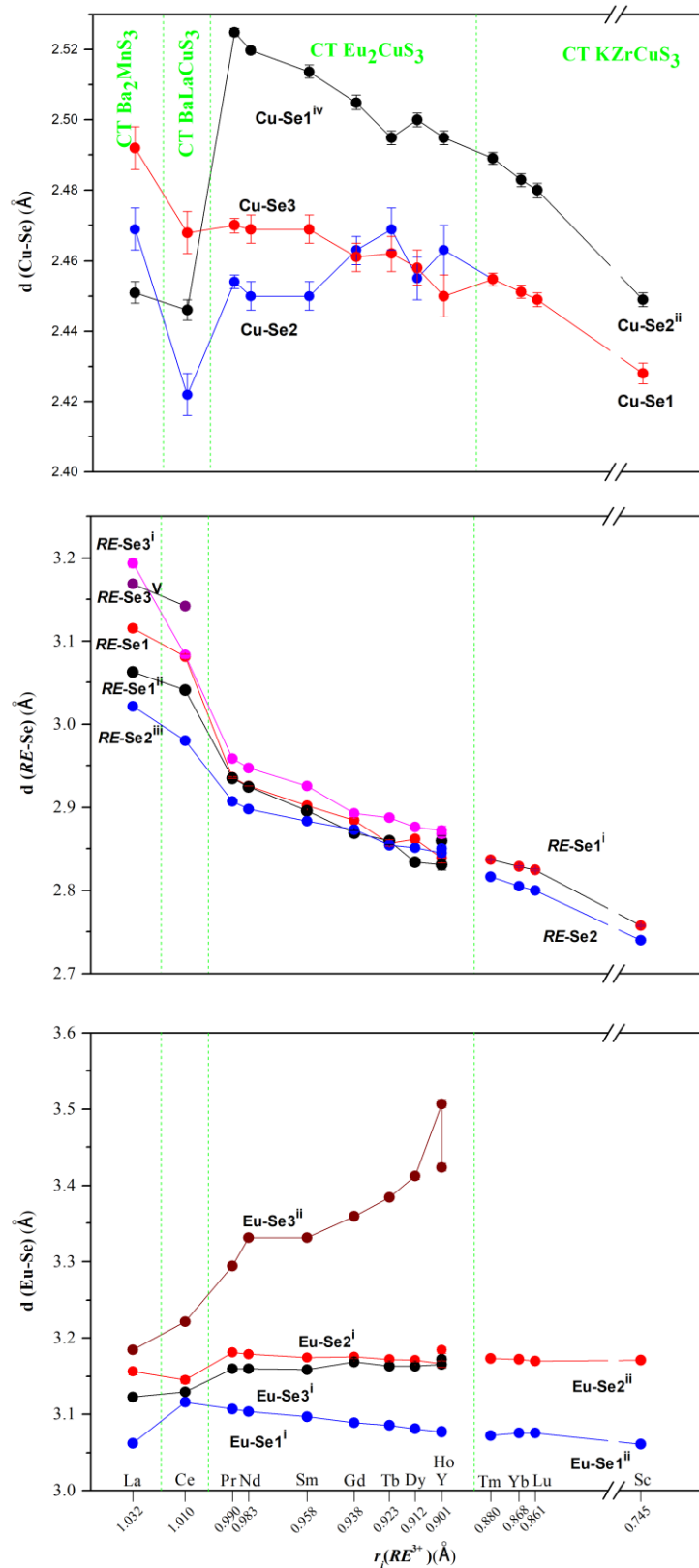


Рисунок 3.6 – Расстояния в структурах $EuRECuSe_3$ ($RE = La-Lu, Y, Sc$).

У четверных селенидов впервые рассчитана степень искажения координационного полиэдра $CuSe_4$. Тетракоординированное окружение можно

охарактеризовать с помощью τ_4 -дескриптора [120]. Значения τ_4 для идеальных тетраэдрических, тригональных пирамидальных, качающихся и идеальных квадратных плоских структур составляют 1.00, 0.85, 0.64–0.07 и 0.00 соответственно. Значения τ_4 для EuCeCuSe_3 и EuLaCuSe_3 показывают самые низкие числа среди всех сравниваемых четверных селенидов EuRECuSe_3 с 0.92 и 0.94 соответственно (рисунок 3.7).

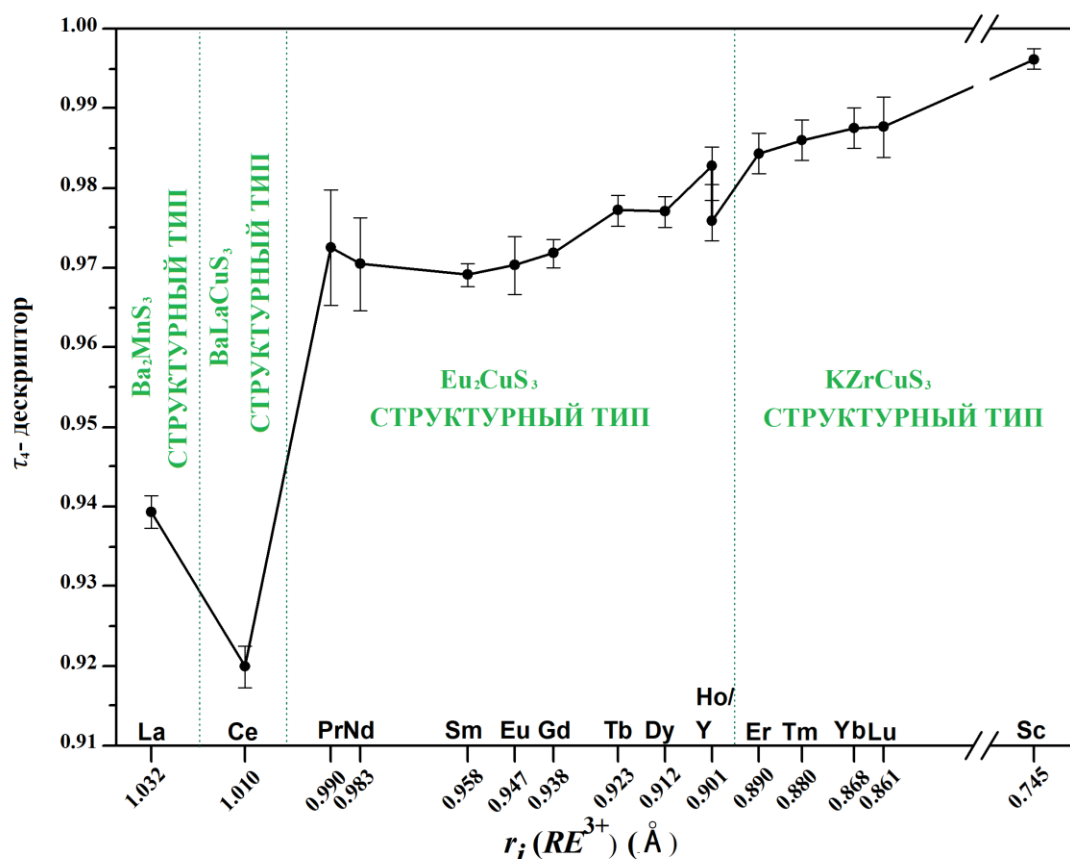


Рисунок 3.7 – Рассчитанные значения τ_4 -дескриптора для полиэдров $[\text{CuSe}_4]^{7-}$ в кристаллических структурах EuRECuSe_3

Значения τ_4 для всех селенидов EuRECuSe_3 ($\text{RE} = \text{Pr}–\text{Ho}, \text{Y}$) СТ Eu_2CuS_3 варьируют от 0.97 до 0.98, что указывает на 10-20 % искажения от идеального тетраэдра в сторону треугольно-пирамидальной структуры. Наконец, значения τ_4 для остальных селенидов со структурным типом KZrCuS_3 близки к 1.00, что указывает на почти идеальное тетраэдрическое координационное окружение.

При рассмотрении зависимостей параметров э.я. от РЗЭ (рисунок 3.2; таблица 3.1; таблица 3.3) можно установить, что в соединениях EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Lu, Y, Sc}$) уменьшаются параметры э.я. b (пр.гр. $Pnma$) и a (пр.гр. $Cmcm$). Параметры э.я. a (пр.гр. $Pnma$) и c (пр.гр. $Cmcm$) также уменьшаются внутри каждого СТ EuRECuSe_3 . Параметры э.я. a и c (пр.гр. $Pnma$) при смене СТ от Ba_2MnS_3 к Eu_2CuS_3 резко увеличиваются и уменьшаются соответственно (рисунок 3.7).

Несмотря на то, что EuYCuSe_3 принадлежит к тому же СТ, что и EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr-Ho}$), а радиус иона иттрия ($r\text{Y}^{3+} = 0.900 \text{ \AA}$ [6]) меньше, чем у иона гольмия ($r\text{Ho}^{3+} = 0.901 \text{ \AA}$ [6]), параметры э.я. селенида на основе иттрия больше, чем у EuDyCuSe_3 и EuHoCuSe_3 , что согласуется с данными, полученными для изоструктурных четверных сульфидов ARECuS_3 ($A = \text{Sr, Eu}$). Это можно объяснить электронной структурой иттрия, который является d -элементом.

При смене СТ с Ba_2MnS_3 на BaLaCuS_3 и с Eu_2CuS_3 на KZrCuS_3 объем э.я. плавно убывает по мере уменьшения радиуса РЗЭ (рисунок 3.8). Рост объема э.я. наблюдается при переходе от СТ BaLaCuS_3 к Eu_2CuS_3 . Зависимость, представленную на рисунке 3.8., можно объяснить тем, что при переходах с Ba_2MnS_3 на BaLaCuS_3 и с Eu_2CuS_3 на KZrCuS_3 не происходит существенных перестроек кристаллической структуры, а при переходе СТ BaLaCuS_3 к Eu_2CuS_3 происходит полная перестройка структуры в слоисто-блочную конструкцию, что приводит к увеличению объема э.я. Аналогичное явление наблюдалось для изоморфных соединений AREMCh_3 ($A = \text{Eu}$ [4-5,13,15,16-21,31,35], Sr [8-15,26-30,33-34], Ba [22-25,32-33,36-38], $M = \text{Cu, Ag}$; $\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$). Все эти изменения явно свидетельствуют о морфотропии в ряду соединений EuRECuSe_3 .

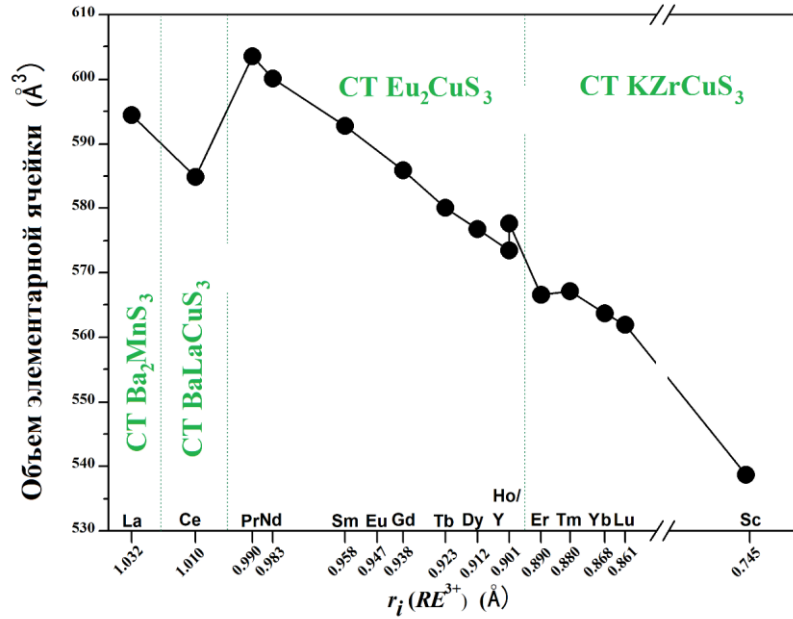


Рисунок 3.8 – Зависимость объема э.я. от радиуса РЗЭ

В целом можно отметить, что соединения $EuRECuSe_3$ изоструктурны $EuRECuS_3$ [4-5,13,15,16-21]. При включении селена вместо серы анионная подрешетка расширяется (рисунок 3.9).

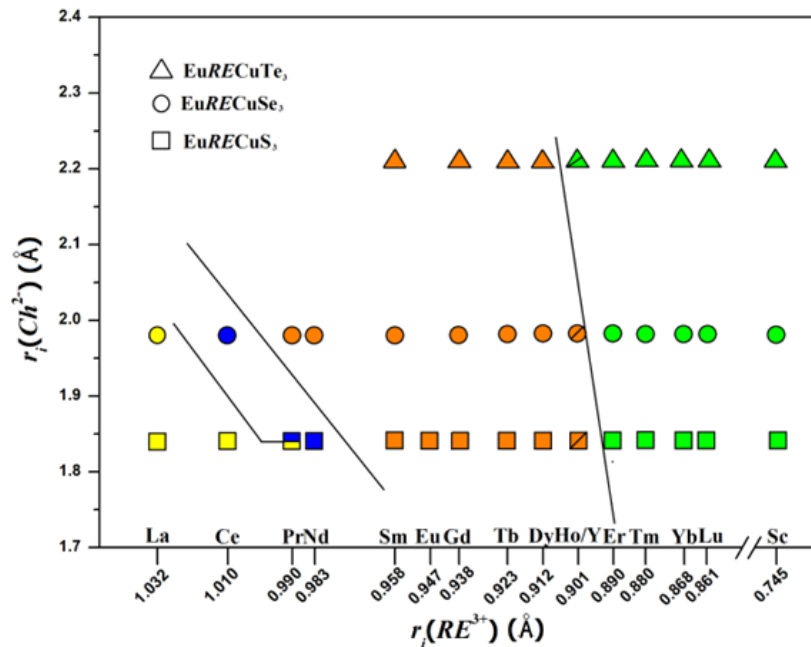


Рисунок 3.9 – Структурная карта Магнуса-Гольдшмидта. Обозначения: цвет соответствует структурному типу: желтый- Ba_2MnS_3 , синий- $BaLaCuS_3$, зеленый- $KZrCuS_3$, оранжевый- Eu_2CuS_3 .

Сравнение сульфидных и селенидных аналогов EuRECuCh_3 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$, $\text{RE} = \text{La-Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$) позволяет выявить образование разных типов кристаллических структур с одними и теми же редкоземельными металлами (рисунок 3.9).

При сравнении соединений ARECuSe_3 ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Ba}$) в структурах SrHoCuSe_3 [29] и EuHoCuSe_3 ионы Sr^{2+} и Eu^{2+} имеют разные координационные полиэдры. Соединение SrHoCuSe_3 содержит полиэдр SrSe_6 с наиболее выраженным ионным характером связей, имеющий локальную симметрию $43m$ (высокосимметричная координация), а EuHoCuSe_3 содержит полиэдр EuSe_7 с менее выраженным ионным характером атомов, с симметрией $mm2$ (менее симметричная координация) (рисунок 3.10).

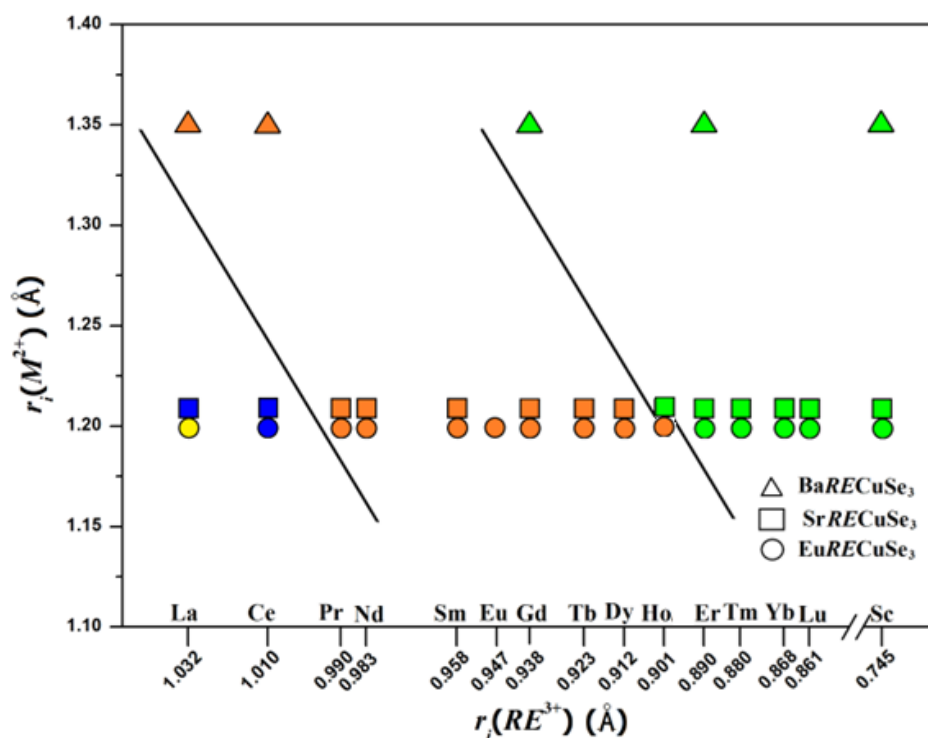


Рисунок 3.10 – Структурная карта Магнуса-Гольдшмидта селенидов ARECuSe_3 ($\text{A} = \text{Sr}$ [26-29,33], Eu [5,31,121-124], Ba [22,32-33]). Обозначение: цвет соответствует структурному типу (желтый: Ba_2MnS_3 , синий: BaLaCuS_3 , зеленый: KZrCuS_3 , оранжевый: Eu_2CuS_3)

При уменьшении ионного радиуса лантаноида $r(\text{RE}^{3+})$ в ARECuSe_3 образование высокосимметричной координации A^{2+} происходит раньше в

$SrRECuSe_3$, чем в $EuRECuSe_3$. В частности, $SrSe_7$ ($Pnma$) превращается в $SrSe_6$ ($Cmcm$) из Dy в Ho (рисунок 3.10).

Так, с увеличением степени ионности связи $A^{2+}-Ch$, а также радиуса rA^{2+} увеличивается количество соединений, кристаллизующихся в пр. гр. $Cmcm$, и ионы A^{2+} раньше становятся шестикоординированными.

3.2 Спектры комбинационного рассеяния и ИК-спектры соединений

$EuRECuSe_3$ ($RE = La-Lu, Y, Sc$)

DFT расчёты проведены для определения волновых чисел и типов фоновых мод с целью дальнейшего сравнения с экспериментальными спектрами. В результате были выявлены ИК-активные моды, моды комбинационного рассеяния и «молчащие» моды (приложение таблицы 9-20). Участие каждого иона в конкретной моде было оценено из анализа векторов смещения, полученных из расчетов (рисунок 3.11 – 3.14).

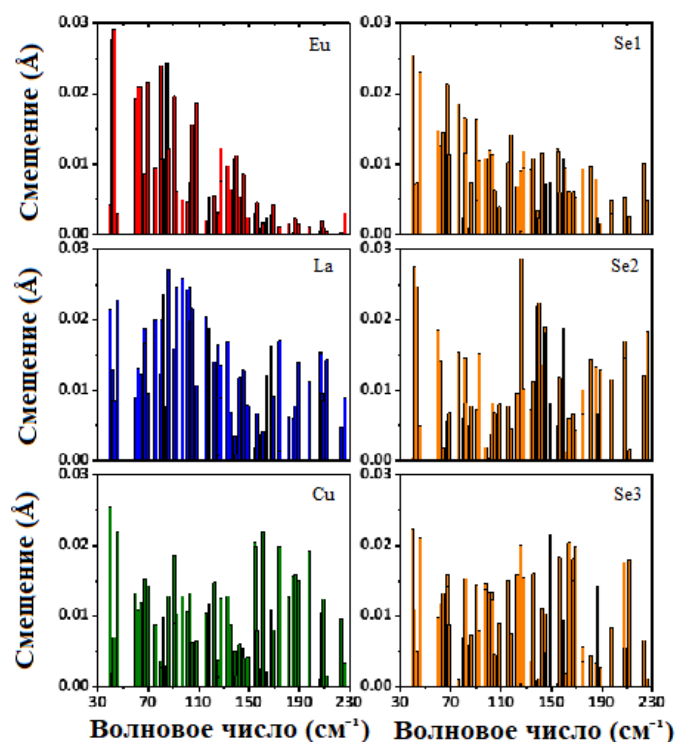


Рисунок 3.11 – Смещение ионов по фоновым модам в соединении



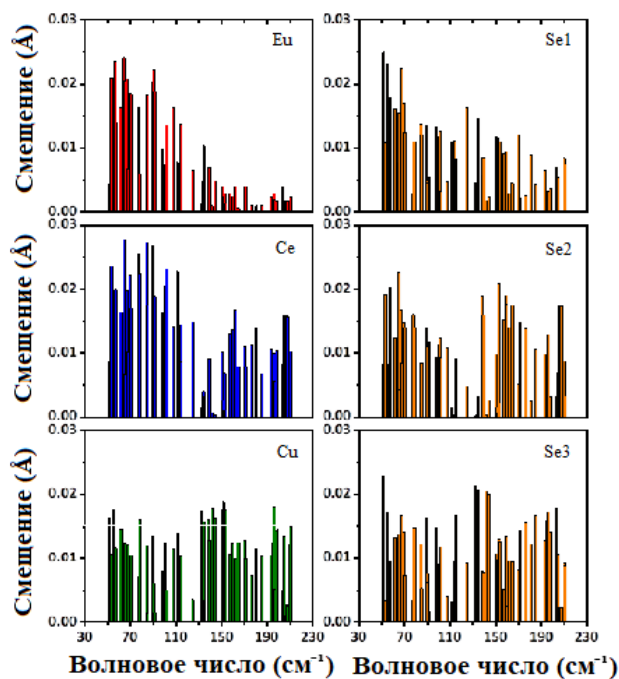


Рисунок 3.12 – Смещение ионов по фоннным модам в соединении
EuCeCuSe₃

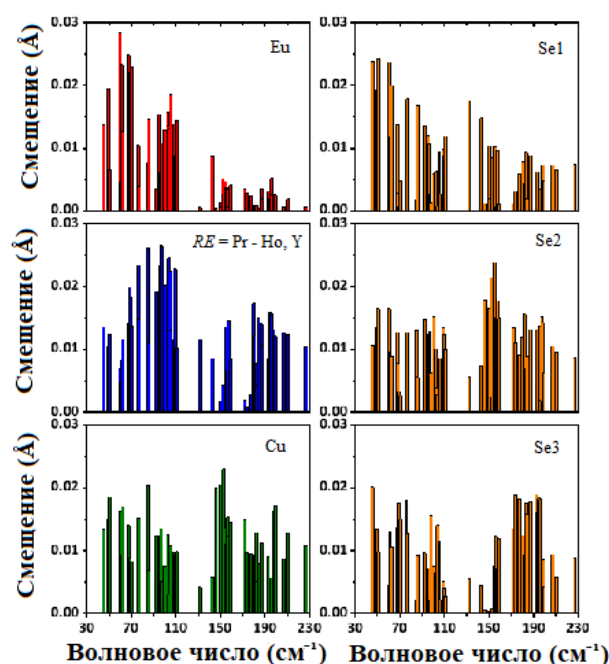


Рисунок 3.13 – Смещение ионов по фоннным модам в соединениях
EuRECuSe₃ (RE = Pr-Ho, Y)²¹

²¹ Григорьев М.В., Чернышев В.А., Русейкина А.В. Структура и свойства селенидов редкоземельных элементов EuLnCuSe₃: *ab initio* расчет // X Международная школа «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), посвященная десятилетию создания лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы». Сборник тезисов докладов. - г. Тольятти, 13-17 сентября 2021 г. С.81-83.

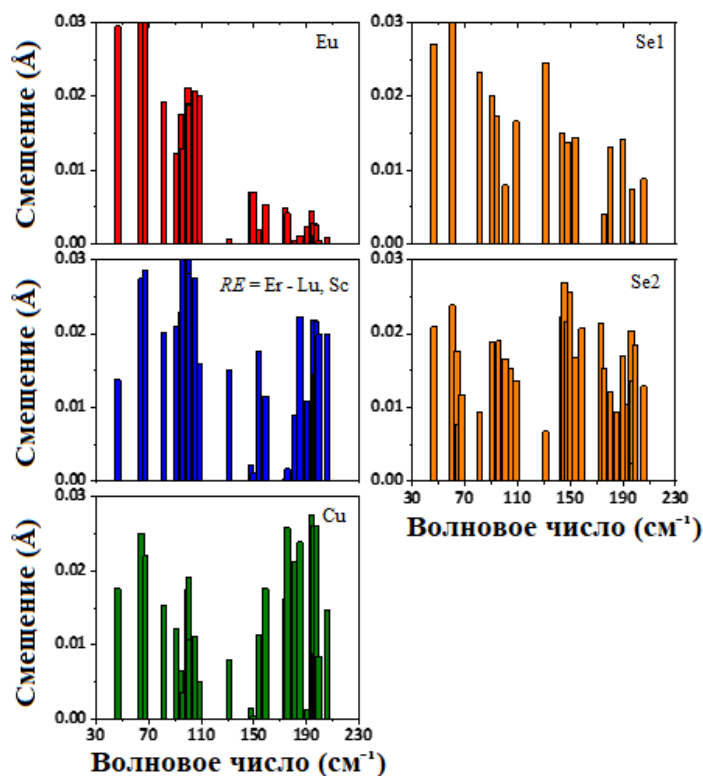


Рисунок 3.14 – Смещение ионов по фоновым модам в соединениях



Согласно полученным результатам, волновые числа фононов в точке Γ не превышают 230 см^{-1} . В этом диапазоне активно участвуют не только легкие ионы селена и меди, но и тяжелые редкоземельные ионы. В кристаллах EuRECuSe_3 СТ Ba_2MnS_3 ионы европия активно участвуют в модах с волновыми числами примерно до 150 см^{-1} . Для соединения EuCeCuSe_3 со СТ BaLaCuS_3 , согласно полученным результатам, волновые числа фононов в точке Γ не превышают 215 см^{-1} . В этом диапазоне активно участвуют не только легкие ионы Cu^+ и Se^{2-} , но и тяжелые ионы Eu^{2+} и Ce^{3+} . В кристалле EuCeCuSe_3 ионы Eu^{2+} активно участвуют в модах с волновыми числами примерно до 140 см^{-1} . В целом более тяжелые Eu^{2+} и Ce^{3+} , а также Se^{12-} активнее включаются в низкочастотные колебания, а Cu^+ и Se^{32-} практически во все моды. Для Se^{22-} вибрационная активность постепенно снижается примерно до 120 см^{-1} , а также активна примерно при $130\text{--}210 \text{ см}^{-1}$. Для структурных типов Eu_2CuS_3 и KZrCuS_3 ионы европия участвуют в модах с волновыми числами примерно до 110 см^{-1} соответственно. Ионы RE^{3+} , и ионы

селена участвуют почти во всех режимах для всех зарегистрированных структурных типов.

К сожалению, в отличие от соответствующих сульфидных аналогов, не удалось расшифровать спектры для всех описанных селенидов и многочисленные попытки не увенчались успехом. Это можно объяснить более узкой запрещенной зоной и, как следствие, высоким поглощением на длинах волн возбуждения и рассеянного рамановского сигнала. В результате были записаны спектры комбинационного рассеяния для EuTbCuSe_3 и EuTmCuSe_3 (рисунок 3.15). Как экспериментальные, так и рассчитанные спектры, полученные с использованием функционала PBE0, у трех типичных представителей каждого структурного типа: EuLaCuSe_3 (СТ Ba_2MnS_3), EuTbCuSe_3 (СТ Eu_2CuS_3) и EuTmCuSe_3 (структурный тип KZrCuS_3) имеют полосы исключительно в области примерно до 250 см^{-1} (рисунок 3.15). Экспериментальный и расчетный спектры последних двух соединений попарно очень похожи с наиболее интенсивными полосами около 60 и 180 см^{-1} , каждая из которых соответствует активным модам A_g . Однако в спектре EuTbCuSe_3 присутствует дополнительная хорошо видимая полоса около 15 см^{-1} , также обусловленная A_g -модой (рисунок 3.15). Оба спектра дополнительно демонстрируют полосы от мод B_{2g} и B_{3g} . В экспериментальном спектре EuTmCuSe_3 имеется дополнительная четко выраженная полоса около 45 см^{-1} . Предположительно происхождение этой полосы можно отнести к рамановской активной моде примеси $\text{Tm}_4\text{Se}_3\text{O}_4$. К сожалению, многочисленные попытки рассчитать КР-спектр $\text{Tm}_4\text{Se}_3\text{O}_4$ не увенчались успехом и оказались очень трудоемкими, что можно объяснить нестехиометрической заселенностью ионами селена. Рассчитанный спектр EuLaCuSe_3 характеризуется заметно большим количеством полос. Подавляющее большинство этих полос связано с A_g -модами, причем наиболее интенсивная полоса около 150 см^{-1} сопровождается двумя полосами около 60 и 90 см^{-1} , обусловленными модами B_{3g} и B_{1g} соответственно, и одной полосой при около 115 см^{-1} , что соответствует моде A_{1g} .

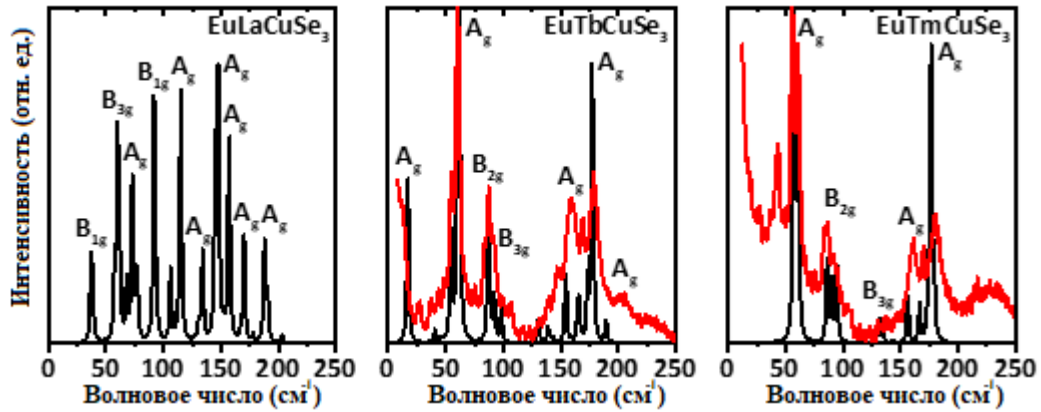


Рисунок 3.15 – Сравнение экспериментальных КР-спектров с теоретическими. Теоретический спектр – черный цвет, экспериментальный спектр – красный цвет

Структуры EuRECuSe_3 исследованы также методом ИК-спектроскопии. Все указанные селениды оказались прозрачными для ИК-излучения в диапазоне 250–4000 см^{-1} . Однако в диапазоне 85–250 см^{-1} обнаружен набор полос поглощения в ИК-спектрах соединений (рисунок 3.16).

Представление в центре зоны Бриллюэна для EuRECuSe_3 СТ Ba_2MnS_3 и Eu_2CuS_3 описывается как $\Gamma_{\text{vibr}} = 12A_g + 6A_u + 6B_{1g} + 12B_{1u} + 12B_{2g} + 6B_{2u} + 6B_{3g} + 12B_{3u}$. Представление для СТ KZrCuS_3 представляет собой сумму 36 неприводимых представлений: $5A_g + 2A_u + 4B_{1g} + 7B_{1u} + B_{2g} + 7B_{2u} + 5B_{3g} + 5B_{3u}$. Моды, помеченные g и u, являются КР- и ИК-активными соответственно, за исключением не активных A_u -мод. Так количество ИК-активных мод составляет 16 для СТ KZrCuS_3 и 27 мод для СТ Ba_2MnS_3 , Eu_2CuS_3 , BaLaCuS_3 . Экспериментальные ИК-спектры селенидов имеют три разных профиля и хорошо согласуются с расчетными (рисунок 3.16). В частности, спектры СТ KZrCuS_3 и Eu_2CuS_3 (кроме EuYCuSe_3) очень похожи и наблюдается набор полос в области 80–210 см^{-1} . Это также подтверждается положением рассчитанных ИК-активных полос для этих селенидов, хотя общее количество этих полос различается. В экспериментальном ИК-спектре селенида на основе иттрия наблюдаются полосы в более широком диапазоне около 80–240 см^{-1} . Хотя структура этого соединения также относится к СТ Eu_2CuS_3 , как и для производных на основе Sm, Gd, Tb, Dy и Ho, однако сказывается влияние электронного строения иттрия как *d*-элемента.

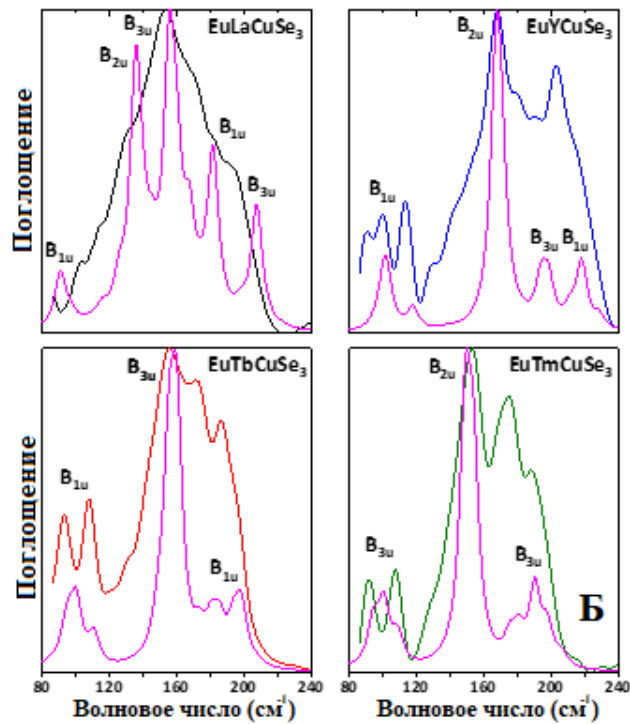
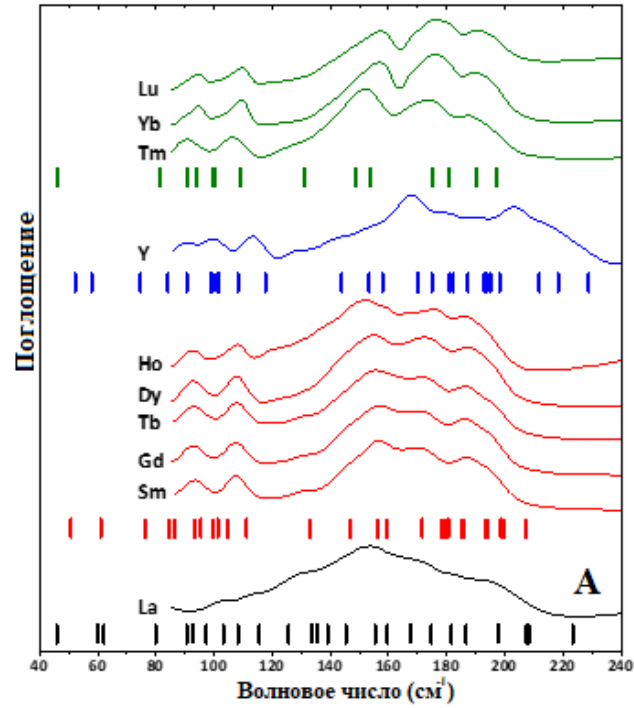


Рисунок 3.16 – (А) ИК-спектры EuRECuSe_3 . Штрихами обозначены рассчитанные волновые числа для EuLaCuSe_3 (СТ Ba_2MnS_3), EuSmCuSe_3 и EuYCuSe_3 (СТ Eu_2CuS_3), и EuTmCuSe_3 (СТ KZrCuS_3). (Б) Расчетные (пурпурный) и экспериментальные ИК-спектры EuLaCuSe_3 (черный), EuTbCuSe_3 (красный), EuYCuSe_3 (синий) и EuTmCuSe_3 (зеленый).

Экспериментальный ИК-спектр EuLaCuSe_3 в целом является результатом перекрытия близко расположенных полос без больших промежутков между активными ИК-колебаниями (рисунок 3.16). Все описанные селениды, кроме содержащего La, содержат примеси $\text{RE}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ или RE_2SeO_2 (таблица 3.1). Таким образом, дополнительные полосы от колебаний RE-Se оксиселенидов также ожидаются в том же диапазоне, что и для четверных селенидов. Однако их влияние незначительно, о чем свидетельствуют очень слабые полосы колебаний оксиселенидов RE-O , обнаруженные в области около $300\text{--}600\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.16).

Для EuCeCuSe_3 рассчитаны колебания как основной фазы, так и примесной CeSe_2 . Сравнение экспериментального и расчетного ИК-спектров EuCeCuSe_3 , а также расчетного ИК-спектра CeSe_2 позволило выявить характерные моды (рисунок 3.17). В частности, наиболее интенсивная мода при 150 см^{-1} соответствует колебаниям Ce^{3+} и Se^{2-} . В целом моды с волновыми числами $>200\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям Cu^+ и Se^{2-} , а моды с меньшими волновыми числами включают колебания всех ионов (рисунок 3.17). Участие атомов EuCeCuSe_3 и CeSe_2 в соответствующих колебаниях приведено в приложениях, таблица 21²².

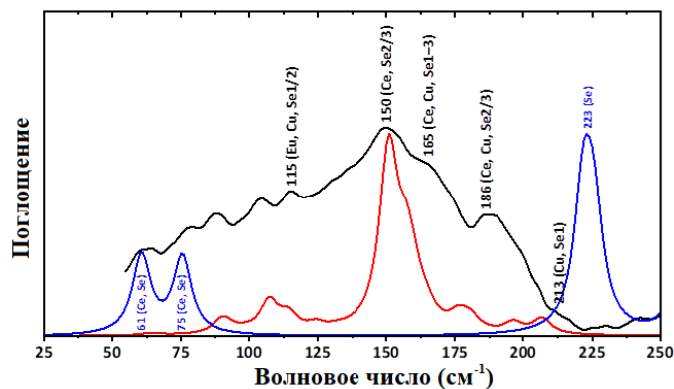


Рисунок 3.17 – Экспериментальный (черный) и расчетный (красный) ИК-спектры EuCeCuSe_3 и расчетный ИК-спектр CeSe_2 (синий).

²² Чернышев В.А., Григорьев М.В., Остапчук Е.В., Русейкина А.В. Спектроскопия комбинационного рассеяния EuCeCuSe_3 // «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022» и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение». Сборник тезисов докладов. - г. Екатеринбург, 10-13 октября 2022 г. С.382-384.

3.3. Зонная структура и оптические свойства соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$)

Поскольку сульфидные аналоги соединений EuRECuSe_3 являются широкозонными полупроводниками [3,7,10,15,21,23,24,29-30] были выполнены DFT расчёты с целью исследования зонной структуры (рисунок 3.18) и установления теоретических значений ширины запрещенной зоны.

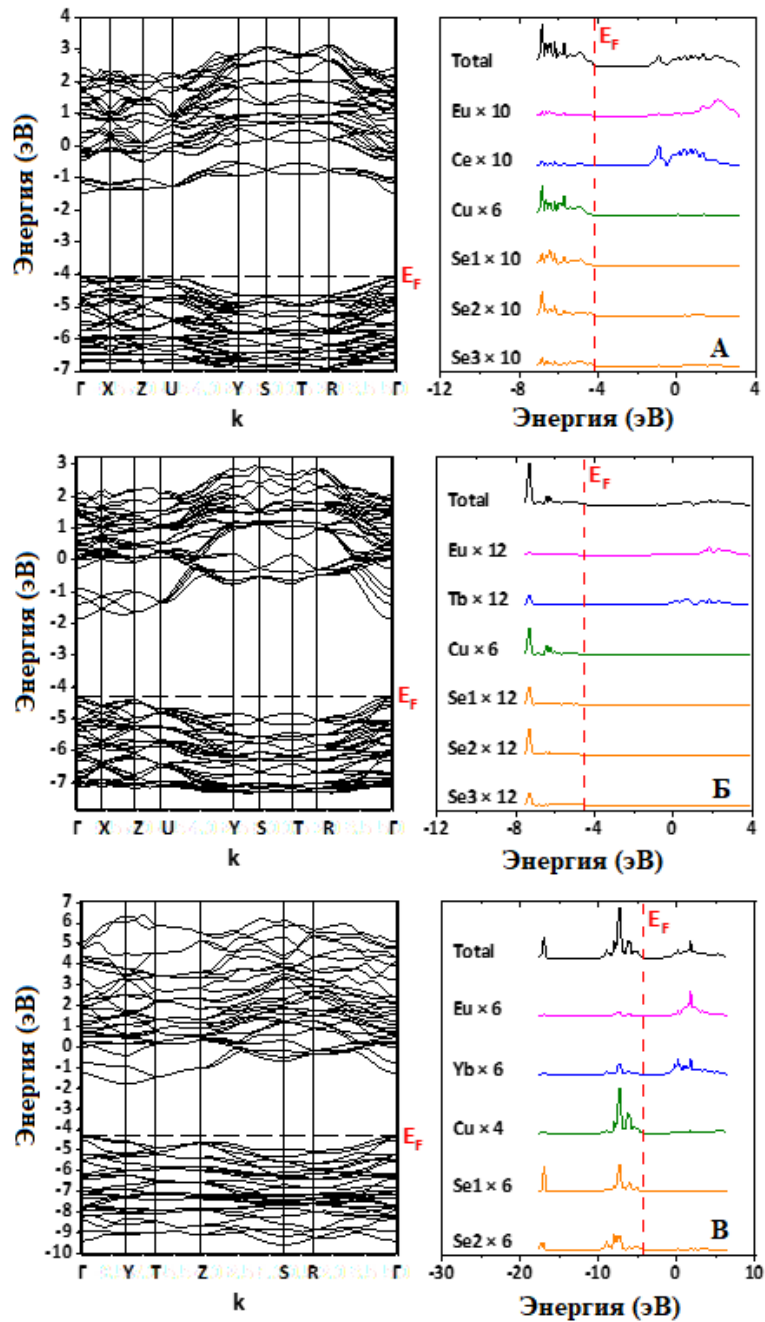


Рисунок 3.18 – Зонные структуры и плотность состояний для EuCeCuSe_3 (А), EuTbCuSe_3 (Б) и EuYbCuSe_3 (В).

Путь в зоне Бриллюэна проходит через наиболее высокосимметричные точки ромбической структуры. Для пр.гр. *Pnma* (№ 62) путь строится через Γ -X-Z-U-Y-S-T-R- Γ с координатами точек (0,0,0), (1/2, 0,0), (0,0,1/2), (1/2,0,1/2), (0,1/2,0), (1/2,1/2,0), (0,1/2,1/2), (1/2,1/2,1/2), (0,0,0) соответственно. Для пр.гр. *Cmcm* (№ 63) путь строится через Γ -Y-T-Z-S-R- Γ с координатами точек (0,0,0), (1/2,1/2, 0), (1/2,1/2,1/2), (0,0,1/2), (0,1/2,0), (0,1/2,1/2), (0,0,0) соответственно. Поскольку для редкоземельных ионов использовались псевдопотенциалы, заменившие их оболочки, в том числе *4f*, зонная структура не включает *4f*-состояния. Согласно расчетам, верх валентной зоны образован в основном состояниями Cu^+ и Se^{2-} , а низ зоны проводимости — состояниями ионов RE^{3+} и Eu^{2+} .

Ширина запрещенной зоны была определена как разница в энергии между верхней частью валентной зоны и нижней частью зоны проводимости, а именно значением ВЗМО-НСМО (таблица 3.5)

Таблица 3.5 – Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны

Соединение	Пр.гр.	СТ	Рассчитанная ширина запрещенной зоны, эВ		
			V3LYP	PBE0	PBE
1	2	3	4	5	6
EuLaCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Ba ₂ MnS ₃	2.63	2.78	1.25
EuCeCuSe ₃	<i>Pnma</i>	BaLaCuS ₃	2.21	2.34	0.90
Eu ₂ CuS ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	2.38	2.50	1.00
EuPrCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	2.38	2.50	1.00
EuNdCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	2.38	2.51	1.01
EuSmCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	2.42	2.53	1.04
EuGdCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	2.45	2.56	1.06
EuTbCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	2.48	2.58	1.07
EuDyCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	2.49	2.59	1.08
EuHoCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	2.51	2.61	1.10
EuYCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	–	–	1.04

Продолжение таблицы 3.5

1	2	3	4	5	6
EuErCuSe ₃	<i>Cmcm</i>	KZrCuS ₃	2.52	2.62	1.12
EuTmCuSe ₃	<i>Cmcm</i>	KZrCuS ₃	2.54	2.65	1.13
EuYbCuSe ₃	<i>Cmcm</i>	KZrCuS ₃	2.56	2.67	1.14
EuLuCuSe ₃	<i>Cmcm</i>	KZrCuS ₃	2.59	2.69	1.15

Расчеты предсказывают прямую запрещенную зону Γ – Γ для EuRECuSe₃ с пр.гр. *Pnma* (СТ Ba₂MnS₃, BaLaCuS₃ и Eu₂CuS₃) и непрямую запрещенную зону Γ – Y для EuRECuSe₃ с пр.гр. *Cmcm* (СТ KZrCuS₃). Также был обнаружен скачок величины ширины запрещенной зоны от СТ BaLaCuS₃ к СТ Eu₂CuS₃.

Известно, что для одного и того же соединения гибридные функционалы дают большее значение ширины щели, чем негибридные [2]. Например, было показано, что гибридный функциональный PBE0 завышает, а негибридный функциональный PBE занижает щель в некоторых оксидах [117]. Негибридный функционал PBE также дал заниженное значение ширины щели для селенидов EuRECuSe₃ (таблица 3.5). Использование функционалов B3LYP и PBE0 для расчета электронной зонной структуры дало завышенные значения ширины запрещенной зоны EuRECuSe₃ по сравнению с экспериментальными (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны для соединений EuRECuSe₃

Соединение	Пр.гр	СТ	Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны, (эВ) МКМ
1	2	3	4
EuLaCuSe ₃	<i>Pnma</i>	<u>Ba₂MnS₃</u>	1.54(6)
EuCeCuSe ₃	<i>Pnma</i>	<u>BaLaCuS₃</u>	1.36(5)
EuSmCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	1.95(4)
EuGdCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	2.01(9)
EuTbCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	1.97(9)
EuDyCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	1.87(2)
EuHoCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	2.05(6)

Продолжение таблицы 3.6

1	2	3	4
EuYCuSe ₃	<i>Pnma</i>	Eu ₂ CuS ₃	1.19(2)
EuTmCuSe ₃	<i>Cmcm</i>	KZrCuS ₃	2.06(6)
EuYbCuSe ₃	<i>Cmcm</i>	KZrCuS ₃	1.38(9)
EuLuCuSe ₃	<i>Cmcm</i>	KZrCuS ₃	2.09(4)

Проведенный расчет на основе PBE (таблица 3.6) показал ширину щели у соединений EuRECuSe₃, близкую к результатам расчетов PBE [2], приведенным ранее, где *f*-оболочка редкоземельных ионов рассматривалась явно и не заменялась псевдопотенциалом. Также был выполнен расчет с функционалом PBE для EuLaCuSe₃, где явно учитывались *f*-электроны европия. Полученная щель около 1 эВ хорошо согласуется с данными работы [2] и близка к результатам, полученным при замене *f*-оболочки европия псевдопотенциалом.

Наиболее вероятным ионом, ответственным за сужение запрещенной зоны, является Eu²⁺. Предполагается, что межзонные переходы между подзонами, происходящими от частично занятых орбиталей *f*-электронов Eu²⁺, например, к незанятым полосам, происходящим от *d*-орбиталей того же иона, некорректно описываются псевдопотенциалом, и эти подзоны являются фактором, определяющим экспериментальное поведение запрещенных зон. В частности, экспериментальные значения ширины запрещенной зоны во всех селенидах, содержащих двухвалентный европий и трехвалентный лантаноид с *f*-электронами, варьируются от 1.87 до 1.97 эВ для пр.гр. *Pnma* и от 2.02 до 2.1 эВ для пр.гр. *Cmcm* (Tm, Lu) (таблица 3.5).

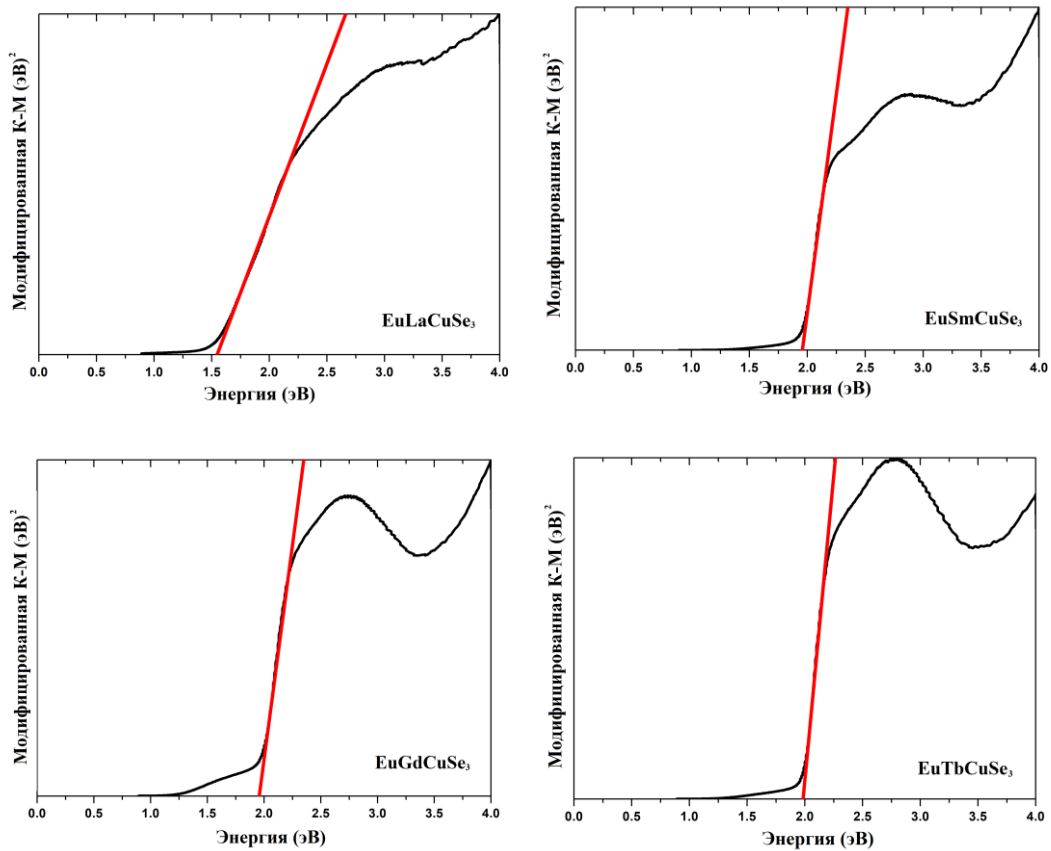
Расчет на основе V3LYP с псевдопотенциалом европия предсказывает прямые запрещенные зоны в диапазоне 2.38–2.63 эВ и 2.52–2.59 эВ для пр.гр. *Pnma* и *Cmcm* соответственно. Прогнозируется, что непрямая запрещенная зона для пр.гр. *Cmcm* будет уже, чем прямая, в отличие от пр. гр. *Pnma*. Однако для согласованности мы сравниваем прямые запрещенные зоны, создаваемые более сильными прямыми переходами для всех кристаллов. Расхождение между расчетами по V3LYP и экспериментальными значениями порядка 0.6 эВ

объясняется более низким положением возбужденных d -полос европия по сравнению с расчетом по ВЗЛР. Это объяснение справедливо для всех обсуждаемых соединений, за исключением производных La, Y и Yb, которые демонстрируют гораздо более узкую экспериментальную ширину запрещенной зоны. Для селенида, содержащего Yb, более узкая ширина запрещенной зоны может быть объяснена аналогично BaYbCuS₃ [24].

Ион Yb³⁺ с электронной конфигурацией f^{13} характеризуется низколежащим переходом с переносом заряда в f^{14} -конфигурацию с повышенной стабильностью. Ожидается, что в селенидах этот переход с переносом заряда будет происходить при еще более низких энергиях, чем в сульфидах, что приведет к дополнительному сужению запрещенной зоны EuYbCuSe₃ по сравнению с расчетами. Более сложно объяснить сужение запрещенной зоны соединений, где RE³⁺ полностью лишены f -электронов, т.е. La и Y. Можно ожидать, что отсутствие f -электронов приводит к определенным структурным изменениям, которые приводят к усилению кристаллического поля, действующего на ионы европия и последующее сужение запрещенной зоны. Сравним, например, локальное окружение иона европия в EuYCuSe₃ и в EuHoCuSe₃ с наиболее близким к Y³⁺ ионным радиусом RE³⁺. Ион европия координируется семью ионами селена на расстояниях порядка 3 Å. В частности, один из ионов селена расположен на гораздо большем расстоянии, примерно 3.4–3.5 Å для селенидов на основе Ho и Y соответственно. Таким образом, асимметрия кристаллического поля для EuYCuSe₃ является наибольшей. Гипотетически это может быть причиной сужения запрещенной зоны EuYCuSe₃. Однако, поскольку увеличение асимметрии довольно мало, это объяснение следует рассматривать как гипотезу.

Недавнее исследование показало, что использование простой функции Кубелки-Мунка может привести к ошибкам в значениях ширины запрещенной зоны порядка нескольких десятых эВ [107]. Ланди и др. утверждают, что модификация функций Кубелки-Мунка типа Тауца, хотя и содержит аппроксимации, приводит к более правильным значениям запрещенной зоны.

Поэтому ширина запрещенной зоны EuRECuSe_3 была рассчитана через модифицированные функции Кубелки-Мунка (таблица 3.6; рисунок 3.19). В большинстве немодифицированных спектров Кубелки-Мунка наблюдается плечо на более длинных волнах, предшествующее началу явного поглощения (рисунок 3.19). Это плечо связано с примесями оксиселенидов, которые, как известно, являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 1.02–1.46 эВ [115]. Так, для оценки ширины запрещенной зоны обсуждаемых селенидов была введена дополнительная поправка на примеси [125]. Для селенидов на основе Dy и Sm такая поправка составила менее 0.01 эВ, а для производной на основе Y поправка не применялась, поскольку требуются дополнительные данные о значениях ширины запрещенной зоны примесных фаз. Для соединений на основе Gd, Ho, Tb, Lu и Yb выявлена поправка в несколько сотых эВ для образцов, содержащих около 1 % примесей.



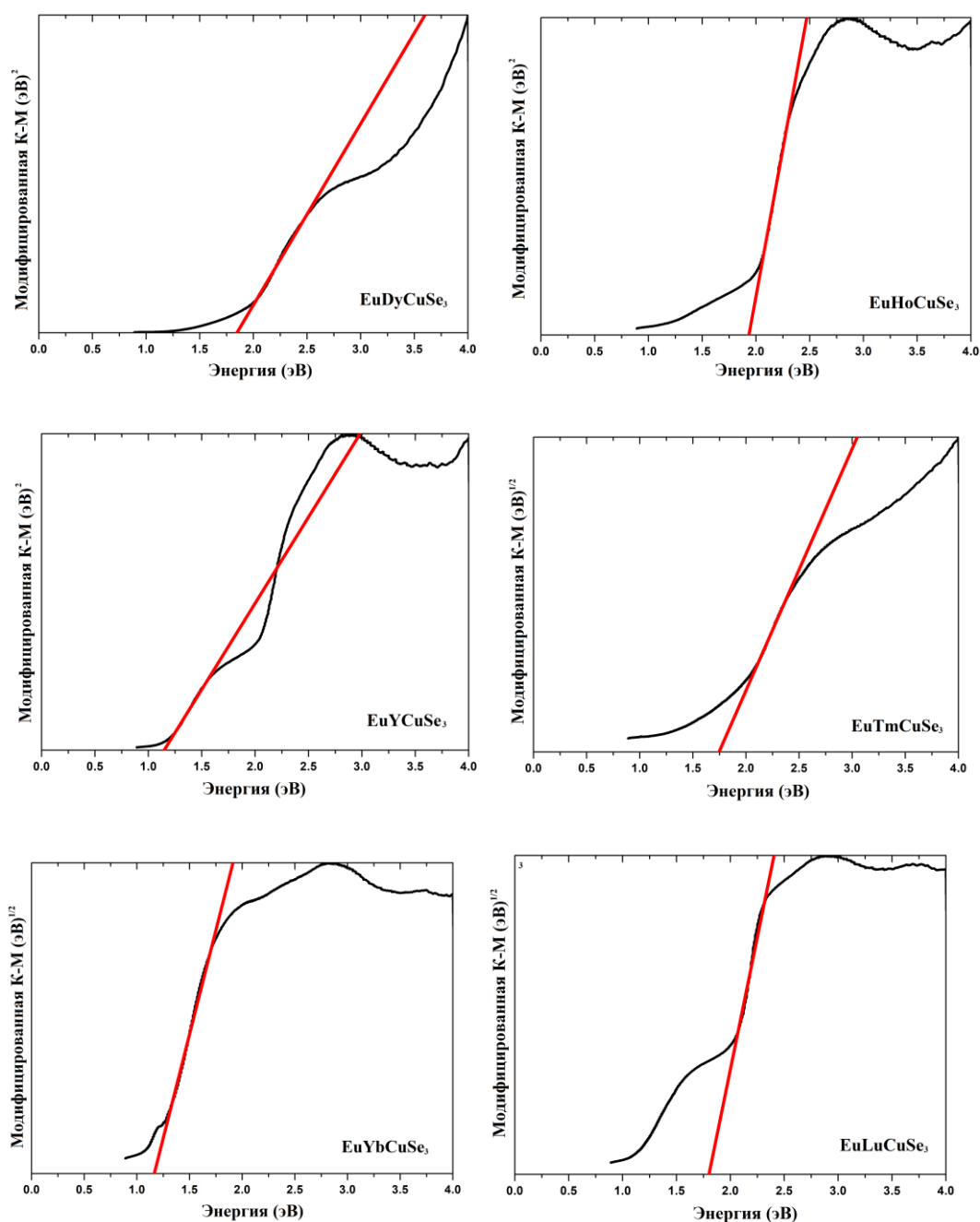


Рисунок 3.19 – Спектры зависимости модифицированной функции Кубелки-Мунка от энергии для соединений EuRECuSe_3 ²³

Полученные значения ширины запрещенной зоны близки к значениям, полученным для изоструктурных сульфидов EuRECuS_3 (рисунок 3.20). Ширина запрещенной зоны BaRECuS_3 намного выше, чем у EuRECuS_3 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$).

²³ Соловьев Л.А., Григорьев М.В., Чернышев В.А., Русейкина А.В., Кара Д.М. Кристаллическая структура и ширина запрещенной зоны селенида EuLaCuSe_3 // Девятая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Сборник тезисов докладов. - г. Москва, 22-26 ноября 2021 г. С. 159.

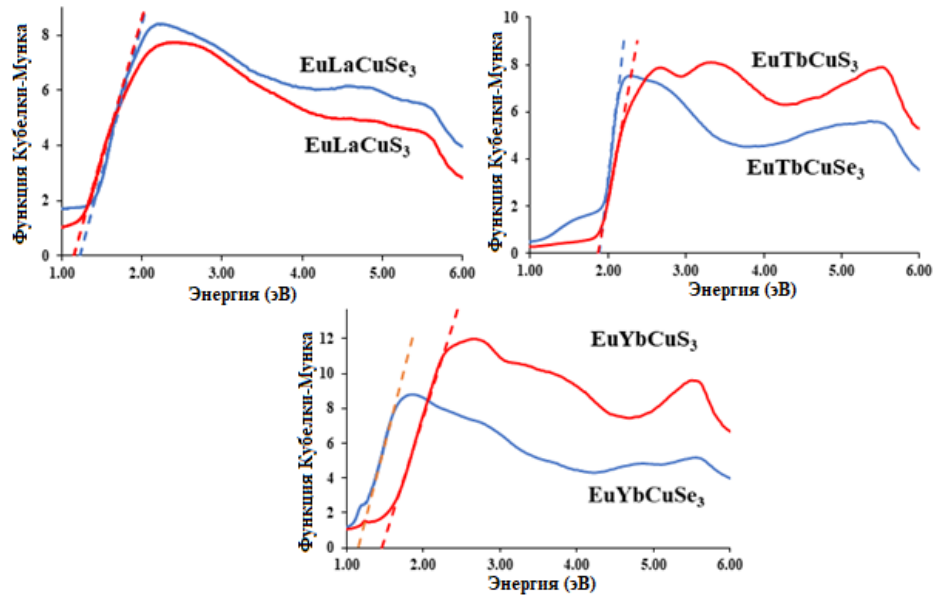


Рисунок 3.20 – Спектры зависимости модифицированной функции Кубелки-Мунка от энергии для соединений EuRECuCh_3 ($RE = \text{La, Tb, Yb}$; $\text{Ch} = \text{S, Se}$)

Проведено сравнение спектров EuCeCuSe_3 с сульфидным аналогом EuCeCuS_3 и селенидом EuLaCuSe_3 . Сравнение прямых запрещенных зон позволило выявить близко сопоставимые значения ($\text{EuCeCuSe}_3 = 1.36$ эВ, $\text{EuLaCuSe}_3 = 1.54$ эВ, $\text{EuCeCuS}_3 = 1.46$ эВ) с модифицированными спектрами Кубелки-Мунка (рисунок 3.21).

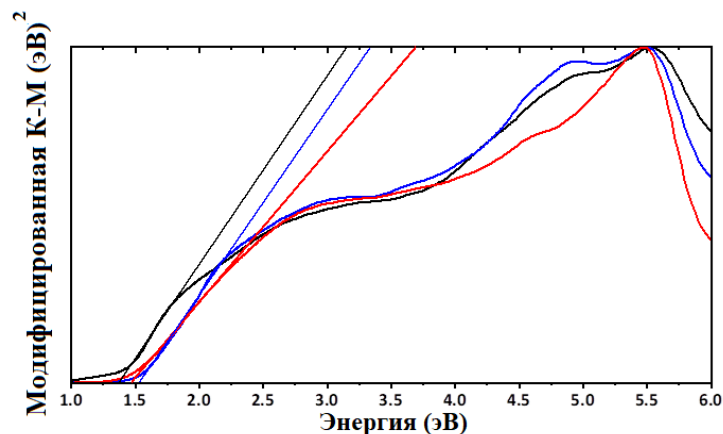


Рисунок 3.21 – Нормализованные спектры значений модифицированной функции Кубелки-Мунка, построенные в зависимости от энергии падающего фотона, для EuCeCuSe_3 (черный), EuCeCuS_3 (красный) и EuLaCuSe_3 (синий)

Примечательно, что замена Ce^{3+} на La^{3+} приводит к несколько большему увеличению величины прямой запрещенной зоны по сравнению с заменой Se^{2-} на S^{2-} . Очевидно, это можно объяснить изоэлектронным строением применяемых халькогенидных анионов, в то время как катионы Ce^{3+} и La^{3+} имеют разное электронное строение²⁴.

3.4 Магнитные свойства соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Lu, Y, Sc}$)

Селениды EuRECuSe_3 содержат в себе магнитоактивные ионы РЗЭ. Зависящие от внешнего поля магнитные моменты образцов EuRECuSe_3 при комнатной температуре имеют линейный график, соответствующий закону Кюри для парамагнетиков, и отличаются только наклоном линии (рисунок 3.22). Вычисленные по этим зависимостям молярные магнитные восприимчивости, магнитные моменты в расчёте на формульную единицу, а также константы Кюри представлены в таблицах 3.7-3.8. Здесь же для сравнения приведены теоретические (вычисленные из квантовых чисел электронных оболочек) значения μ и C . Теоретические значения μ и C для EuYCuSe_3 , EuLaCuSe_3 и EuLuCuSe_3 совпадают, поскольку катионы Y^{3+} , La^{3+} и Lu^{3+} являются диамагнитными и конечные магнитные свойства этих селенидов связаны исключительно с катионом Eu^{2+} . Экспериментальные значения эффективных магнитных моментов EuScCuSe_3 , EuYCuSe_3 и EuLaCuSe_3 в пределах погрешности равны и отличаются от теоретических примерно на 1 %, а экспериментальный магнитный момент EuLuCuSe_3 , EuCeCuSe_3 примерно на 5.5 %. Для остальных селенидов относительные отклонения расчетных значений магнитных моментов от теоретических не превышают 3 %. Что же касается соответствующих констант Кюри, то эта величина отклонения вдвое больше из-за квадратичной зависимости от значений эффективных магнитных моментов.

²⁴ Aleksandrovsky A.S., Grigoriev M.V., Elyshev A.V., Ostapchuk E.A., Ruseikina A.V. The direct band gap for EuCeCuSe_3 and regularities in EuLnCuSe_3 sequence // The Sixth International Scientific Conference "Advances in Synthesis and Complexing". Abstracts, - s. Moscow, 26-30 september 2022 y. С. 326.

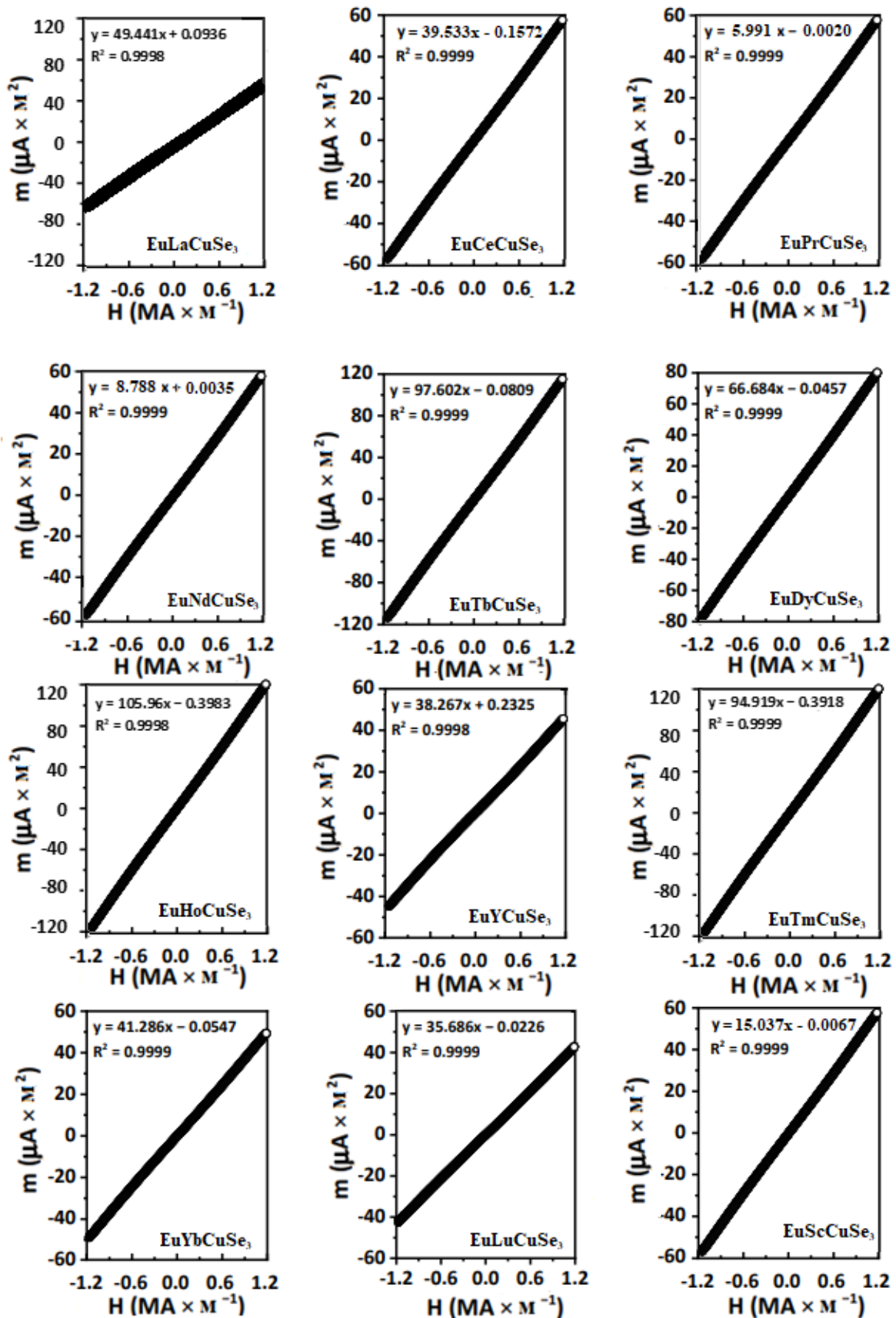


Рисунок 3.22 – Магнитные моменты образцов EuRECuSe_3 при температуре 300 К.

Таблица 3.7 – Магнитные характеристики для соединений EuRECuSe_3 , кристаллизующихся в пр.гр. $Pnma$ ²⁵

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Y
Пр.гр.	<i>Pnma</i>									
Экс. $\mu_{296\text{K}}$ (μB)	7.86	7.98	8.28	8.46	7.87	10.86	12.90	12.94	12.95	7.85
Экс. $\mu_{15\text{K}}$ (μB)	7.5	7.4	8.23	8.46	–	–	10.7	11.0	12.3	10.9
Расч. μ (μB)	7.937	8.330	8.7	8.7	7.982	11.22	12.550	13.279	13.248	7.937
Эксп. $C_{296\text{K}}$ ($\text{K м}^3 \text{кмоль}^{-1}$)	0.097	0.100	0.108	0.113	0.097	0.185	0.262	0.263	0.263	0.097
Эксп. $C_{15\text{K}}$ ($\text{K м}^3 \text{кмоль}^{-1}$)	0.09	0.086	0.106	0.112	–	–	0.19	0.19	0.24	0.19
Расч. C ($\text{K м}^3 \text{кмоль}^{-1}$)	0.0990	0.1091	0.119	0.120	0.100	0.198	0.248	0.277	0.276	0.099
Тип	Ферро	Ферро	Ферро	Ферро	–	–	Ферри	Ферри	Ферри	Ферро
θ_p (К)	0.2	1.7	0.5	0.8	–	–	–1.3	–0.7	–0.4	3.3

Таблица 3.8 – Магнитные характеристики для соединений EuRECuSe_3 кристаллизующихся в пр.гр. $Cmcm$

	Tm	Yb	Lu	Sc
Пр.гр.	<i>Cmcm</i>			
Экс. $\mu_{296\text{K}}$ (μB)	10.99	9.00	8.38	7.96
Экс. $\mu_{15\text{K}}$ (μB)	12.0	8.8	14.0	7.89
Расч. μ (μB)	10.962	9.142	7.937	7.937
Эксп. $C_{296\text{K}}$ ($\text{K м}^3 \text{кмоль}^{-1}$)	0.1899	0.1272	0.1102	0.0995
Эксп. $C_{15\text{K}}$ ($\text{K м}^3 \text{кмоль}^{-1}$)	0.22	0.12	0.32	0.0977
Расч. C ($\text{K м}^3 \text{кмоль}^{-1}$)	0.1888	0.1313	0.0990	0.0989
	3	3	0	99
Тип	Ферри	Ферро	Ферро	Ферро
θ_p (К)	1.1	4.5	3.1	6.0

Измерения низкотемпературной намагниченности проводились в режимах с охлаждением в нулевом магнитном поле (ZFC) и охлаждением в ненулевом магнитном поле (FC). Зависимости удельной намагниченности, так и обратной

²⁵ Григорьев М.В., Гармонов А.А., Русейкина А.В., Schleid Th. Низкотемпературные ферромагнетики EuPrCuSe_3 и EuNdCuSe_3 // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет-2022 («Сажинские чтения»). Сборник тезисов докладов. - г. Москва, 23-25 ноября 2022 г. С. 155-156

магнитной (рисунок 3.23) EuLaCuSe_3 , EuCeCuSe_3 и EuLuCuSe_3 при 4.2–20 К свидетельствуют о том, что при охлаждении до 4.2 К соединения остаются парамагнитными с соответствующей температурой Кюри $\theta_p = 0.2$; 1.7 К и 3.1 К, соответственно. При этих температурах образцы, скорее всего, будут ферромагнитными. Это предположение подтверждается наличием в соединениях одного типа магнитных ионов Eu^{2+} , совпадением данных измерений FC и ZFC, а также линейностью зависимости обратной восприимчивости от температуры вплоть до самых низких температур.

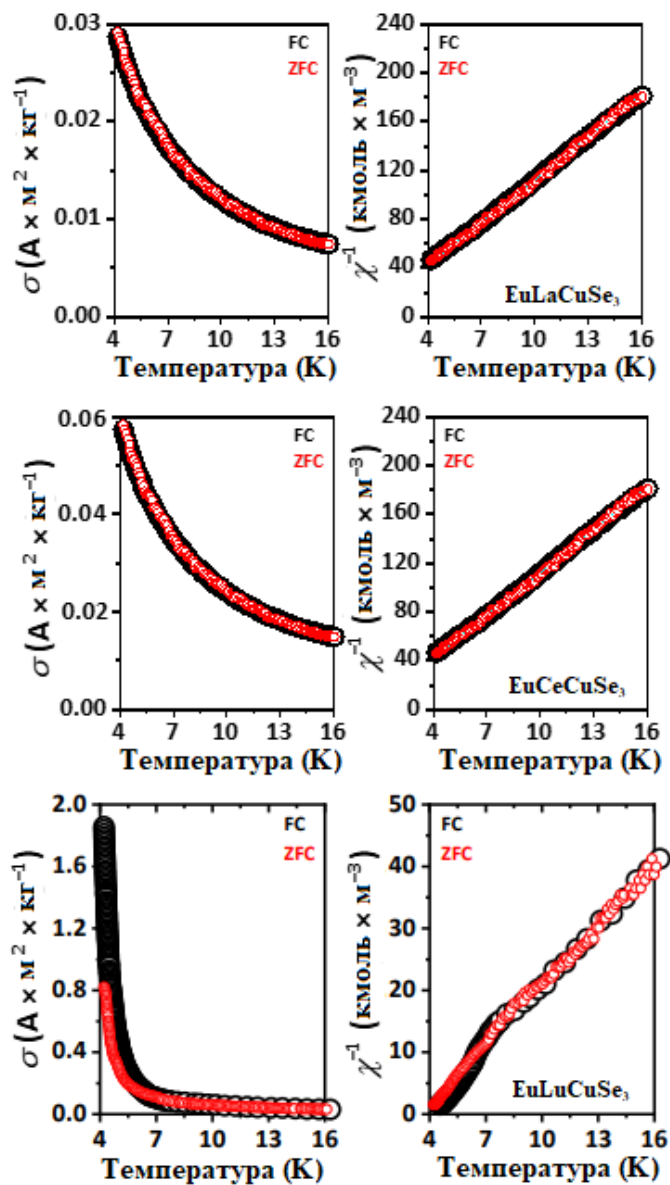


Рисунок 3.23 – Зависимость удельной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости от температуры при 10 Э

Магнитное поведение EuYCuSe_3 аналогично EuLaCuSe_3 и EuLuCuSe_3 . Однако ниже 12 К кривые FC и ZFC немного расходятся, хотя на этих зависимостях нет заметных точек. Парамагнитные температуры Кюри оказались равными 4.2 и 3.3 К для FC и ZFC соответственно. Второе значение более надежно, так как зависимость в этом случае более линейная. Вероятно, в этой точке происходит переход в ферромагнитное состояние. Термомагнитные зависимости для EuYbCuSe_3 аналогичны, кривые FC и ZFC менее расходятся, а переход в ферромагнитное состояние происходит, скорее всего, очень близко к 4 К (рисунок 3.24).

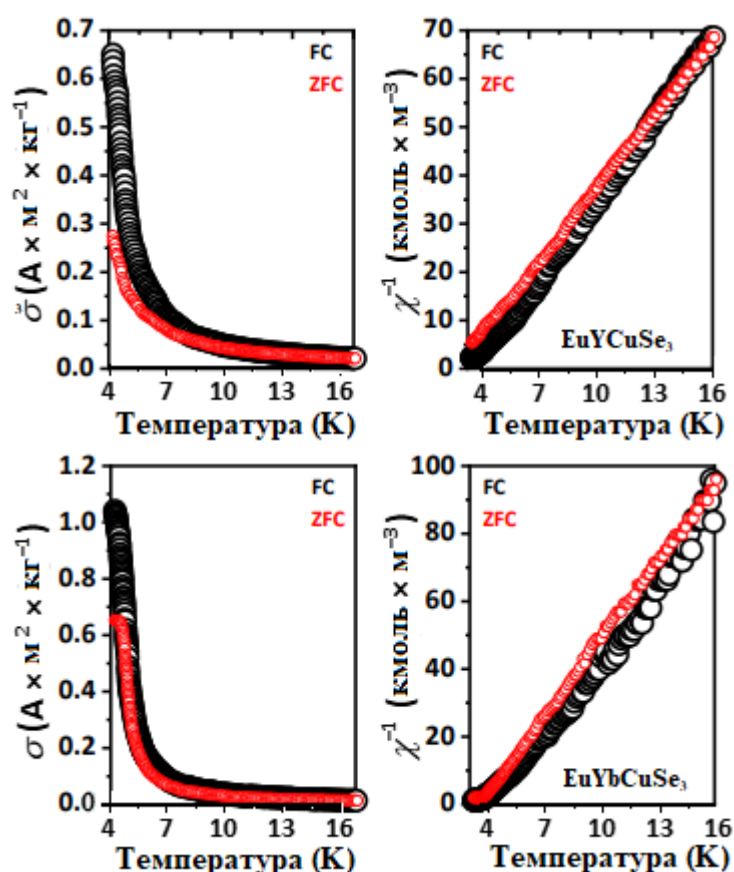


Рисунок 3.24 – Зависимость удельной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости от температуры при 10 Э

Кривые для EuTbCuSe_3 , EuDyCuSe_3 (ZFC), EuHoCuSe_3 и в меньшей степени для EuTmCuSe_3 при понижении температуры демонстрируют характерный для ферримагнетиков резкий спад линейной зависимости обратной восприимчивости (рисунок 3.25).

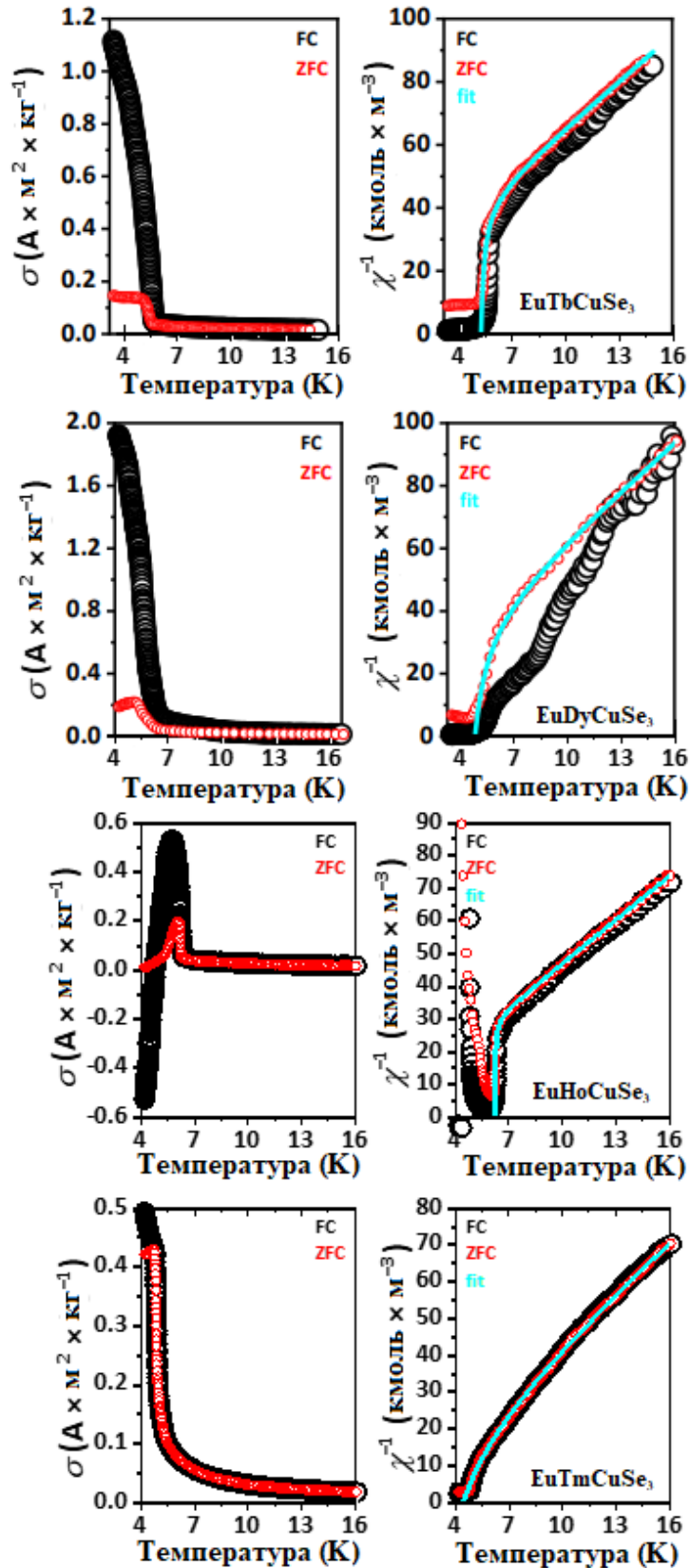


Рисунок 3.25 – Зависимость удельной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости от температуры при 10 Э. Линия бирюзового цвета показывает аппроксимацию моделью Нееля для ферромагнетика

Парамагнитные температуры Кюри, рассчитанные по линейным участкам кривых, отрицательны, за исключением EuTmCuSe_3 . Это свидетельствует об антипараллельной координации магнитных подрешеток. Аппроксимация этих кривых при температурах выше точек локальных минимумов χ^{-1} по теории Нееля для ферромагнетиков позволяет выявить магнитные характеристики, в том числе и температуры Нееля, таблица 3.9

Таблица 3.9 – Параметры расчетной модели для ферромагнетиков EuRECuSe_3 ($RE = \text{Tb, Dy, Ho, Tm}$)

Пр.гр.	Tb	Dy	Ho	Tm
	<i>Pnma</i>			<i>Cmcm</i>
СТ		Eu_2CuS_3		KZrCuS_3
C ($\text{K м}^3 \text{ кмоль}^{-1}$)	0.19	0.19	0.24	0.22
$1/\chi_0$ (кмоль м^{-3})	13	12	2.8	3.8
σ ($\text{K м}^3 \text{ кмоль}$)	7.5	29	1.0	55
θ (К)	5.8	4.7	6.1	2.1
T_c (К)	6.0	5.5	6.2	4.5

Если рассматривать магнитные свойства EuScCuSe_3 , то очевидно, что основной вклад в магнитные свойства вносят катионы Eu^{2+} с незаполненными d -оболочками. Влияние кристаллического поля на магнитный момент отсутствует, так как в основном состоянии ($^8S_{7/2}$) этот катион имеет нулевой орбитальный момент. Его температурная зависимость магнитной восприимчивости в парамагнитной области должна хорошо описываться законом Кюри-Вейса. Аппроксимация экспериментальной зависимости этой формулой дает следующие значения: при температуре от 40 до 300 К составляют не более 1 %, а от 10 до 40 К около 2.5%. Наблюдается резкое отклонение от закона Кюри-Вейса при температурах ниже 5 К. Это отклонение, очевидно, связано с ферромагнитным переходом, хотя заметного расхождения в данных для FC и ZFC нет. Экспериментальная кривая намагничивания при температуре 2 К (рисунок 3.26) имеет вид, характерный для магнитомягких ферромагнетиков. Коэрцитивная сила меньше 2 кА м^{-1} , а насыщение происходит в поле около 500 кА м^{-1} . Намагниченность в поле 4000 кА м^{-1} на формульную единицу составляет $6.5 \mu_B$, что близко к теоретическому значению около $7 \mu_B$ для свободного катиона Eu^{2+} .

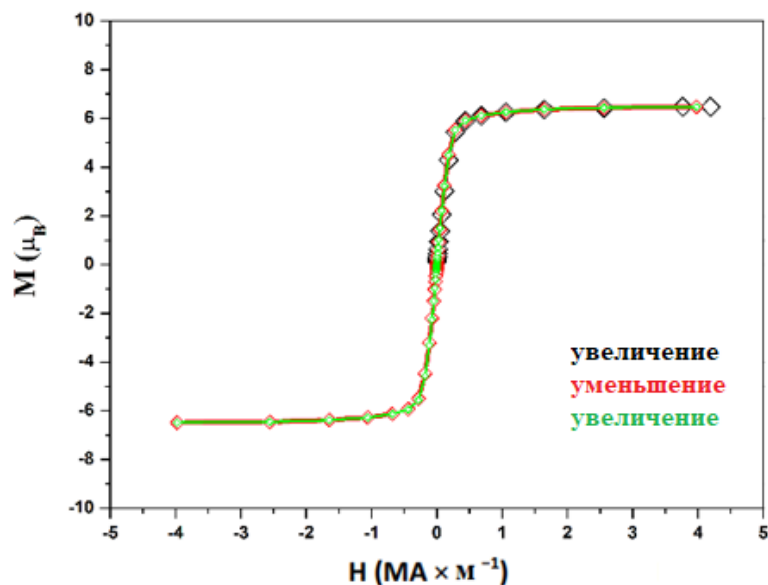


Рисунок 3.26 – Магнитные моменты для EuScCuSe_3 при 2 K ²⁶

Уменьшение значений χ^{-1} EuDyCuSe_3 и EuTbCuSe_3 в FC-режиме по сравнению с ZFC-режимом при низких температурах соответствует увеличению магнитного момента образца, охлаждаемого в присутствии внешнего поля. По-видимому, при нагреве выше точки Нееля эффект этой начальной намагниченности сохраняется вплоть до несколько более высоких температур. Аналогичное объяснение можно предложить и обсуждаемому выше расхождению FC- и ZFC-кривых EuYCuSe_3 и EuYbCuSe_3 , хотя температура не опускалась ниже точек магнитных переходов. Положительное значение парамагнитной точки Кюри, рассчитанное для EuTmCuSe_3 , противоречит выводу о ферромагнитном упорядочении, но это значение достаточно близко к нулю.

Намагниченность EuHoCuSe_3 ниже точки Нееля выглядит существенно иначе и имеет отрицательное значение при температурах от 4.2 до 4.8 K. В последнее время это вызывает повышенный интерес в связи с возможными практическими применениями [126]. Известно несколько механизмов этого явления: отрицательная обменная связь между ферромагнитными подрешетками,

²⁶ Григорьев М.В., Гармонов А.А., Русейкина А.В., Schleid Th. Ферромагнитный переход в EuScCuSe_3 // Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2022). Сборник тезисов докладов. - г. Новосибирск, 27-30 сентября 2022 г. С. 121.

отрицательная обменная связь между наклонными антиферромагнитными подрешетками, отрицательная обменная связь между ферромагнитными/наклонными антиферромагнитными и парамагнитными подрешетками, дисбаланс спиновых и орбитальных моментов и межфазная обменная связь между ферромагнитной и антиферромагнитной фазами [126]. Аналогичные температурные зависимости обратной восприимчивости были получены для $(\text{Tm}_{0,8}\text{Mn}_{0,2})\text{MnO}_3$ [127]. Установлено, что отрицательная намагниченность определяется по первому механизму. Скорее всего, EuHoCuSe_3 обладает сходными свойствами и относится к ферримагнетикам N-типа по Неелю.

Стоит отметить, что магнитные свойства EuRECuSe_3 (таблица 3.10) хорошо коррелируют со свойствами изоструктурных сульфидов [15,20-21,52].

Таблица 3.10 – Сравнение магнитных характеристик EuRECuCh_3 (Ch = S [15,20-21,52], Se [121-123,])

	La	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
Пр.гр.		<i>Pnma</i>				<i>Cmcm</i>			
СТ	Ba_2MnS_3	Eu_2CuS_3				KZrCuS_3			
T_c для Ch = S (К)	2.4	4.9	4.6	4.8	4.5	4.8	4.8	5.5	5.4
T_c для Ch = Se (К)	~1	6.0	5.5	6.2	~3	4.7	4.5	~4.3	~3
Тип для Ch = S	Ферро	Ферри	Ферри	Ферри	Ферро	Ферри	Ферри	Ферро	Ферро
Тип для Ch = Se	Ферро	Ферри	Ферри	Ферри	Ферро	Ферри	Ферри	Ферро	Ферро

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

1. Впервые разработан способ синтеза поликристаллических образцов соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La, Ce, Sm, Gd-Lu}$) в потоке селенидирующих газов (патент № RU 2783926). Выход соединений составил от 95.1 % до 100 %. Установлено, что восстановительное селенидирование многокомпонентной оксидной смеси, полученной термолизом сокристаллизованных нитратов металлов, уменьшает температурно-временные параметры синтеза четверных селенидов. Оптимизированы временные и температурные режимы синтеза монокристалльных образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr, Nd, Sc}$) методом галогенидного флюса.
2. Впервые определена кристаллическая структура соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Nd, Sm, Gd-Ho, Tm-Lu, Sc, Y}$). Соединения кристаллизуются в двух пр.гр. $Pnma$ и $Cmcm$ и четырех структурных типах ромбической сингонии. Соединение EuLaCuSe_3 принадлежит к СТ Ba_2MnS_3 , EuCeCuSe_3 – к СТ BaLaCuS_3 . Соединения EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr-Ho, Y}$) изоструктурны Eu_2CuS_3 , а EuRECuSe_3 ($RE = \text{Tm-Lu, Sc}$) – KZrCuS_3 . Установлено, что в ряду изоструктурных соединений EuRECuSe_3 наблюдается уменьшение структурных параметров, что коррелирует с уменьшением ионного радиуса RE^{3+} , и формирование наиболее симметричной структуры. Впервые установленные структурные параметры 14 новых селенидов EuRECuSe_3 депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных.
3. Установлены с помощью DFT-расчетов наиболее вероятные пр.гр., СТ, структурные характеристики, фононные спектры соединений EuRECuSe_3 . С привлечением *ab initio* расчетов интерпретированы экспериментальные ИК- и КР-спектры селенидов.
4. Установлено, что экспериментальные значения ширины запрещенной зоны соединений EuRECuSe_3 лежат в интервале 1.19-2.09 эВ. Данные значения сопоставлялись с теоретически рассчитанными с помощью метода DFT с

функционалами B3LYP, PBE0, PBE. Расчет зонной структуры позволил установить наличие прямой запрещенной зоны у соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Nd, Sm, Gd-Ho, Y}$) с пр.гр. $Pnma$ и непрямой запрещенной зоны у EuRECuSe_3 ($RE = \text{Tm-Lu, Sc}$) с пр.гр. $Cmcm$.

5. Установлено, что все соединения EuRECuSe_3 от температуры Кюри до 300 К проявляют парамагнитные свойства. Анализ зависимостей удельной намагниченности и обратной молярной магнитной восприимчивости от температуры позволил установить наличие ферро- и ферримагнитных переходов в ряду четверных селенидов европия. Ферримагнитное упорядочение у EuTbCuSe_3 , EuDyCuSe_3 , EuGdCuSe_3 и EuTmCuSe_3 устанавливается при 4.5-6.3 К. Соединение EuHoCuSe_3 является ферримагнетиком N-типа по Неелю и проявляет эффект отрицательного намагничивания при температурах ниже 4.8 К. Для соединений EuLaCuSe_3 , EuCeCuSe_3 , EuYCuSe_3 , EuYbCuSe_3 , EuLuCuSe_3 , EuScCuSe_3 установлены переходы в ферромагнитное состояние при температурах около 4 К.

Перспективы дальнейшей разработки темы:

В качестве дальнейших перспектив разработки темы можно выделить несколько направлений:

1. Получение и исследование твердых растворов на основе соединений EuRECuSe_3 для улучшения физико-химических характеристик селенидов.
2. Изучение фазовых равновесий в тройных системах $\text{EuSe-RE}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ по изо- и политермическим сечениям для установления закономерностей фазообразования, термодинамических характеристик фазовых превращений и условий получения образцов заданных составов.
3. Исследование соединений EuRECuSe_3 в области фотоники. Структура соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr-Lu, Sc, Y}$) представлена двумерными слоями ${}^2[\text{CuRESe}_3]^{2-}$, между которыми располагаются ионы европия. Данные структуры могут обладать свойствами двумерных фотонных кристаллов [30].

4. Исследование соединений EuRECuSe_3 в области фотовольтаики [3], а именно, разработка методики изготовления солнечного элемента с использованием полупроводниковых соединений EuRECuSe_3 в качестве транспортного слоя.
5. Исследование магнитных полупроводников EuRECuSe_3 или их твердых растворов в области спинтроники [128]. Рассмотрение возможности их применения в спиновых транзисторах и спиновых фильтрах.

Полученные в данной работе теоретические и экспериментальные данные могут быть полезны при дальнейшей работе в данных направлениях.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

КПД – коэффициент полезного действия;

DFT – теория функционала плотности;

СТ – структурный тип;

э.я. – элементарная ячейка

ИК – инфракрасное излучение;

КР – комбинационное рассеяние;

УФ – ультрафиолетовое излучение;

РЗЭ – редкоземельный элемент;

КЧ – координационное число;

Пр.гр. – пространственная группа;

РЗЭ – редкоземельный элемент;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

ШЗЗ – ширина запрещенной зоны;

МКМ – модифицированная функция Кубелки-Мунка.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1 – Координаты атомов поликристаллических образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{La, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Tm, Yb, Lu}$)

АТОМ	x	y	z	АТОМ	x	y	z
EuLaCuSe₃				EuHoCuSe₃			
Eu	0.0916(3)	1/4	0.78634(12)	Eu	0.2571(3)	1/4	0.00103(9)
La	0.2564(3)	1/4	0.03728(11)	Ho	0.5070(3)	1/4	0.2521(3)
Cu	0.1207(5)	1/4	0.3666(3)	Cu	0.2439(6)	1/4	0.72130(18)
Se1	0.1805(4)	1/4	0.2202(2)	Se1	0.2555(4)	1/4	0.32908(15)
Se2	0.3852(4)	1/4	0.4291(2)	Se2	0.4287(4)	1/4	0.6083(4)
Se3	0.0130(4)	1/4	0.60118(19)	Se3	0.0590(3)	1/4	0.6100(4)
EuCeCuSe₃				EuYCuSe₃			
Eu	0.8137(2)	1/4	0.5021(2)	Eu	0.2637(3)	1/4	0.00084(18)
Ce	0.4874(1)	1/4	0.3147(2)	Y	0.5089(4)	1/4	0.2537(4)
Cu	0.2581(4)	3/4	0.2109(4)	Cu	0.2421(7)	1/4	0.7213(3)
Se1	0.2216(2)	1/4	0.3077(3)	Se1	0.2581(4)	1/4	0.3297(2)
Se2	0.3864(3)	1/4	0.5590(3)	Se2	0.4240(4)	1/4	0.6075(4)
Se3	0.4519(3)	3/4	0.1349(3)	Se3	0.0545(4)	1/4	0.6119(4)
EuSmCuSe₃				EuTmCuSe₃			
Eu	0.27628(13)	1/4	0.00032(9)	Eu	0	0.7512(1)	0.25
Sm	0.51584(12)	1/4	0.25937(10)	Tm	0	0	0
Cu	0.2370(3)	1/4	0.7221(2)	Cu	0	0.4709(2)	0.25
Se1	0.2609(2)	1/4	0.33001(14)	Se1	0	0.3601(1)	0.0628(1)
Se2	0.4091(2)	1/4	0.60224(16)	Se2	0	0.0787(1)	0.25
Se3	0.05134(18)	1/4	0.61368(15)				
EuGdCuSe₃				EuYbCuSe₃			
Eu	0.27194(16)	1/4	0.00035(10)	Eu	0	0.7512(1)	1/4
Gd	0.51465(16)	1/4	0.25684(14)	Yb	0	0	0
Cu	0.2381(4)	1/4	0.7222(2)	Cu	0	0.4706(2)	1/4
Se1	0.2605(2)	1/4	0.32977(15)	Se1	0	0.3603(1)	0.0620(1)
Se2	0.4146(2)	1/4	0.6038(2)	Se2	0	0.0781(2)	1/4
Se3	0.0520(2)	1/4	0.6139(2)				
EuTbCuSe₃				EuLuCuSe₃			
Eu	0.2679(2)	1/4	0.00090(13)	Eu	0	0.7513(1)	1/4
Tb	0.5125(2)	1/4	0.25561(18)	Lu	0	0	0
Cu	0.2389(5)	1/4	0.7226(3)	Cu	0	0.4706(2)	1/4
Se1	0.2598(3)	1/4	0.32966(19)	Se1	0	0.3605(1)	0.0618(1)
Se2	0.4189(3)	1/4	0.6057(3)	Se2	0	0.0780(2)	1/4
Se3	0.0532(2)	1/4	0.6124(2)				
EuDyCuSe₃							
Eu	0.2650(2)	1/4	0.00105(11)				
Dy	0.5113(2)	1/4	0.2545(2)				
Cu	0.2414(5)	1/4	0.7213(2)				
Se1	0.2576(3)	1/4	0.32942(17)				
Se2	0.4223(3)	1/4	0.6062(3)				
Se3	0.0544(3)	1/4	0.6121(2)				

Таблица 2 – Параметры анизотропного смещения поликристаллических образцов

EuRECuSe₃

Атом	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
1	2	3	4	5	6	7
EuLaCuSe ₃						
Eu	0.0104(18)	0.0085(16)	0.0092(16)	0.00000	0.0003(10)	0.00000
La	0.0149(16)	0.0123(18)	0.0118(16)	0.00000	-0.0034(11)	0.00000
Cu	0.019(4)	0.024(4)	0.024(4)	0.00000	0.003(3)	0.00000
Se1	0.018(3)	0.012(3)	0.013(2)	0.00000	0.0019(19)	0.00000
Se2	0.011(2)	0.014(3)	0.012(2)	0.00000	-0.0001(16)	0.00000
Se3	0.013(3)	0.011(3)	0.019(3)	0.00000	0.0025(15)	0.00000
EuSmCuSe ₃						
Eu	0.0241(17)	0.0127(18)	0.0155(16)	0.00000	0.0000(9)	0.00000
Sm	0.0119(16)	0.0101(17)	0.0143(16)	0.00000	0.0003(6)	0.00000
Cu	0.020(2)	0.029(3)	0.021(2)	0.00000	0.0022(17)	0.00000
Se1	0.010(2)	0.017(2)	0.0134(18)	0.00000	-0.0002(12)	0.00000
Se2	0.020(2)	0.013(2)	0.010(2)	0.00000	0.0013(11)	0.00000
Se3	0.013(2)	0.015(2)	0.012(2)	0.00000	0.0009(12)	0.00000
EuGdCuSe ₃						
Eu	0.0274(19)	0.0175(16)	0.0158(16)	0.00000	-0.0008(11)	0.00000
Gd	0.0119(16)	0.0129(16)	0.0175(15)	0.00000	0.0008(7)	0.00000
Cu	0.022(2)	0.022(3)	0.025(2)	0.00000	-0.001(2)	0.00000
Se1	0.017(2)	0.0174(18)	0.0096(19)	0.00000	-0.0021(16)	0.00000
Se2	0.016(2)	0.015(2)	0.017(2)	0.00000	0.0023(14)	0.00000
Se3	0.013(2)	0.018(2)	0.011(2)	0.00000	0.0007(15)	0.00000
EuTbCuSe ₃						
Eu	0.033(2)	0.0179(16)	0.0179(14)	0.00000	0.0029(15)	0.00000
Tb	0.0148(19)	0.0182(16)	0.0165(15)	0.00000	0.0003(10)	0.00000
Cu	0.021(3)	0.028(3)	0.022(3)	0.00000	-0.008(3)	0.00000
Se1	0.012(2)	0.0196(19)	0.0168(18)	0.00000	0.0035(19)	0.00000
Se2	0.018(2)	0.018(3)	0.019(3)	0.00000	-0.0010(19)	0.00000
Se3	0.012(2)	0.016(3)	0.017(3)	0.00000	-0.0035(18)	0.00000
EuDyCuSe ₃						
Eu	0.0346(18)	0.0148(13)	0.0209(12)	0.00000	0.0005(13)	0.00000
Dy	0.0121(14)	0.0117(12)	0.0172(12)	0.00000	0.0015(9)	0.00000
Cu	0.027(2)	0.021(2)	0.021(2)	0.00000	-0.003(3)	0.00000
Se1	0.0127(18)	0.0175(16)	0.0169(15)	0.00000	0.0016(19)	0.00000
Se2	0.018(2)	0.020(3)	0.020(3)	0.00000	0.0014(15)	0.00000
Se3	0.018(2)	0.012(3)	0.018(3)	0.00000	0.0001(17)	0.00000
EuHoCuSe ₃						
Eu	0.0379(14)	0.0118(11)	0.0187(9)	0.00000	0.000(2)	0.00000
Ho	0.0178(13)	0.0168(12)	0.0199(11)	0.00000	0.0008(9)	0.00000
Cu	0.019(2)	0.023(2)	0.025(2)	0.00000	-0.002(4)	0.00000
Se1	0.0148(15)	0.0154(15)	0.0171(13)	0.00000	0.003(3)	0.00000
Se2	0.020(2)	0.013(4)	0.021(3)	0.00000	0.000(2)	0.00000
Se3	0.016(2)	0.015(4)	0.012(3)	0.00000	-0.0032(19)	0.00000

1	2	3	4	5	6	7
EuYCuSe ₃						
Eu	0.032(2)	0.0153(16)	0.0261(15)	0.00000	-0.0015(19)	0.00000
Y	0.0144(19)	0.016(2)	0.0201(19)	0.00000	0.0000(13)	0.00000
Cu	0.027(3)	0.022(2)	0.028(3)	0.00000	-0.005(2)	0.00000
Se1	0.016(2)	0.0160(19)	0.021(2)	0.00000	-0.003(3)	0.00000
Se2	0.022(3)	0.015(3)	0.024(4)	0.00000	-0.0026(18)	0.00000
Se3	0.022(3)	0.016(3)	0.020(4)	0.00000	-0.001(2)	0.00000
EuTmCuSe ₃						
Eu	0.0150(12)	0.0169(12)	0.0324(15)	0.00000	0.00000	0.00000
Tm	0.0131(11)	0.0161(11)	0.0160(11)	0.00000	0.00000	0.0003(6)
Cu	0.026(2)	0.017(2)	0.0193(18)	0.00000	0.00000	0.00000
Se1	0.0153(13)	0.0138(11)	0.0168(12)	0.00000	0.00000	-0.0003(7)
Se2	0.0151(16)	0.0136(14)	0.0134(14)	0.00000	0.00000	0.00000
EuYbCuSe ₃						
Eu	0.0151(10)	0.0157(10)	0.0285(13)	0.00000	0.00000	0.00000
Yb	0.0138(9)	0.0157(9)	0.0146(8)	0.00000	0.00000	0.0001(6)
Cu	0.0210(18)	0.0206(18)	0.0212(17)	0.00000	0.00000	0.00000
Se1	0.0154(10)	0.0143(11)	0.0168(10)	0.00000	0.00000	-0.0004(7)
Se2	0.0147(14)	0.0155(13)	0.0127(11)	0.00000	0.00000	0.00000
EuLuCuSe ₃						
Eu	0.0126(10)	0.0172(9)	0.0264(10)	0.00000	0.00000	0.00000
Lu	0.0127(8)	0.0153(8)	0.0133(8)	0.00000	0.00000	0.0009(5)
Cu	0.018(2)	0.0207(18)	0.0192(16)	0.00000	0.00000	0.00000
Se1	0.0133(10)	0.0139(10)	0.0157(10)	0.00000	0.00000	0.0004(6)
Se2	0.0125(15)	0.0154(12)	0.0133(11)	0.00000	0.00000	0.00000

Таблица 3 – Длины связей поликристаллических образцов EuRECuSe₃

EuLaCuSe ₃					
La—Se1	3.115(4)	Eu—Se1 ⁱ	2×3.062(3)	Cu—Se1	2.492(6)
La—Se2 ⁱⁱⁱ	2×3.021(3)	Eu—Se1 ⁱⁱ	2×3.123(3)	Cu—Se2	2.469(6)
La—Se2 ^{iv}	3.193(5)	Eu—Se2 ⁱ	2×3.184(3)	Cu—Se3 ⁱⁱ	2×2.451(3)
La—Se3 ⁱⁱⁱ	2×3.063(3)	Eu—Se3	3.156(4)	<Cu—Se>	2.47(2)
La—Se3 ^v	3.169(4)	<Eu—Se>	3.13(2)		
<La—Se>	3.09(7)				
Операции симметрии: (i) -x+1/2, -y, z+1/2; (ii) -x, y-1/2, -z+1; (iii) -x+1/2, -y, z-1/2; (iv) x-1/2, -y+1/2, -z+1/2; (v) x+1/2, -y+1/2, -z+1/2; (vi) -x+1/2, -y+1, z+1/2; (vii) -x, y+1/2, -z+1; (viii) -x+1/2, -y+1, z-1/2.					
EuCeCuSe ₃					
Ce—Se1	3.081(3)	Eu—Se1 ⁱ	2×3.129(3)	Cu—Se1 ^{ix}	2×2.446(3)
Ce—Se2 ^{vi}	2×2.980(3)	Eu—Se3 ^{iv}	3.145(4)	Cu—Se2 ^{viii}	2.468(6)
Ce—Se1 ^v	3.083(3)	Eu—Se2 ⁱ	2×3.221(3)	Cu—Se3	2.422(6)
Ce—Se3 ⁱ	2×3.041(3)	Eu—Se3 ⁱⁱⁱ	2×3.116(3)	<Cu—Se>	2.45(3)

Ce—Se ^{2vii}	3.142(4)	<Eu—Se>	3.15(5)		
<Ce—Se>	3.05(6)				
Операции симметрии: i) $x, -1 + y, z$; ii) $1/2 - x, 1 - y, 1/2 + z$; iii) $1/2 - x, -y, 1/2 + z$; iv) $-1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - z$; v) $1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 - z$; vi) $1 - x, 1/2 + y, 1 - z$; vii) $1 - x, -1/2 + y, 1 - z$; viii) $1/2 - x, 1 - y, -1/2 + z$; ix) $x, 1 + y, z$.					
EuSmCuSe ₃					
Sm—Se ¹	2.902(3)	Eu—Se ¹ⁱ	2×3.097(2)	Cu—Se ^{1iv}	2×2.514(2)
Sm—Se ¹ⁱⁱ	2.896(3)	Eu—Se ²ⁱ	2×3.174(2)	Cu—Se ²	2.450(4)
Sm—Se ²ⁱⁱⁱ	2×2.884(2)	Eu—Se ³ⁱ	2×3.159(2)	Cu—Se ³	2.469(4)
Sm—Se ³ⁱ	2×2.925(2)	Eu—Se ³ⁱⁱ	3.331(2)	<Cu—Se>	2.49(3)
<Sm—Se>	2.90(2)	<Eu—Se>	3.17(8)		
EuGdCuSe ₃					
Gd—Se ¹	2.884(3)	Eu—Se ¹ⁱ	2×3.089(2)	Cu—Se ^{1iv}	2×2.505(2)
Gd—Se ¹ⁱⁱ	2.869(3)	Eu—Se ²ⁱ	2×3.175(2)	Cu—Se ²	2.463(4)
Gd—Se ²ⁱⁱⁱ	2×2.873(3)	Eu—Se ³ⁱ	2×3.169(2)	Cu—Se ³	2.461(4)
Gd—Se ³ⁱ	2×2.893(2)	Eu—Se ³ⁱⁱ	3.359(3)	<Cu—Se>	2.48(2)
<Gd—Se>	2.88(1)	<Eu—Se>	3.17(9)		
EuTbCuSe ₃					
Tb—Se ¹	2.857(4)	Eu—Se ¹ⁱ	2×3.085(2)	Cu—Se ^{1iv}	2×2.495(2)
Tb—Se ¹ⁱⁱ	2.860(4)	Eu—Se ²ⁱ	2×3.172(3)	Cu—Se ²	2.469(6)
Tb—Se ²ⁱⁱⁱ	2×2.854(3)	Eu—Se ³ⁱ	2×3.163(3)	Cu—Se ³	2.462(5)
Tb—Se ³ⁱ	2×2.887(3)	Eu—Se ³ⁱⁱ	3.384(3)	<Cu—Se>	2.48(2)
<Tb—Se>	2.87(2)	<Eu—Se>	3.17(10)		
EuDyCuSe ₃					
Dy—Se ¹	2.862(4)	Eu—Se ¹ⁱ	2×3.081(2)	Cu—Se ^{1iv}	2×2.500(2)
Dy—Se ¹ⁱⁱ	2.834(4)	Eu—Se ²ⁱ	2×3.171(3)	Cu—Se ²	2.455(6)
Dy—Se ²ⁱⁱⁱ	2×2.851(3)	Eu—Se ³ⁱ	2×3.163(3)	Cu—Se ³	2.458(5)
Dy—Se ³ⁱ	2×2.876(3)	Eu—Se ³ⁱⁱ	3.412(4)	<Eu—Se>	2.48(3)
<Dy—Se>	2.86(2)	<Eu—Se>	3.18(5)		
EuHoCuSe ₃					
Ho—Se ¹	2.839(6)	Eu—Se ¹ⁱ	2×3.076(2)	Cu—Se ^{1iv}	2×2.495(2)
Ho—Se ¹ⁱⁱ	2.831(6)	Eu—Se ²ⁱ	2×3.166(4)	Cu—Se ²	2.463(7)
Ho—Se ²ⁱⁱⁱ	2×2.845(5)	Eu—Se ³ⁱ	2×3.165(4)	Cu—Se ³	2.450(6)
Ho—Se ³ⁱ	2×2.872(5)	Eu—Se ³ⁱⁱ	3.507(5)	<Cu—Se>	2.48(2)
<Ho—Se>	2.85(2)	<Eu—Se>	3.19(6)		
EuYCuSe ₃					
Eu—Se ¹ⁱ	2×3.078(3)	Y—Se ¹	2.839(6)	Cu—Se ^{1iv}	2×2.504(3)
Eu—Se ²ⁱ	2×3.184(4)	Y—Se ¹ⁱⁱ	2.860(6)	Cu—Se ²	2.453(8)
Eu—Se ³ⁱ	2×3.172(4)	Y—Se ²ⁱⁱⁱ	2x2.850(5)	Cu—Se ³	2.465(8)
Eu—Se ³ⁱⁱ	3.424(5)	Y—Se ³ⁱ	2x2.868(5)	<Cu—Se>	2.48(3)
<Eu—Se>	3.18(5)	<Y—Se>	2.86(1)		
Операции симметрии в EuRECuSe ₃ (RE = Tb, Dy, Ho, Y): (i) $-x+1/2, -y, z-1/2$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1, y-1/2, -z+1$; (iv) $-x+1/2, -y, z+1/2$; (v) $-x+1/2, -y+1, z-1/2$; (vi) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (vii) $-x+1/2, -y+1, z+1/2$.					
EuTmCuSe ₃					
Eu—Se ¹ⁱⁱ	4×3.173(1)	Tm—Se ¹ⁱ	4×2.8372(9)	Cu—Se ¹	2×2.455(2)
Eu—Se ²ⁱⁱ	2×3.072(2)	Tm—Se ²	2×2.8162(7)	Cu—Se ²ⁱⁱ	2×2.489(2)

<Eu—Se> 3.14(5)		<Tm—Se> 2.83(1)		<Cu—Se> 2.47(2)	
EuYbCuSe ₃					
Eu—Se1 ⁱⁱ	4×3.172(1)	Yb—Se1 ⁱ	4×2.8289(9)	Cu—Se1	2×2.451(2)
Eu—Se2 ⁱⁱ	2×3.075(2)	Yb—Se2	2×2.8048(7)	Cu—Se2 ⁱⁱ	2×2.483(2)
<Eu—Se> 3.14(5)		<Yb—Se> 2.82(1)		<Cu—Se> 2.47(2)	
EuLuCuSe ₃					
Eu—Se1 ⁱⁱ	4×3.170(1)	Lu—Se1 ⁱ	4×2.825(1)	Cu—Se1	2×2.449(2)
Eu—Se2 ⁱⁱ	2×3.075(2)	Lu—Se2	2×2.8002(8)	Cu—Se2 ⁱⁱ	2×2.480(2)
<Eu—Se> 3.14(5)		<Lu—Se> 2.82(1)		<Cu—Se> 2.46(2)	

Операции симметрии в EuRECuSe₃ (RE = Tm, Yb, Lu): (i) -0.5+x, -0.5+y, z; (ii) -0.5+x, 0.5+y, z; (iii) 0.5+x, -0.5+y, z; (iv) -0.5+x, 0.5-y, -z; (v) -x, -y, -0.5+z; (vi) 0.5+x, 0.5+y, z; (vii) -0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (viii) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (ix) -x, y, 0.5-z.

Таблица 4 – Валентные углы поликристаллических образцов EuRECuSe₃

EuLaCuSe ₃			
Se1 ⁱ —Eu—Se1 ^{vi}	86.95(11)	Se1—La—Se3 ^v	148.64(13)
Se1 ⁱ —Eu—Se1 ⁱⁱ	89.31(3)	Se2 ⁱⁱⁱ —La—Se2 ^{viii}	88.45(11)
Se1 ⁱ —Eu—Se1 ^{vii}	156.39(8)	Se2 ⁱⁱⁱ —La—Se2 ^{iv}	73.38(10)
Se1 ⁱ —Eu—Se2 ⁱ	76.97(8)	Se2 ⁱⁱⁱ —La—Se3 ⁱⁱⁱ	88.88(7)
Se1 ⁱ —Eu—Se2 ^{vi}	133.25(11)	Se2 ⁱⁱⁱ —La—Se3 ^{viii}	160.06(12)
Se1 ⁱ —Eu—Se3	77.35(9)	Se2 ⁱⁱⁱ —La—Se3 ^v	80.65(9)
Se1 ⁱⁱ —Eu—Se1 ^{vii}	84.85(10)	Se2 ^{iv} —La—Se3 ⁱⁱⁱ	124.49(8)
Se1 ⁱⁱ —Eu—Se2 ⁱ	67.99(8)	Se2 ^{iv} —La—Se3 ^v	143.38(11)
Se1 ⁱⁱ —Eu—Se2 ^{vi}	121.21(11)	Se3 ⁱⁱⁱ —La—Se3 ^{viii}	86.92(11)
Se1 ⁱⁱ —Eu—Se3	79.08(9)	Se3 ⁱⁱⁱ —La—Se3 ^v	79.41(9)
Se2 ⁱ —Eu—Se2 ^{vi}	82.87(10)	Se1—Cu—Se2	103.2(2)
Se2 ⁱ —Eu—Se3	138.03(5)	Se1—Cu—Se3 ⁱⁱ	107.95(15)
Se1—La—Se2 ⁱⁱⁱ	120.13(9)	Se2—Cu—Se3 ⁱⁱ	109.05(15)
Se1—La—Se2 ^{iv}	67.98(10)	Se3 ⁱⁱ —Cu—Se3 ^{vii}	118.5(2)
Se1—La—Se3 ⁱⁱⁱ	77.96(9)		

Операции симметрии: (i) -x+1/2, -y, z+1/2; (ii) -x, y-1/2, -z+1; (iii) -x+1/2, -y, z-1/2; (iv) x-1/2, -y+1/2, -z+1/2; (v) x+1/2, -y+1/2, -z+1/2; (vi) -x+1/2, -y+1, z+1/2; (vii) -x, y+1/2, -z+1; (viii) -x+1/2, -y+1, z-1/2.

EuCeCuSe ₃			
Se1—Eu—Se1 ⁱ	85.0(1)	Se1—Ce—Se3	81.1(1)
Se1—Eu—Se2	68.1(1)	Se1 ^v —Ce—Se2	140.2(1)
Se1—Eu—Se2 ⁱ	120.9(1)	Se1 ^v —Ce—Se2 ^{vi}	78.9(1)
Se1—Eu—Se3 ⁱⁱ	89.4(1)	Se1 ^v —Ce—Se3	77.5(1)
Se1—Eu—Se3 ⁱⁱⁱ	155.0(1)	Se2—Ce—Se2 ^{vi}	73.3(1)
Se1—Eu—Se3 ^{iv}	75.4(1)	Se2—Ce—Se3	127.2(1)
Se2—Eu—Se2 ⁱ	82.0(1)	Se2 ^{vi} —Ce—Se2 ^{vii}	90.4(1)
Se2—Eu—Se3 ⁱⁱ	78.8(1)	Se2 ^{vi} —Ce—Se3	86.0(1)
Se2—Eu—Se3 ⁱⁱⁱ	134.1(1)	Se2 ^{vi} —Ce—Se3 ⁱ	156.4(1)
Se2—Eu—Se3 ^{iv}	137.4(1)	Se2 ^{vii} —Ce—Se3 ⁱ	86.0(1)

Se ²ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱⁱ	78.8(1)	Se ³ —Ce—Se ³ⁱ	88.1(1)
Se ³ⁱⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱⁱ	85.4(1)	Se ¹ —Cu—Se ^{1ix}	119.6(1)
Se ³ⁱⁱ —Eu—Se ^{3iv}	79.7(1)	Se ¹ —Cu—Se ^{2viii}	103.3(1)
Se ¹ —Ce—Se ^{1v}	150.1(2)	Se ¹ —Cu—Se ³	109.7(1)
Se ¹ —Ce—Se ²	69.7(1)	Se ^{2viii} —Cu—Se ³	110.7(1)
Se ¹ —Ce—Se ^{2vi}	120.3(1)		
Операции симметрии: i) $x, -1 + y, z$; ii) $1/2 - x, 1 - y, 1/2 + z$; iii) $1/2 - x, -y, 1/2 + z$; iv) $-1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - z$; v) $1/2 - x, 1/2 - y, 1/2 - z$; vi) $1 - x, 1/2 + y, 1 - z$; vii) $1 - x, -1/2 + y, 1 - z$; viii) $1/2 - x, 1 - y, -1/2 + z$; ix) $x, 1 + y, z$.			
EuSmCuSe ₃			
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{1v}	83.25(5)	Se ¹ —Sm—Se ²ⁱⁱⁱ	93.19(7)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ²ⁱ	78.74(5)	Se ¹ —Sm—Se ³ⁱ	89.06(6)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{2v}	131.74(7)	Se ¹ⁱⁱ —Sm—Se ²ⁱⁱⁱ	90.58(6)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ³ⁱ	89.83(4)	Se ¹ⁱⁱ —Sm—Se ³ⁱ	87.12(6)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{3v}	149.57(7)	Se ²ⁱⁱⁱ —Sm—Se ^{2vi}	91.01(7)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	77.15(6)	Se ²ⁱⁱⁱ —Sm—Se ³ⁱ	89.77(4)
Se ²ⁱ —Eu—Se ^{2v}	80.79(7)	Se ²ⁱⁱⁱ —Sm—Se ^{3v}	177.58(8)
Se ²ⁱ —Eu—Se ³ⁱ	74.97(5)	Se ³ⁱ —Sm—Se ^{3v}	89.36(7)
Se ²ⁱ —Eu—Se ^{3v}	125.79(6)	Se ^{1iv} —Cu—Se ^{1vii}	109.82(12)
Se ²ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	139.09(4)	Se ^{1iv} —Cu—Se ²	111.68(11)
Se ³ⁱ —Eu—Se ^{3v}	81.27(6)	Se ^{1iv} —Cu—Se ³	110.18(11)
Se ³ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	72.42(6)	Se ² —Cu—Se ³	103.13(12)
Se ¹ —Sm—Se ¹ⁱⁱ	174.62(6)		
EuGdCuSe ₃			
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{1v}	83.09(6)	Se ¹ —Gd—Se ²ⁱⁱⁱ	91.56 (8)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ²ⁱ	79.92(6)	Se ¹ —Gd—Se ³ⁱ	89.60 (7)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{2v}	132.89(9)	Se ¹ⁱⁱ —Gd—Se ²ⁱⁱⁱ	91.28 (7)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ³ⁱ	89.60(5)	Se ¹ⁱⁱ —Gd—Se ³ⁱ	87.54 (7)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{3v}	148.25(8)	Se ²ⁱⁱⁱ —Gd—Se ^{2vi}	90.95 (11)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	76.26(6)	Se ²ⁱⁱⁱ —Gd—Se ³ⁱ	89.45 (6)
Se ²ⁱ —Eu—Se ^{2v}	80.35(8)	Se ²ⁱⁱⁱ —Gd—Se ^{3v}	178.77 (10)
Se ²ⁱ —Eu—Se ³ⁱ	75.24(6)	Se ³ⁱ —Gd—Se ^{3v}	90.13 (9)
Se ²ⁱ —Eu—Se ^{3v}	125.41(8)	Se ^{1iv} —Cu—Se ^{1vii}	109.73 (13)
Se ²ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	139.21(4)	Se ^{1iv} —Cu—Se ²	111.49 (12)
Se ³ⁱ —Eu—Se ^{3v}	80.54(7)	Se ^{1iv} —Cu—Se ³	110.14 (12)
Se ³ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	71.99(7)	Se ² —Cu—Se ³	103.73 (14)
Se ¹ —Gd—Se ¹ⁱⁱ	175.95 (8)		
EuTbCuSe ₃			
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{1v}	82.91(7)	Se ¹ —Tb—Se ²ⁱⁱⁱ	90.75(9)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ²ⁱ	81.00(8)	Se ¹ —Tb—Se ³ⁱ	90.26(9)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{2v}	134.10(11)	Se ¹ⁱⁱ —Tb—Se ²ⁱⁱⁱ	91.50(9)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ³ⁱ	88.89(7)	Se ¹ⁱⁱ —Tb—Se ³ⁱ	87.46(9)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{3v}	146.67(11)	Se ²ⁱⁱⁱ —Tb—Se ^{2vi}	91.36(12)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	75.62(8)	Se ²ⁱⁱⁱ —Tb—Se ³ⁱ	89.29(7)
Se ²ⁱ —Eu—Se ^{2v}	80.14(9)	Se ²ⁱⁱⁱ —Tb—Se ^{3v}	178.79(12)
Se ²ⁱ —Eu—Se ³ⁱ	75.52(7)	Se ³ⁱ —Tb—Se ^{3v}	90.05(11)
Se ²ⁱ —Eu—Se ^{3v}	125.54(10)	Se ^{1iv} —Cu—Se ^{1vii}	109.88(16)

Se ²ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	139.15(5)	Se ^{1iv} —Cu—Se ²	111.11(16)
Se ³ⁱ —Eu—Se ^{3v}	80.44(8)	Se ^{1iv} —Cu—Se ³	110.42(16)
Se ³ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	71.06(9)	Se ² —Cu—Se ³	103.78(17)
Se ¹ —Tb—Se ¹ⁱⁱ	176.78(11)		
EuDyCuSe ₃			
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{1v}	82.83(7)	Se ¹ —Dy—Se ²ⁱⁱⁱ	90.05(10)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ²ⁱ	81.81(8)	Se ¹ —Dy—Se ³ⁱ	90.36(9)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{2v}	135.08(11)	Se ¹ⁱⁱ —Dy—Se ²ⁱⁱⁱ	91.93(9)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ³ⁱ	88.35(7)	Se ¹ⁱⁱ —Dy—Se ³ⁱ	87.64(9)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{3v}	145.47(11)	Se ²ⁱⁱⁱ —Dy—Se ^{2vi}	91.29(13)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	74.83(8)	Se ²ⁱⁱⁱ —Dy—Se ³ⁱ	89.22(7)
Se ²ⁱ —Eu—Se ^{2v}	80.01(9)	Se ²ⁱⁱⁱ —Dy—Se ^{3v}	179.34(12)
Se ²ⁱ —Eu—Se ³ⁱ	75.70(7)	Se ³ⁱ —Dy—Se ^{3v}	90.26(12)
Se ²ⁱ —Eu—Se ^{3v}	125.58(10)	Se ^{1iv} —Cu—Se ^{1vii}	109.23(14)
Se ²ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	139.15(5)	Se ^{1iv} —Cu—Se ²	111.12(16)
Se ³ⁱ —Eu—Se ^{3v}	80.26(9)	Se ^{1iv} —Cu—Se ³	110.36(16)
Se ³ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	70.64(9)	Se ² —Cu—Se ³	104.59(16)
Se ¹ —Dy—Se ¹ⁱⁱ	177.17(12)		
EuHoCuSe ₃			
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{1v}	82.87(6)	Se ¹ —Ho—Se ²ⁱⁱⁱ	89.02(14)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ²ⁱ	83.55(11)	Se ¹ —Ho—Se ³ⁱ	90.87(12)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{2v}	137.60(16)	Se ¹ⁱⁱ —Ho—Se ²ⁱⁱⁱ	91.88(13)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ³ⁱ	86.88(10)	Se ¹ⁱⁱ —Ho—Se ³ⁱ	88.21(13)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{3v}	142.84(16)	Se ²ⁱⁱⁱ —Ho—Se ^{2vi}	91.4(2)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	73.84(11)	Se ²ⁱⁱⁱ —Ho—Se ³ⁱ	89.18(10)
Se ²ⁱ —Eu—Se ^{2v}	80.02(12)	Se ²ⁱⁱⁱ —Ho—Se ^{3v}	179.44(16)
Se ²ⁱ —Eu—Se ³ⁱ	75.79(9)	Se ³ⁱ —Ho—Se ^{3v}	90.27(19)
Se ²ⁱ —Eu—Se ^{3v}	125.57(13)	Se ^{1iv} —Cu—Se ^{1vii}	109.33(12)
Se ²ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	138.70(7)	Se ^{1iv} —Cu—Se ²	110.69(19)
Se ³ⁱ —Eu—Se ^{3v}	80.07(12)	Se ^{1iv} —Cu—Se ³	110.71(19)
Se ³ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	69.00(13)	Se ² —Cu—Se ³	104.64(18)
Se ¹ —Ho—Se ¹ⁱⁱ	178.7(2)		
EuYCuSe ₃			
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{1v}	83.01(10)	Se ¹ —Y—Se ²ⁱⁱⁱ	89.90(15)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ²ⁱ	82.14(11)	Se ¹ —Y—Se ³ⁱ	91.12(14)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{2v}	135.43(15)	Se ¹ⁱⁱ —Y—Se ²ⁱⁱⁱ	91.48(15)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ³ⁱ	88.20(9)	Se ¹ⁱⁱ —Y—Se ³ⁱ	87.49(14)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ^{3v}	145.19(14)	Se ²ⁱⁱⁱ —Y—Se ^{2vi}	91.4(2)
Se ¹ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	74.85(11)	Se ²ⁱⁱⁱ —Y—Se ³ⁱ	88.94(10)
Se ²ⁱ —Eu—Se ^{2v}	79.69(12)	Se ²ⁱⁱⁱ —Y—Se ^{3v}	178.9(2)
Se ²ⁱ —Eu—Se ³ⁱ	75.78(10)	Se ³ⁱ —Y—Se ^{3v}	90.69(19)
Se ²ⁱ —Eu—Se ^{3v}	125.34(14)	Se ^{1iv} —Cu—Se ^{1vii}	109.1(2)
Se ²ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	139.20(6)	Se ^{1iv} —Cu—Se ²	111.2(2)
Se ³ⁱ —Eu—Se ^{3v}	80.05(11)	Se ^{1iv} —Cu—Se ³	110.1(2)
Se ³ⁱ —Eu—Se ³ⁱⁱ	70.35(12)	Se ² —Cu—Se ³	105.1(2)
Se ¹ —Y—Se ¹ⁱⁱ	178.0(2)		

Операции симметрии в EuRECuSe_3 ($RE = \text{Tb, Dy, Ho, Y}$): (i) - $x+1/2, -y, z-1/2$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1, y-1/2, -z+1$; (iv) $-x+1/2, -y, z+1/2$; (v) $-x+1/2, -y+1, z-1/2$; (vi) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (vii) $-x+1/2, -y+1, z+1/2$.

EuTmCuSe_3			
$\text{Se1}^{\text{i}}-\text{Tm}-\text{Se1}^{\text{iii}}$	91.28(4)	$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se2}^{\text{ii}}$	85.56(3)
$\text{Se1}^{\text{i}}-\text{Tm}-\text{Se1}^{\text{iv}}$	88.71(4)	$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se2}^{\text{vi}}$	140.10(3)
$\text{Se1}^{\text{i}}-\text{Tm}-\text{Se2}$	91.85(4)	$\text{Se2}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se2}^{\text{vi}}$	82.65(5)
$\text{Se1}^{\text{i}}-\text{Tm}-\text{Se2}^{\text{v}}$	88.15(4)	$\text{Se1}-\text{Cu}-\text{Se1}^{\text{ix}}$	105.67(11)
$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se1}^{\text{vi}}$	79.50(3)	$\text{Se1}-\text{Cu}-\text{Se2}^{\text{ii}}$	110.49(2)
$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se1}^{\text{vii}}$	76.14(4)	$\text{Se2}^{\text{ii}}-\text{Cu}-\text{Se2}^{\text{vi}}$	109.18(11)
$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se1}^{\text{viii}}$	125.32(5)		

EuYbCuSe_3			
$\text{Se1}^{\text{i}}-\text{Yb}-\text{Se1}^{\text{iii}}$	91.39(4)	$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se2}^{\text{ii}}$	85.75(3)
$\text{Se1}^{\text{i}}-\text{Yb}-\text{Se1}^{\text{iv}}$	88.61(4)	$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se2}^{\text{vi}}$	140.03(3)
$\text{Se1}^{\text{i}}-\text{Yb}-\text{Se2}$	91.96(4)	$\text{Se2}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se2}^{\text{vi}}$	82.36(6)
$\text{Se1}^{\text{i}}-\text{Yb}-\text{Se2}^{\text{v}}$	88.04(4)	$\text{Se1}-\text{Cu}-\text{Se1}^{\text{ix}}$	106.02(11)
$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se1}^{\text{vi}}$	79.33(3)	$\text{Se1}-\text{Cu}-\text{Se2}^{\text{ii}}$	110.38(2)
$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se1}^{\text{vii}}$	76.24(4)	$\text{Se2}^{\text{ii}}-\text{Cu}-\text{Se2}^{\text{vi}}$	109.25(12)
$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se1}^{\text{viii}}$	125.25(6)		

EuLuCuSe_3			
$\text{Se1}^{\text{i}}-\text{Lu}-\text{Se1}^{\text{iii}}$	91.40(4)	$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se2}^{\text{ii}}$	85.85(3)
$\text{Se1}^{\text{i}}-\text{Lu}-\text{Se1}^{\text{iv}}$	88.60(4)	$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se2}^{\text{vi}}$	140.02(3)
$\text{Se1}^{\text{i}}-\text{Lu}-\text{Se2}$	92.00(4)	$\text{Se2}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se2}^{\text{vi}}$	82.21(6)
$\text{Se1}^{\text{i}}-\text{Lu}-\text{Se2}^{\text{v}}$	88.00(4)	$\text{Se1}-\text{Cu}-\text{Se1}^{\text{ix}}$	106.10(12)
$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se1}^{\text{vi}}$	79.26(4)	$\text{Se1}-\text{Cu}-\text{Se2}^{\text{ii}}$	110.37(3)
$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se1}^{\text{vii}}$	76.25(5)	$\text{Se2}^{\text{ii}}-\text{Cu}-\text{Se2}^{\text{vi}}$	109.22(13)
$\text{Se1}^{\text{ii}}-\text{Eu}-\text{Se1}^{\text{viii}}$	125.17(7)		

Операции симметрии в EuRECuSe_3 ($RE = \text{Tm, Yb, Lu}$): (i) - $0.5+x, -0.5+y, z$; (ii) $-0.5+x, 0.5+y, z$; (iii) $0.5+x, -0.5+y, z$; (iv) - $0.5+x, 0.5-y, -z$; (v) $-x, -y, -0.5+z$; (vi) $0.5+x, 0.5+y, z$; (vii) $-0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$; (viii) $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$; (ix) $-x, y, 0.5-z$.

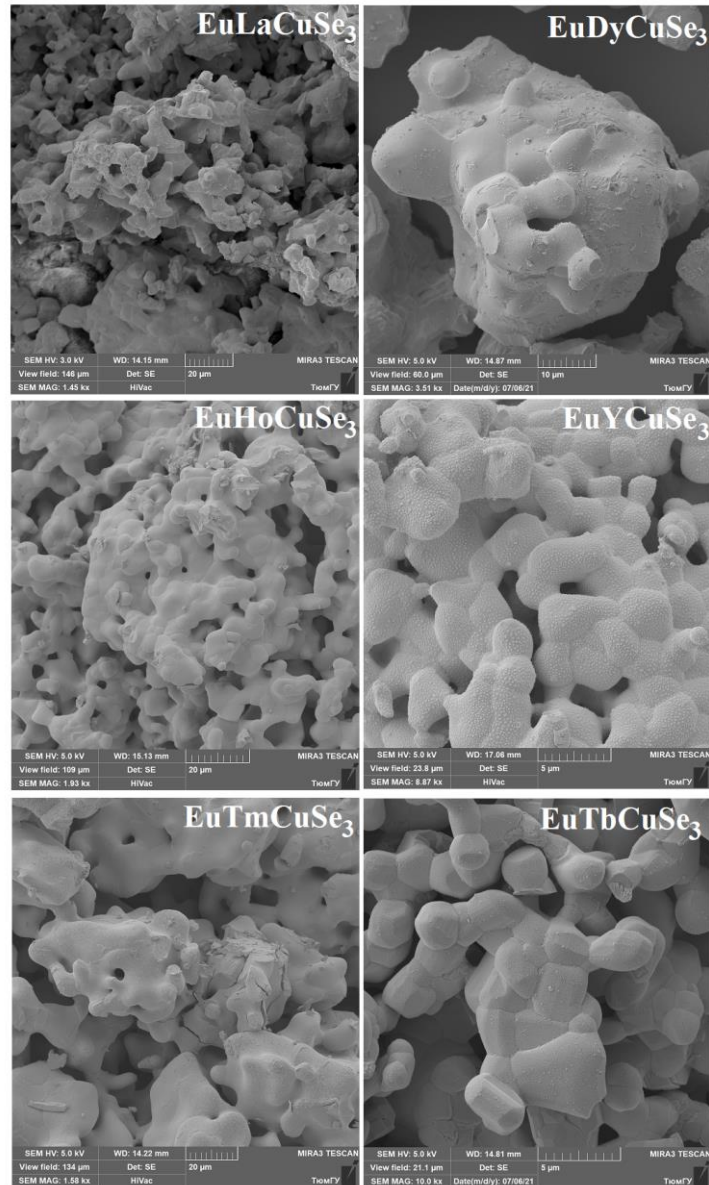
Рисунок 1 – SEM-фотографии образцов EuRECuSe_3

Таблица 5 – Теоретические и экспериментальные данные элементного анализа селенидов, полученные с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Соединение	Теор. значения, %				Эксп. значения, %				
	Eu	RE	Cu	Se	Eu	RE	Cu	Se	O
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EuLaCuSe_3	25.70	23.49	10.75	40.06	25.65	23.40	10.72	40.23	–
EuCeCuSe_3	25.65	23.65	10.72	39.98	24.89	24.39	10.39	40.33	–
EuSmCuSe_3	25.21	24.95	10.54	39.30	25.44	24.86	10.64	39.19	0.05

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EuGdCuSe ₃	24.93	25.79	10.42	38.86	24.63	26.30	10.30	38.69	0.08
EuTbCuSe ₃	24.86	26.00	10.40	38.75	24.55	26.65	10.25	38.45	0.10
EuDyCuSe ₃	24.71	26.43	10.33	38.52	23.99	27.62	10.05	38.15	0.19
EuHoCuSe ₃	24.62	26.72	10.29	38.37	24.05	27.79	10.07	37.96	0.16
EuYCuSe ₃	28.07	16.42	11.74	43.76	27.47	17.43	11.47	43.38	0.25
EuTmCuSe ₃	24.46	27.19	10.23	38.13	23.24	29.24	9.73	37.47	0.32
EuYbCuSe ₃	24.30	27.67	10.16	37.87	23.31	29.37	9.75	37.31	0.26
EuLuCuSe ₃	24.22	27.89	10.13	37.76	23.16	29.68	9.70	37.18	0.28

Таблица 6 – Координаты атомов и параметры изотропного или эквивалентного изотропного смещения (\AA^2) монокристаллов EuRECuSe_3 ($RE = \text{Pr, Nd, Sc}$)

Атом	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
EuPrCuSe₃				
Eu	0.28267(6)	0.2500	0.50033(5)	0.0198(2)
Pr	0.01680(6)	0.2500	0.26326(5)	0.0158(2)
Cu	0.23458(14)	0.2500	0.77831(12)	0.0236(4)
Se1	0.05002(11)	0.2500	0.88528(9)	0.0172(3)
Se2	0.40223(11)	0.2500	0.90096(9)	0.0181(3)
Se3	0.26041(11)	0.2500	0.17019(10)	0.0170(3)
EuNdCuSe₃				
Eu	0.28076(5)	0.2500	0.50011(4)	0.02024(18)
Nd	0.01677(5)	0.2500	0.26200(4)	0.01656(18)
Cu	0.23526(11)	0.2500	0.77802(10)	0.0238(3)
Se1	0.05035(9)	0.2500	0.88548(7)	0.0170(2)
Se2	0.40418(9)	0.2500	0.89983(7)	0.0180(2)
Se3	0.26101(8)	0.2500	0.17008(8)	0.0171(2)
EuScCuSe₃				
Eu	0.5000	0.25168(10)	0.2500	0.0224(5)
Sc	0.0000	0.0000	0.0000	0.0040(8)
Cu	0.0000	0.4698(2)	0.2500	0.0235(8)
Se1	0.0000	0.07679(19)	0.2500	0.0183(6)
Se2	0.0000	0.36316(13)	0.05612(19)	0.0191(6)

Таблица 7 – Длины связей для монокристаллических образцов EuRECuSe_3

EuPrCuSe₃					
Pr—Se1	2.936(1)	Eu—Se1 ⁱ	2×3.107(1)	Cu—Se1 ^{iv}	2×2.525(1)
Pr—Se1 ⁱⁱ	2.935(1)	Eu—Se2 ⁱ	2×3.181(1)	Cu—Se2	2.454(2)
Pr—Se2 ⁱⁱⁱ	2×2.907(1)	Eu—Se3 ⁱ	2×3.159(1)	Cu—Se3	2.470(2)
Pr—Se3 ⁱ	2×2.959(1)	Eu—Se3 ⁱⁱ	3.294(1)	<Cu—Se>	2.49(4)
<Pr—Se>	2.93(2)	<Eu—Se>	3.17(6)		

EuNdCuSe ₃					
Nd—Se ¹	2.9245(10)	Eu—Se ^{1ⁱ}	2×3.1038(9)	Cu—Se ^{1^{iv}}	2×2.5198(10)
Nd—Se ^{1ⁱⁱ}	2.9252(10)	Eu—Se ^{2ⁱ}	2×3.1787(8)	Cu—Se ²	2.450(4)
Nd—Se ^{2ⁱⁱⁱ}	2×2.8979(8)	Eu—Se ^{3ⁱ}	2×3.1596(8)	Cu—Se ³	2.469(4)
Nd—Se ^{3ⁱ}	2×2.9470(8)	Eu—Se ^{3ⁱⁱ}	3.331(2)	<Cu—Se>	2.49(4)
<Nd—Se>	2.92(2)	<Eu—Se>	3.17(8)		
Операции симметрии в EuRECuSe ₃ (RE = Pr, Nd): (i) -x+1/2, -y, z-1/2; (ii) x+1/2, -y+1/2, -z+1/2; (iii) -x+1, y-1/2, -z+1; (iv) -x+1/2, -y, z+1/2; (v) -x+1/2, -y+1, z-1/2; (vi) -x+1, y+1/2, -z+1; (vii) -x+1/2, -y+1, z+1/2.					
EuScCuSe ₃					
Eu—Se ^{1ⁱⁱ}	4×3.171(2)	Sc—Se ^{1ⁱ}	4×2.758(1)	Cu—Se ¹	2×2.428(3)
Eu—Se ^{2ⁱⁱ}	2×3.061(2)	Sc—Se ²	2×2.740(1)	Cu—Se ^{2ⁱⁱ}	2×2.449(2)
<Eu—Se>	3.13(6)	<Sc—Se>	2.752(9)	<Cu—Se>	2.44(1)
Операции симметрии: (i) -0.5+x, -0.5+y, z; (ii) -0.5+x, 0.5+y, z; (iii) 0.5+x, -0.5+y, z; (iv) -0.5+x, 0.5-y, -z; (v) -x, -y, -0.5+z; (vi) 0.5+x, 0.5+y, z; (vii) -0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (viii) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (ix) -x, y, 0.5-z.					

Таблица 8 – Валентные углы монокристалльных образцов EuRECuSe₃

EuPrCuSe ₃			
Se ^{1ⁱ} —Eu—Se ^{1^v}	83.55(4)	Se ¹ —Pr—Se ^{2ⁱⁱⁱ}	95.64(3)
Se ^{1ⁱ} —Eu—Se ^{2ⁱ}	78.19(3)	Se ¹ —Pr—Se ^{3ⁱ}	88.17(3)
Se ^{1ⁱ} —Eu—Se ^{2^v}	129.96(4)	Se ^{1ⁱⁱ} —Pr—Se ^{2ⁱⁱⁱ}	89.57(3)
Se ^{1ⁱ} —Eu—Se ^{3ⁱ}	90.35(3)	Se ^{1ⁱⁱ} —Pr—Se ^{3ⁱ}	86.52(3)
Se ^{1ⁱ} —Eu—Se ^{3^v}	151.54(4)	Se ^{2ⁱⁱⁱ} —Pr—Se ^{2^{vi}}	90.82(4)
Se ^{1ⁱ} —Eu—Se ^{3ⁱⁱ}	77.01(3)	Se ^{2ⁱⁱⁱ} —Pr—Se ^{3ⁱ}	90.06(3)
Se ^{2ⁱ} —Eu—Se ^{2^v}	81.19(3)	Se ^{2ⁱⁱⁱ} —Pr—Se ^{3^v}	175.99(4)
Se ^{2ⁱ} —Eu—Se ^{3ⁱ}	74.78(3)	Se ^{3ⁱ} —Pr—Se ^{3^v}	88.79(4)
Se ^{2ⁱ} —Eu—Se ^{3^v}	126.17(4)	Se ^{1^{iv}} —Cu—Se ^{1^{vii}}	110.15(8)
Se ^{2ⁱ} —Eu—Se ^{3ⁱⁱ}	139.08(2)	Se ^{1^{iv}} —Cu—Se ²	111.43(5)
Se ^{3ⁱ} —Eu—Se ^{3^v}	81.87(3)	Se ^{1^{iv}} —Cu—Se ³	110.40(5)
Se ^{3ⁱ} —Eu—Se ^{3ⁱⁱ}	73.35(3)	Se ² —Cu—Se ³	102.82(7)
Se ¹ —Pr—Se ^{1ⁱⁱ}	172.56(3)		
EuNdCuSe ₃			
Se ^{1ⁱ} —Eu—Se ^{1^v}	83.44(3)	Se ¹ —Nd—Se ^{2ⁱⁱⁱ}	94.85(3)
Se ^{1ⁱ} —Eu—Se ^{2ⁱ}	77.94(2)	Se ¹ —Nd—Se ^{3ⁱ}	88.41(3)
Se ^{1ⁱ} —Eu—Se ^{2^v}	126.00(3)	Se ^{1ⁱⁱ} —Nd—Se ^{2ⁱⁱⁱ}	89.88(3)
Se ^{1ⁱ} —Eu—Se ^{3ⁱ}	90.28(2)	Se ^{1ⁱⁱ} —Nd—Se ^{3ⁱ}	86.78(3)
Se ^{1ⁱ} —Eu—Se ^{3^v}	151.04(3)	Se ^{2ⁱⁱⁱ} —Nd—Se ^{2^{vi}}	89.95(2)
Se ^{1ⁱ} —Eu—Se ^{3ⁱⁱ}	77.51(2)	Se ^{2ⁱⁱⁱ} —Nd—Se ^{3ⁱ}	90.92(3)
Se ^{2ⁱ} —Eu—Se ^{2^v}	81.64(3)	Se ^{2ⁱⁱⁱ} —Nd—Se ^{3^v}	176.55(3)
Se ^{2ⁱ} —Eu—Se ^{3ⁱ}	74.82(2)	Se ^{3ⁱ} —Nd—Se ^{3^v}	89.00(3)
Se ^{2ⁱ} —Eu—Se ^{3^v}	126.00(3)	Se ^{1^{iv}} —Cu—Se ^{1^{vii}}	110.11(6)
Se ^{2ⁱ} —Eu—Se ^{3ⁱⁱ}	139.09(1)	Se ^{1^{iv}} —Cu—Se ²	111.58(4)
Se ^{3ⁱ} —Eu—Se ^{3^v}	81.05(2)	Se ^{1^{iv}} —Cu—Se ³	110.24(4)
Se ^{3ⁱ} —Eu—Se ^{3ⁱⁱ}	73.10(2)	Se ² —Cu—Se ³	102.88(6)

Se1—Nd—Se1 ⁱⁱ 173.25(2)			
Операции симметрии в EuRECuSe ₃ (RE = Pr, Nd): (i) -x+1/2, -y, z-1/2; (ii) x+1/2, -y+1/2, -z+1/2; (iii) -x+1, y-1/2, -z+1; (iv) -x+1/2, -y, z+1/2; (v) -x+1/2, -y+1, z-1/2; (vi) -x+1, y+1/2, -z+1; (vii) -x+1/2, -y+1, z+1/2.			
EuScCuSe ₃			
Se1 ⁱ —Sc—Se1 ⁱⁱⁱ	92.64(5)	Se1 ⁱⁱ —Eu—Se2 ⁱⁱ	86.81(4)
Se1 ⁱ —Sc—Se1 ^{iv}	87.36(5)	Se1 ⁱⁱ —Eu—Se2 ^{vi}	139.79(4)
Se1 ⁱ —Sc—Se2	93.04(5)	Se2 ⁱⁱ —Eu—Se2 ^{vi}	81.31(7)
Se1 ⁱ —Sc—Se2 ^v	86.96(5)	Se1—Cu—Se1 ^{ix}	108.67(15)
Se1 ⁱⁱ —Eu—Se1 ^{vi}	77.92(5)	Se1—Cu—Se2 ⁱⁱ	109.78(3)
Se1 ⁱⁱ —Eu—Se1 ^{vii}	76.91(6)	Se2 ⁱⁱ —Cu—Se2 ^{vi}	109.06(16)
Se1 ⁱⁱ —Eu—Se1 ^{viii}	124.36(7)		
Операции симметрии: (i) -0.5+x, -0.5+y, z; (ii) -0.5+x, 0.5+y, z; (iii) 0.5+x, -0.5+y, z; (iv) -0.5+x, 0.5-y, -z; (v) -x, -y, -0.5+z; (vi) 0.5+x, 0.5+y, z; (vii) -0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (viii) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (ix) -x, y, 0.5-z.			

Таблица 9 – Рассчитанные волновые числа ($\nu_{\text{расч}}$, см⁻¹) для ИК-спектровEuRECuSe₃ (RE = Pr–Gd), пр.гр. *Pnma*, СТ Eu₂CuS₃

Pr		Nd		Sm		Gd	
1		2		3		4	
B _{3u}	52.9	B _{3u}	52.3	B _{3u}	50.8	B _{3u}	49.9
B _{1u}	62.1	B _{1u}	61.6	B _{1u}	60.9	B _{1u}	60.2
B _{3u}	75.3	B _{3u}	75.5	B _{3u}	76.1	B _{3u}	76.2
B _{1u}	83.3	B _{1u}	83.8	B _{1u}	84.3	B _{2u}	82.5
B _{2u}	87.3	B _{2u}	84.6	B _{2u}	86.5	B _{1u}	84.6
B _{3u}	93.3	B _{3u}	93.4	B _{3u}	93.4	B _{3u}	92.7
B _{2u}	96.3	B _{2u}	93.9	B _{3u}	95.5	B _{3u}	95.3
B _{3u}	96.5	B _{3u}	96.4	B _{1u}	99.8	B _{2u}	95.7
B _{1u}	99.4	B _{1u}	99.4	B _{2u}	101.2	B _{1u}	100.2
B _{3u}	104.5	B _{3u}	104.3	B _{3u}	104.8	B _{3u}	105.1
B _{1u}	110.8	B _{1u}	111.3	B _{1u}	111.2	B _{1u}	110.9
B _{1u}	135.3	B _{1u}	135.4	B _{1u}	133.1	B _{1u}	131.9
B _{2u}	141.2	B _{2u}	141.3	B _{2u}	147.0	B _{2u}	141.6
B _{1u}	155.1	B _{1u}	155.5	B _{3u}	156.0	B _{3u}	155.5
B _{2u}	157.6	B _{2u}	156.1	B _{1u}	156.0	B _{1u}	156.3
B _{3u}	157.7	B _{3u}	157.5	B _{2u}	159.6	B _{2u}	158.2
B _{1u}	169.3	B _{2u}	169.4	B _{1u}	171.6	B _{1u}	172.9
B _{2u}	174.2	B _{1u}	170.0	B _{1u}	178.2	B _{1u}	179.3
B _{1u}	176.2	B _{1u}	176.8	B _{3u}	179.7	B _{3u}	180.4
B _{3u}	177.2	B _{3u}	178.5	B _{3u}	180.5	B _{3u}	181.4
B _{3u}	177.9	B _{3u}	178.8	B _{3u}	185.0	B _{2u}	183.0
B _{3u}	184.8	B _{3u}	185.0	B _{2u}	186.0	B _{3u}	186.3
B _{3u}	191.9	B _{3u}	192.7	B _{1u}	193.3	B _{1u}	193.3

Продолжение таблицы 9

1		2		3		4	
B_{1u}	196.8	B_{1u}	197.9	B_{1u}	198.7	B_{1u}	198.7
B_{3u}	200.6	B_{3u}	200.5	B_{3u}	199.9	B_{3u}	199.3
B_{1u}	211.3	B_{1u}	210.5	B_{1u}	207.3	B_{1u}	206.7

Таблица 10 – Рассчитанные волновые числа ($\nu_{расч}$, $см^{-1}$) для ИК-спектров $EuRECuSe_3$ ($RE = Dy, Ho, Y$), пр.гр. $Pnma$, СТ Eu_2CuS_3

	Dy		Ho		Y
B_{3u}	48.8	B_{3u}	48.9	B_{3u}	52.2
B_{1u}	59.2	B_{1u}	59.1	B_{1u}	58.0
B_{3u}	75.7	B_{3u}	75.6	B_{3u}	74.6
B_{2u}	82.7	B_{2u}	84.5	B_{1u}	83.9
B_{1u}	85.0	B_{1u}	85.0	B_{2u}	90.6
B_{3u}	91.9	B_{3u}	91.5	B_{2u}	98.7
B_{3u}	95.0	B_{3u}	95.5	B_{3u}	99.3
B_{2u}	98.4	B_{1u}	101.1	B_{1u}	101.0
B_{1u}	100.5	B_{2u}	102.9	B_{3u}	101.7
B_{3u}	105.7	B_{3u}	105.9	B_{3u}	108.3
B_{1u}	110.1	B_{1u}	109.9	B_{1u}	117.6
B_{1u}	130.2	B_{1u}	129.7	B_{2u}	143.7
B_{2u}	146.0	B_{2u}	143.7	B_{1u}	153.3
B_{3u}	154.6	B_{2u}	151.6	B_{1u}	158.0
B_{1u}	156.2	B_{3u}	154.1	B_{3u}	169.8
B_{2u}	158.1	B_{1u}	155.9	B_{2u}	170.1
B_{1u}	174.0	B_{1u}	174.3	B_{1u}	175.0
B_{3u}	180.0	B_{3u}	179.4	B_{1u}	181.1
B_{1u}	180.1	B_{1u}	180.5	B_{3u}	182.3
B_{3u}	182.0	B_{3u}	182.3	B_{3u}	187.2
B_{3u}	187.3	B_{3u}	187.6	B_{1u}	192.9
B_{2u}	190.9	B_{1u}	192.3	B_{3u}	193.7
B_{1u}	192.8	B_{2u}	195.1	B_{2u}	195.0
B_{3u}	196.2	B_{3u}	196.6	B_{3u}	198.2
B_{1u}	197.2	B_{1u}	196.8	B_{3u}	211.7
B_{3u}	198.1	B_{3u}	197.8	B_{1u}	218.3
B_{1u}	206.2	B_{1u}	206.3	B_{1u}	228.7

Таблица 11 – Рассчитанные волновые числа ($\nu_{расч}$, $см^{-1}$) для ИК-спектров $EuRECuSe_3$ ($RE = Er - Lu, Sc$), пр.гр. $Cmcm$, СТ $KZrCuS_3$

Er	Tm	Yb	Lu	Sc
1	2	3	4	5

Продолжение таблицы 11

1		2		3		4		5	
B _{1u}	45.8	B _{1u}	46.3	B _{1u}	46.3	B _{1u}	46.5	B _{1u}	42.3
B _{2u}	82.0	B _{2u}	81.3	B _{2u}	80.3	B _{2u}	79.8	B _{2u}	55.4
B _{1u}	91.3	B _{1u}	90.7	B _{1u}	89.7	B _{1u}	89.0	B _{1u}	74.3
B _{1u}	93.9	B _{1u}	94.2	B _{1u}	94.2	B _{1u}	94.6	B _{2u}	97.2
B _{2u}	100.4	B _{2u}	99.8	B _{2u}	99.5	B _{2u}	99.3	B _{3u}	104.6
B _{3u}	100.5	B _{3u}	100.5	B _{3u}	100.8	B _{3u}	100.4	B _{1u}	107.1
B _{3u}	109.5	B _{3u}	108.9	B _{3u}	108.0	B _{3u}	107.5	B _{3u}	119.5
B _{3u}	132.2	B _{3u}	131.1	B _{3u}	129.3	B _{3u}	126.9	B _{3u}	172.7
B _{2u}	148.1	B _{2u}	149.0	B _{2u}	147.8	B _{2u}	147.6	B _{3u}	184.9
B _{1u}	154.3	B _{1u}	153.7	B _{1u}	152.3	B _{1u}	151.6	B _{2u}	188.3
B _{3u}	175.0	B _{3u}	175.3	B _{3u}	175.8	B _{3u}	176.2	B _{1u}	194.8
B _{1u}	181.3	B _{1u}	180.6	B _{1u}	179.1	B _{1u}	178.5	B _{2u}	212.8
B _{3u}	191.6	B _{3u}	190.2	B _{3u}	188.4	B _{3u}	187.5	B _{1u}	216.2
B _{2u}	196.4	B _{1u}	197.0	B _{1u}	197.1	B _{1u}	197.6	B _{1u}	258.7
B _{1u}	196.5	B _{2u}	197.2	B _{2u}	198.7	B _{2u}	199.4	B _{3u}	274.6
B _{3u}	206.2	B _{3u}	206.0	B _{3u}	205.8	B _{3u}	206.1	B _{3u}	286.7

Таблица 12 – Рассчитанные волновые числа ($\nu_{\text{расч}}$, см^{-1}) для КР-спектровEuRECuSe₃ (RE= Pr–Gd), пр.гр. *Pnma*, СТ Eu₂CuS₃

Pr		Nd		Sm		Gd	
1	2	3	4	5	6	7	8
A _g	29.9	A _g	27.6	A _g	22.9	A _g	20.4
A _g	40.1	A _g	41.2	A _g	42.8	A _g	44.5
B _{1g}	52.3	B _{1g}	68.7	B _{1g}	50.6	B _{1g}	50.7
B _{2g}	60.0	B _{3g}	96.4	B _{2g}	61.1	B _{3g}	60.0
B _{3g}	60.9	B _{2g}	99.9	B _{3g}	62.0	B _{2g}	61.2
B _{1g}	65.8	B _{1g}	112.2	B _{3g}	68.3	B _{1g}	64.0
A _g	68.5	B _{3g}	159.0	B _{2g}	68.4	B _{3g}	66.3
B _{3g}	69.2	A _g	167.0	B _{1g}	68.9	B _{2g}	67.9
B _{2g}	70.8	B _{2g}	180.4	A _g	69.1	A _g	69.0
B _{2g}	79.1	B _{2g}	184.3	B _{2g}	77.6	B _{2g}	76.8
A _g	96.9	B _{3g}	195.0	A _g	96.4	A _g	96.0
B _{3g}	97.2	A _g	210.4	B _{2g}	96.8	B _{2g}	96.4
B _{2g}	97.9	B _{2g}	60.4	A _g	101.2	B _{3g}	96.6
A _g	99.1	B _{1g}	68.2	B _{3g}	102.1	B _{1g}	98.8
B _{1g}	101.6	A _g	88.4	B _{1g}	104.2	A _g	102.2
B _{2g}	106.9	B _{2g}	143.3	B _{2g}	108.2	B _{2g}	109.3
A _g	112.3	A _g	154.3	A _g	110.4	A _g	109.6
B _{1g}	144.7	B _{1g}	169.8	B _{2g}	144.0	B _{2g}	142.9
B _{2g}	145.2	B _{2g}	51.7	B _{1g}	150.8	B _{1g}	145.6
B _{3g}	147.1	B _{3g}	64.0	B _{3g}	152.3	B _{3g}	146.8
B _{2g}	157.8	B _{1g}	98.4	A _g	157.6	A _g	157.2
B _{3g}	158.5	B _{3g}	144.8	B _{2g}	158.7	B _{2g}	159.1
B _{1g}	159.1	B _{2g}	157.3	B _{3g}	161.1	B _{1g}	160.5
A _g	159.3	A _g	170.9	B _{1g}	161.6	B _{3g}	160.5

1		2		3		4	
A _g	165.8	A _g	0.0	A _g	169.1	A _g	170.8
B _{2g}	172.4	B _{3g}	61.6	B _{2g}	174.6	B _{2g}	176.0
B _{3g}	173.2	B _{1g}	83.8	A _g	181.7	B _{3g}	181.9
B _{1g}	175.5	B _{2g}	99.4	A _g	183.3	A _g	182.3
A _g	179.6	A _g	111.3	B _{3g}	185.0	A _g	183.7
A _g	184.3	A _g	135.4	B _{1g}	187.0	B _{1g}	183.9
B _{2g}	189.9	B _{2g}	155.5	B _{2g}	188.2	B _{2g}	187.4
B _{2g}	191.9	B _{2g}	170.0	B _{2g}	192.3	B _{2g}	192.4
B _{2g}	193.4	B _{2g}	176.8	A _g	196.1	A _g	197.1
A _g	194.3	A _g	192.8	B _{2g}	196.5	B _{2g}	197.6
A _g	210.0	A _g	197.9	A _g	210.2	A _g	210.5
B _{2g}	226.2	B _{2g}	210.5	B _{2g}	225.7	B _{2g}	226.3

Таблица 13 – Рассчитанные волновые числа ($\nu_{\text{расч}}$, см^{-1}) для КР-спектров EuRECuSe_3 ($RE = \text{Dy–Ho, Y}$), пр.гр. $Pnma$, СТ Eu_2CuS_3 .

Dy		Ho		Y	
1		2		3	
A _g	17.4	A _g	18.2	15.9	A _g
A _g	45.8	A _g	46.4	52.8	A _g
B _{1g}	50.6	B _{1g}	50.8	58.6	B _{1g}
B _{3g}	61.3	B _{2g}	61.4	62.6	B _{3g}
B _{2g}	61.3	B _{3g}	62.5	63.4	B _{2g}
B _{1g}	66.3	B _{2g}	67.6	65.6	B _{1g}
B _{3g}	66.6	B _{3g}	67.8	66.2	B _{2g}
B _{2g}	66.9	A _g	68.4	66.8	A _g
A _g	68.6	B _{1g}	69.0	78.1	B _{3g}
B _{2g}	76.9	B _{2g}	77.1	86.0	B _{2g}
A _g	96.4	B _{2g}	96.5	96.0	B _{2g}
B _{2g}	96.4	A _g	96.9	97.3	B _{3g}
B _{3g}	99.0	A _g	102.7	102.4	A _g
B _{1g}	100.4	B _{3g}	103.5	104.20	B _{1g}
A _g	102.7	B _{1g}	104.6	104.23	A _g
A _g	108.5	A _g	108.3	113.6	A _g
B _{2g}	109.4	B _{2g}	109.4	114.2	B _{2g}
B _{2g}	141.3	B _{2g}	140.9	148.0	B _{1g}
B _{1g}	150.3	B _{1g}	148.2	152.0	B _{3g}
B _{3g}	151.9	B _{3g}	151.0	156.5	B _{2g}
A _g	156.5	B _{3g}	152.4	162.1	B _{2g}
B _{2g}	158.9	B _{1g}	154.1	169.3	B _{3g}
B _{3g}	160.2	A _g	156.1	171.5	A _g
B _{1g}	160.5	B _{2g}	158.8	171.6	B _{1g}
A _g	172.0	A _g	172.6	172.0	A _g
B _{2g}	176.9	B _{2g}	177.2	179.6	B _{2g}
A _g	181.9	A _g	181.6	184.7	A _g

Продолжение таблицы 13

1		2		3	
A _g	184.4	A _g	184.7	189.0	B _{2g}
B _{2g}	186.4	B _{2g}	186.4	193.7	B _{3g}
B _{3g}	189.6	B _{2g}	192.5	194.9	A _g
B _{1g}	191.9	B _{3g}	194.0	195.8	B _{1g}
B _{2g}	192.7	B _{1g}	195.9	197.7	A _g
A _g	197.1	A _g	197.0	199.1	B _{2g}
B _{2g}	198.2	B _{2g}	198.7	213.4	B _{2g}
A _g	210.2	A _g	210.0	226.4	A _g
B _{2g}	225.6	B _{2g}	225.3	246.8	B _{2g}

Таблица 14 – Рассчитанные волновые числа ($\nu_{\text{расч}}$, см⁻¹) для КР-спектров
EuRECuSe₃ (RE = Er–Lu, Sc), пр.гр. Cmcm, СТ KZrCuS₃

Er		Tm		Yb		Lu		Sc	
B _{2g}	62.2	B _{2g}	63.4	B _{1g}	64.1	B _{1g}	63.9	B _{2g}	57.3
B _{1g}	64.2	B _{1g}	64.1	B _{2g}	64.3	B _{2g}	65.5	B _{1g}	53.7
A _g	67.7	A _g	67.5	A _g	67.4	A _g	67.3	A _g	66.7
B _{2g}	96.1	B _{2g}	95.6	B _{2g}	95.1	B _{2g}	94.6	B _{2g}	74.0
B _{1g}	101.0	B _{1g}	100.3	B _{1g}	100.0	B _{1g}	99.6	B _{1g}	83.8
A _g	105.5	A _g	105.1	A _g	105.0	A _g	104.9	A _g	103.3
B _{3g}	146.1	B _{3g}	146.7	B _{3g}	146.1	B _{3g}	145.6	B _{3g}	136.8
B _{1g}	150.0	B _{1g}	150.5	B _{1g}	149.9	B _{1g}	149.4	B _{1g}	140.7
B _{2g}	159.0	B _{2g}	158.7	B _{2g}	158.1	B _{2g}	157.7	B _{2g}	151.0
A _g	173.3	A _g	173.6	A _g	173.7	A _g	174.0	A _g	178.8
A _g	185.0	A _g	185.0	A _g	185.0	A _g	185.1	A _g	187.1
B _{2g}	193.3	B _{2g}	193.5	B _{2g}	193.3	B _{2g}	193.3	B _{2g}	194.3
B _{1g}	195.1	B _{1g}	195.8	A _g	196.2	A _g	196.3	A _g	205.9
A _g	196.3	A _g	196.2	B _{1g}	197.3	B _{1g}	198.0	B _{1g}	209.5
B _{2g}	198.9	B _{2g}	199.3	B _{2g}	199.4	B _{2g}	199.7	B _{2g}	212.1

Таблица 15 – Рассчитанные волновые числа ($\nu_{\text{расч}}$, см⁻¹) не активных мод в
EuRECuSe₃ (RE = La–Ho, Y), пр.гр. Pnma. Тип мод A_u

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Y
СТ Ba ₂ MnS ₃	СТ BaLaCuS ₃	СТ Eu ₂ CuS ₃							
39.5	40.0	60.9	60.4	61.1	60.1	60.7	60.4	60.6	65.9
85.2	86.2	69.3	68.2	70.5	66.4	68.0	68.2	69.9	73.6
97.4	97.2	91.2	88.4	95.6	91.4	92.7	93.4	97.8	92.3
125.8	126.8	143.9	143.3	148.8	142.8	144.9	147.7	146.9	148.3
154.6	155.3	155.7	154.3	158.7	157.6	150.6	157.1	149.5	167.1
207.2	206.8	174.4	169.8	185.6	182.4	187.7	190.2	194.4	194.3

Таблица 16 – Рассчитанные волновые числа ($\nu_{\text{расч}}$, см^{-1}) не активных мод в EuRECuSe_3 ($RE = \text{Er-Lu, Sc}$), пр.гр. $Pnma$. Тип мод A_u

Er	Tm	Yb	Lu	Sc
СТ. KZrCuS_3				
60.5	60.2	59.4	59.3	59.0
144.2	145.2	144.1	144.0	143.7

Таблица 17 – Рассчитанные волновые числа ($\nu_{\text{расч}}$, см^{-1}) и интенсивности мод ($I_{\text{расч}}$, $\text{км}\cdot\text{моль}^{-1}$) в EuLaCuSe_3 и EuTbCuSe_3 для ИК-спектров, пр.гр. $Pnma$

EuLaCuSe ₃ СТ Ba ₂ MnS ₃			EuCeCuSe ₃ СТ BaLaCuSe ₃			EuTbCuSe ₃ СТ Eu ₂ CuS ₃		
Тип	Частота	Инт.	Тип	Частота	Инт.	Тип	Частота	Инт.
B _{1u}	45.9	0	B _{3u}	61.4	0.1	B _{3u}	49.4	28.75
B _{2u}	59.9	4.03	B _{1u}	64.0	23.8	B _{1u}	59.7	1.47
B _{3u}	61.9	5.02	B _{2u}	69.4	1.6	B _{3u}	76.0	0.89
B _{3u}	79.8	5.91	B _{3u}	78.3	0.2	B _{2u}	83.3	9.68
B _{3u}	90.5	0.01	B _{1u}	89.1	15.8	B _{1u}	84.8	5.08
B _{1u}	90.6	215.62	B _{3u}	89.7	104.0	B _{3u}	92.5	70.56
B _{3u}	92.6	22.14	B _{2u}	91.5	73.7	B _{3u}	95.4	185.92
B _{2u}	97.3	48.26	B _{1u}	97.7	24.9	B _{2u}	97.6	35
B _{1u}	103.2	3.38	B _{3u}	101.3	5.6	B _{1u}	100.3	288.5
B _{1u}	108.3	16.26	B _{1u}	107.2	352.7	B _{3u}	105.4	2.48
B _{3u}	115.6	58.76	B _{3u}	114.1	189.5	B _{1u}	110.6	167.51
B _{1u}	125.6	136.94	B _{1u}	124.3	78.2	B _{1u}	131.8	6.15
B _{1u}	133.6	25.96	B _{2u}	132.3	28.0	B _{2u}	142.6	133.03
B _{3u}	135.5	947.69	B _{1u}	138.3	9.5	B _{2u}	152.0	1224.28
B _{2u}	139.1	198.42	B _{3u}	150.1	780.4	B _{3u}	155.4	980.84
B _{3u}	145.3	185.9	B _{2u}	151.3	1275.2	B _{1u}	156.3	0
B _{2u}	155.4	885.36	B _{1u}	157.1	663.4	B _{1u}	173.5	122.11
B _{1u}	159.6	500.57	B _{3u}	159.5	299.6	B _{1u}	179.5	36.56
B _{3u}	167.5	326.8	B _{3u}	162.0	33.4	B _{3u}	180.5	136.57
B _{1u}	167.6	17.32	B _{1u}	164.4	144.2	B _{3u}	181.8	12.84
B _{3u}	174.6	48.62	B _{3u}	176.3	170.2	B _{3u}	186.8	45.73
B _{1u}	181.5	685.56	B _{1u}	180.6	140.5	B _{2u}	188.4	150.83
B _{1u}	186.7	9.36	B _{3u}	196.2	33.0	B _{1u}	193.5	169.57
B _{3u}	197.8	57.61	B _{1u}	196.4	84.5	B _{3u}	195.9	34.1
B _{2u}	207.4	397.55	B _{3u}	203.4	0.5	B _{1u}	198.3	261.03
B _{1u}	208.2	87.86	B _{2u}	206.7	174.9	B _{3u}	198.9	25.82
B _{3u}	223.5	4.92	B _{1u}	210.5	0.0	B _{1u}	206.7	23.38

Таблица 18 – Рассчитанные волновые числа ($\nu_{\text{расч}}$, см^{-1}) и интенсивности мод ($I_{\text{расч}}$, $\text{км}\cdot\text{моль}^{-1}$) в EuTmCuSe_3 для ИК-спектров, пр.гр. $Stct$

Тип	Частота	Интенсивность
B _{1u}	46.3	19.47
B _{2u}	81.3	5.38
B _{1u}	90.7	4.1
B _{1u}	94.2	118.11
B _{2u}	99.8	20.79
B _{3u}	100.5	144.36
B _{3u}	108.9	80.6
B _{3u}	131.1	2.11
B _{2u}	149.0	632.71
B _{1u}	153.7	477.11
B _{3u}	175.3	62.24
B _{1u}	180.6	81.56
B _{3u}	190.2	207.14
B _{1u}	197.0	23.15
B _{2u}	197.2	64.19
B _{3u}	206.0	33.88

Таблица 19 – Рассчитанные волновые числа ($\nu_{\text{расч}}$, см^{-1}) и интенсивности мод ($I_{\text{расч}}$, а.е.) в EuLaCuSe_3 , EuCeCuSe_3 и EuTbCuSe_3 для КР-спектров, пр.гр. *Pnma*

EuLaCuSe_3 СТ Ba_2MnS_3			EuCeCuSe_3 СТ BaLaCuS_3			EuTbCuSe_3 СТ Eu_2CuS_3		
Тип	Частота	Инт.	Тип	Частота	Инт.	Тип	Частота	Инт.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
B _{1g}	41.2	315	B _{3g}	53.2	814	A _g	18.9	627
A _g	42.8	147	B _{1g}	54.8	294	A _g	45.3	54
A _g	63.9	264	B _{2g}	57.1	39	B _{1g}	51.2	10
B _{3g}	66.9	716	A _g	57.3	489	B _{2g}	61.3	2
B _{1g}	67.2	6	B _{1g}	64.7	6	B _{3g}	61.4	322
B _{2g}	69.1	210	A _g	65.0	650	B _{1g}	65.9	5
B _{2g}	75.7	231	B _{3g}	67.7	1000	B _{3g}	66.9	396
A _g	81.0	575	A _g	70.2	751	B _{2g}	67.4	887
B _{2g}	82.0	2	B _{2g}	84.4	544	A _g	68.8	917
B _{3g}	85.0	139	B _{1g}	85.3	390	B _{2g}	76.8	2
A _g	85.8	161	B _{3g}	89.1	26	A _g	96.3	13
B _{3g}	101.0	41	A _g	89.3	88	B _{2g}	96.6	341
B _{1g}	102.5	1000	B _{2g}	90.3	43	B _{3g}	98.3	178
B _{2g}	104.7	48	B _{2g}	100.2	69	B _{1g}	100.2	22
A _g	118.0	259	A _g	101.8	510	A _g	102.8	186
B _{2g}	122.9	19	B _{2g}	111.3	26	A _g	109.1	132
B _{3g}	126.1	9	A _g	114.5	159	B _{2g}	109.5	1
B _{2g}	127.7	76	B _{2g}	134.5	54	B _{2g}	142.7	3
A _g	127.8	860	A _g	139.2	303	B _{1g}	146.9	93
B _{1g}	140.1	8	B _{1g}	141.4	216	B _{3g}	148.8	7
B _{2g}	142.6	5	B _{3g}	144.3	38	B _{3g}	153.5	21
A _g	145.5	74	B _{2g}	152.5	0.14	B _{1g}	154.1	28
A _g	149.0	320	B _{1g}	153.0	549	A _g	157.2	16

Продолжение таблицы 20

1	2	3	4	5	6	7	8	9
B _{2g}	156.5	0	B _{3g}	153.9	236	B _{2g}	159.0	18
B _{1g}	161.1	75	B _{2g}	159.2	107	A _g	171.6	304
B _{3g}	161.1	653	A _g	159.4	137	B _{2g}	176.6	4
A _g	164.2	922	A _g	169.8	22	A _g	182.7	83
B _{2g}	169.5	68	B _{2g}	171.2	51	A _g	184.2	141
A _g	174.6	826	A _g	185.1	808	B _{3g}	187.2	1
B _{2g}	185.2	25	B _{2g}	192.9	144	B _{2g}	187.2	4
A _g	189.2	389	A _g	194.9	467	B _{1g}	189.3	0
B _{2g}	197.8	30	B _{2g}	198.1	159	B _{2g}	192.7	234
A _g	208.7	373	A _g	205.1	318	A _g	197.2	1000
B _{3g}	211.7	115	B _{3g}	205.6	31	B _{2g}	197.8	104
B _{1g}	212.0	66	B _{1g}	207.6	16	A _g	210.4	89
B _{2g}	226.1	30	B _{2g}	210.0	9	B _{2g}	226.4	2

Таблица 20 – Рассчитанные волновые числа ($\nu_{\text{расч}}$, см^{-1}) и интенсивности мод ($I_{\text{расч}}$, а.е.) в EuTmCuSe_3 для КР-спектра, пр.гр. *Стст*

Тип	Частота	Интенсивность
B _{2g}	63.4	736
B _{1g}	64.1	535
A _g	67.5	853
B _{2g}	95.6	313
B _{1g}	100.3	211
A _g	105.1	251
B _{3g}	146.7	93
B _{1g}	150.5	42
B _{2g}	158.7	9
A _g	173.6	174
A _g	185.0	124
B _{2g}	193.5	169
B _{1g}	195.8	0
A _g	196.2	1000
B _{2g}	199.3	159

Таблица 21 – Колебательно-активные моды в CeSe_2

Волновое число (см^{-1})	Тип	Частота
1	2	3
60.6	B _u	536.15
75.4	A _u	525.97
85.9	B _u	0
95.0	A _u	0
123.4	A _u	0
128.4	B _u	0
165.6	A _u	0

Продолжение таблицы 21

1	2	3
205.4	A _u	0
221.7	B _u	876.15
224.7	B _u	383.69
226.1	A _u	394.38
239.6	A _u	0
244.0	B _u	0.02
252.4	A _u	0
256.9	B _u	484.04

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koscielski, K.D. The structural chemistry of quaternary chalcogenides of the type $AMM'Q_3$ / K.D. Koscielski, J. Ibers // *Z Anorg Allg Chem.* - 2012. - V. 638(15). - P. 2585-2593.
2. Pal, K. Accelerated discovery of a large family of quaternary chalcogenides with very low lattice thermal conductivity / K. Pal, Y. Xia, J. He, Y. Luo, M.G. Kanatzidis, C. Wolverton // *NPJ Comput. Mater.* - 2021. - V. 82. - P. 1-13.
3. Shahid, O. Synthesis, crystal structure, DFT, and photovoltaic studies of $BaCeCuS_3$ / O. Shahid, S. Yadav, D. Maity, M. Deepa, M.K. Niranjana, J. Prakash // *New J. Chem.* - 2023. - V. 47. - P. 5378-5389.
4. Lemoine, P. Structure du sulfure d'euporium et de cuivre Eu_2CuS_3 / P. Lemoine, D. Carré, M. Guittard // *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* - 1986. - V. 42(4). - P. 390-391.
5. Gladisch, F.C. Eu_2CuSe_3 revisited by means of experimental and quantum-chemical techniques / F.C. Gladisch, S. Maier, S. Steinberg // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2021. - V. 2021(15). - P. 1510-1517.
6. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallogr. A.* - 1976. - V. 32(5). - P. 751-767.
7. Ruseikina, A. V. Unravelling the rare-earth (RE) element-induced magnetic and optical properties in the structures of quaternary selenides $SrRECuSe_3$ / A.V. Ruseikina, M.V. Grigoriev, L.A. Solovyov, M.S. Molokeev, A.A. Garmonov, D.A. Velikanov, D.A. Safin // *Inorg Chem Commun.* - 2023. - V. 156. - P. 111183.
8. Ruseikina, A.V. Crystal structures and properties of $SrLnCuS_3$ ($Ln = La, Pr$) / A.V. Ruseikina, L.A. Solovyov, O.V. Andreev // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2014. - V. 59. - P. 196-201.
9. Ruseikina, A.V. Crystal Structures of α - and β - $SrCeCuS_3$ / A.V. Ruseikina, L.A. Solov'ev, O.V. Andreev // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2016. - V. 61(4). - P. 482-487.

10. Ruseikina, A.V. A Challenge toward novel quaternary sulfides SrLnCuS_3 (Ln = La, Nd, Tm): unraveling synthetic pathways, structures and properties / A.V. Ruseikina, M.V. Grigoriev, L.A. Solov'ev, V.A. Chernyshev, A.S. Aleksandrovsky, S.N. Krylova, N. Shestakov, D.A. Velikanov, A.A. Garmonov, M.A. Eberle, T. Schleid, D.A. Safin // *Int. J. Mol. Sci.* - 2022. - V. 23. - P. 12438.
11. Eberle, M. A. Darstellung und Charakterisierung quaternärer Seltenerdmetall-Verbindungen in Kombination mit Kupfer und Schwefel: Ph.D. Thesis / Marcel André Eberle. - Stuttgart, 2016. - P. 227.
12. Sikerina, N.V. Crystal structures of SrLnCuS_3 (Ln = Gd, Lu) / N.V. Sikerina, O.V. Andreev // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2007. - V. 52(4). - P. 581-584.
13. Ruseikina, A.V. Crystal structure and properties of AHoCuS_3 (A = Sr or Eu) / A.V. Ruseikina, Zh.A. Demchuk // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2017. - V. 62. - P. 27-32.
14. Ruseikina, A.V. Refined crystal Structures of SrLnCuS_3 (Ln = Er, Yb) / A.V. Ruseikina, L.A. Solov'ev, E.O. Galenko, M.V. Grigoriev // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2018. - V. 63(9). - P. 1225-1231.
15. Ruseikina, A.V. Synthesis, structure, and properties of EuScCuS_3 and SrScCuS_3 / A.V. Ruseikina, M.S. Molokeevev, V.V. Chernyshev, A.S. Aleksandrovsky, A.S. Krylov, S.N. Krylova, D.A. Velikanov, M.V. Grigoriev, N.G. Maximov, N.P. Shestakov, A.A. Garmonov, A.V. Matigorov, A.S. Tarasov, M.V. Rautskii, N.A. Khritokhin, L.V. Melnikova, N.Yu. Tretyakov // *J Solid State Chem* - 2021. V. 296. - 121926
16. Ruseikina, A.V. Crystal structure of EuLaCuS_3 / A.V. Ruseikina, L.A. Solovyov, O.V. Andreev // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2012. - V. 57(4). - P. 574-578.
17. Ruseikina, A.V. Crystal structure of EuCeCuS_3 / A.V. Ruseikina // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2016. - V. 61(11). - P. 1403-1407.
18. Ruseikina, A.V. Crystal structures of α - And β - EuPrCuS_3 / A.V. Ruseikina, L.A. Solovyov, O.V. Andreev // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2013. - V. 58(10). - P. 1231-1236.

19. Ruseikina, A.V. Crystal structures of EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}$ and Sm) / A.V. Ruseikina, L.A. Solovyov, M.S. Molokeev, O.V. Andreev // Russ. J. Inorg. Chem. - 2012. - V. 57(1). - P. 79-83.
20. Wakeshima, M. Crystal structures and magnetic properties of novel rare-earth copper sulfides, EuRCuS_3 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd-Lu}$) / M. Wakeshima, F. Furuuchi, Y. Hinatsu // J. Phys. Condens. Matter. - 2004. - V. 16(30). - P. 5503-5518.
21. Ruseikina, A.V. Synthesis, structure, and properties of EuErCuS_3 / A.V. Ruseikina, L.A. Solovyov, V.V. Chernyshev, A.S. Aleksandrovsky, O.V. Andreev, S.N. Krylova, A.S. Krylov, D.A. Velikanov, M.S. Molokeev, N.G. Maximov, M.V. Grigoriev, A.A. Garmonov, A.V. Matigorov // J. Alloys Compd.. - 2019. - V. 805. - P. 779-778.
22. Christuk, A.E. New quaternary chalcogenides BaLnMQ_3 (Ln - rare earth; $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Structures and grinding-induced phase transition in BaLaCuQ_3 / A.E. Christuk, P. Wu, J.A. Ibers // J Solid State Chem. - 1994. - V. 110(2). - P. 330-336.
23. Azarapin, N.O. Synthesis, structural and spectroscopic properties of orthorhombic compounds BaLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}$) / N.O. Azarapin, A.S. Aleksandrovsky, V.V. Atuchin, T.A. Gavrilova, A.S. Krylov, M.S. Molokeev, S. Mukherjee, A. Oreshonkov, O.V. Andreev // J. Alloys Compd.- 2020. - V. 832. - P. 153134.
24. Azarapin, N.O. Synthesis, structure, melting and optical properties of three complex orthorhombic sulfides BaDyCuS_3 , BaHoCuS_3 and BaYbCuS_3 / N.O. Azarapin, V.V. Atuchin, N.G. Maximov, A.S. Aleksandrovsky, M.S. Molokeev, A. Oreshonkov, N.P. Shestakov, A.S. Krylov, T.M. Burkhanova, S. Mukherjee, O.V. Andreev // Mater. Res. Bull. - 2021. - V. 140. - P. 111314.
25. Соловьева, А.В. Закономерности фазовых равновесий в системах $\text{AIIIS} - \text{FeS}$, $\text{AIIIS} - \text{FeS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$, $\text{AIIIS} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{AII} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$): дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Соловьева Анна Владимировна. - Тюмень, 2012. - 176 с.

26. Strobel, S. Three structure types for strontium copper(I) lanthanide(III) selenides SrCuMSe_3 ($M = \text{La, Gd, Lu}$) / S. Strobel, T. Schleid // *J. Alloys Compd.* - 2006. - V. 418(1-2). - P. 80-85.
27. Strobel, S. Quaternary strontium copper(I) lanthanoid(III) selenides with cerium and praseodymium: SrCuCeSe_3 and SrCuPrSe_3 , unequal brother and sister / S. Strobel, T. Schleid // *Z NATURFORSCH B.* - 2004. - V. 59(9). - P. 985-991.
28. Strobel, S. Darstellungsmethoden und Kristallstrukturen ternärer Münzmetall-Lanthanid-Chalkogenide und quaternärer Kupfer-Lanthanid-Selenide mit Alkali- und Erdalkalimetallen: Ph.D. Thesis. / Sabina Strobel. - Stuttgart, 2005. - 195 с.
29. Ruseikina, A.V. Unravelling the rare-earth (RE) element-induced magnetic and optical properties in the structures of quaternary selenides SrRECuSe_3 / A.V. Ruseikina, M.V. Grigoriev, L.A. Solovyov, M.S. Molokeev, A.A. Garmonov, D.A. Velikanov, D.A. Safin // *Inorg Chem Commun.* - 2023. - V. 156. - P. 111183.
30. Азарапин, Н.О. Синтез, структура и свойства соединений BaRECuS_3 (RE – редкоземельный элемент): дис. ...канд. хим. наук: 1.4.1 / Азарапин Никита Олегович. - Екатеринбург, 2022. - 159 с.
31. Andreev, O.V. Synthesis, structure, and properties of EuLnCuSe_3 ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Er}$) / O.V. Andreev, V.V. Atuchin, A.S. Aleksandrovsky, Y.G. Denisenko, B.A. Zakharov, A.P. Tyutyunnik, N.N. Habibullayev, D.A. Velikanov, D.A. Ulybin, D.D. Shpindyuk // *Crystals.* - 2021. - V. 12(1). - P. 1-17.
32. Huang, F.Q. New layered materials: syntheses, structures, and optical and magnetic properties of CsGdZnSe_3 , CsZrCuSe_3 , CsUCuSe_3 , and BaGdCuSe_3 / F.Q. Huang, K. Mitchell, J.A. Ibers // *Inorg. Chem.* - 2001. - V. 40(20). - P. 5123-5126.
33. Ishtiyak, M. Syntheses of five new layered quaternary chalcogenides SrScCuSe_3 , SrScCuTe_3 , BaScCuSe_3 , BaScCuTe_3 , and BaScAgTe_3 : Crystal structures, thermoelectric properties, and electronic structures / M. Ishtiyak, S. Jana, K.

- Raghuraman, R. Mamindla, B. Tripathy, S. Malladi, M.K. Niranjana, J. Prakash // *Inorg. Chem. Front.* - 2021. - V. 8(17). - P. 1-16.
34. Ruseikina, A.V. Synthesis, Crystal structure and properties of the new laminar quaternary tellurides SrLnCuTe_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd-Tm}$ and Lu) / A.V. Ruseikina, M.V. Grigoriev, M.S. Molokeev, A.A. Garmonov, A.V. Elyshev, R.J.C. Locke, T. Schleid // *Crystals.* - 2023. - V. 13(2). - P. 1-16.
35. Ruseikina, A.V. Synthesis, structures and magnetic properties of the Eu-based quaternary tellurides EuGdCuTe_3 and EuLuCuTe_3 / A.V. Ruseikina, M.V. Grigoriev, A.A. Garmonov, M.S. Molokeev, T. Schleid, D.A. Safin // *CrystEngComm.* - 2023. - V. 25(12). - P. 1716-1722.
36. Yang, Y. Synthesis and characterization of a series of quaternary chalcogenides BaLnMQ_3 ($\text{Ln} = \text{Rare Earth}, \text{M} = \text{Coinage Metal}, \text{Q} = \text{Se or Te}$) / Y. Yang, J.A. Ibers // *J Solid State Chem.* - 1999. - V. 147(1). - P. 366-371.
37. Prakash, J. Syntheses and crystal structures of BaAgTbS_3 , BaCuGdTe_3 , BaCuTbTe_3 , BaAgTbTe_3 , and CsAgUTe_3 / J. Prakash, A. Mesbah, J.C. Beard, J. A. Ibers // *Z Anorg Allg Chem.* - 2015. - V. 641. - № 7. - P. 1253-1257.
38. Huang, F.Q. Syntheses and crystal structures of three copper tellurides: BaDyCuTe_3 , $\text{K}_{1.5}\text{Dy}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Te}_5$, and Acentric $\text{K}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{DyCu}_{1.5}\text{Te}_3$ / F.Q. Huang, W. Choe, S. Lee, J.S. Chu // *Chem. Mater.* - 1998. - V. 10. - № 5. - P. 1320-1326.
39. Ruseikina, A.V. Crystal structure of EuLnAgS_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}$ and Ho) compounds / A.V. Ruseikina, S.I. Kol'tsov, O.V. Andreev, L.A. Pimneva // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2017. - V. 62. - № 12. - P. 1632-1637.
40. Русейкина, А.В. Кристаллическая структура соединений α – и β - EuDyAgS_3 / А.В. Русейкина // *Соврем. пробл. науки и образ.* - 2015. - Т. 2. - № 2. - С. 866.
41. Shahid, O. Structure-property relationships and DFT studies of three quaternary chalcogenides: BaCeCuSe_3 , BaCeAgS_3 , and BaCeAgSe_3 / O. Shahid, A.K. Ray, S. Yadav, M. Deepa, M.K. Niranjana, J. Prakash // *Mater. Res. Bull.* - 2023. - V. 168. - P. 112469.

42. Wu, P. Synthesis of the new quaternary sulfides $K_2Y_4Sn_2S_{11}$ and $BaLnAgS_3$ ($Ln = Er, Y, Gd$) and the structures of $K_2Y_4Sn_2S_{11}$ and $BaErAgS_3$ / P. Wu, J.A. Ibers // *J Solid State Chem.* - 1994. - V. 110. - № 1. - P. 156-161.
43. Mansuetto, M.F. Synthesis, structure, and conductivity of the new group IV chalcogenides, $KCuZrQ_3$ ($Q = S, Se, Te$) / M.F. Mansuetto, P.M. Keane, J.A. Ibers // *J Solid State Chem.* - 1992. - V. 101. - № 2. - P. 257-264.
44. Steinfink, H. The crystal structure of Ba_2MnSe_3 linear antiferromagnetism in Ba_2MnX_3 ($X = S, Se$) / H. Steinfink, I.E. Grey // *Inorg. Chem.* - 1971. - V. 10. - № 4. - P. 691-696.
45. Mansuetto, M.F. Synthesis and structures of the new group IV chalcogenides $NaCuTiS_3$ and $NaCuZrQ_3$ ($Q = S, Se, Te$) / M.F. Mansuetto, P.M. Keane, J.A. Ibers // *J Solid State Chem.* - 1993. - V. 105. - № 2. - P. 580-587.
46. Pell, M.A. Synthesis and structure of $TiCuTiTe_3$ / M.A. Pell, J.A. Ibers // *J. Alloys Compd.* - 1996. - V. 240. - № 1-2. - P.37-41.
47. Geller, S. Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure: $AgSbSe_2, AgSbTe_2, AgBiS_2, AgBiSe_2$ Locality: synthetic / S. Geller, J.H. Wernick // *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* - 1959. - V. 12. - P. 46-54.
48. Furuseth, S. On the crystal structures of $TiS_3, ZrS_3, ZrSe_3, ZrTe_3, HfS_3,$ and $HfSe_3$ / S. Furuseth, L. Brattås, A. Kjekshus, A.F. Andresen, P. Fischer // *Acta Chem. Scand.* - 1975. - V. 29a. - P. 623-631.
49. Jin, G.B. Structural, electronic, and magnetic properties of $UFeS_3$ and $UFeSe_3$ / G.B. Jin, E. Ringe, G.J. Long, F. Grandjean, M.T. Sougrati, E.S. Choi, D.M. Wells, M. Balasubramanian, J.A. Ibers. // *Inorg. Chem.* - 2010. - V. 49. - №22. - P. 10455-10467.
50. Marsh, R.E. The space group of $AgTaS_3$ / R.E. Marsh // *J Solid State Chem.* - 1993. - V. 102. - №1. - P. 283-283.
51. Julien-Pouzol, M. Structure cristalline de $ErAgSe_2$ / M. Julien-Pouzol, P. Laruelle // *Acta. Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* - 1977. - V. 33. - № 5. - P. 1510-1512.

52. Ruseikina, A.V. Regularities of the property changes in the compounds EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$) / A.V. Ruseikina, V.V. Chernyshev, D.A. Velikanov, A.S. Aleksandrovsky, N.P. Shestakov, M.S. Molokeev, M.V. Grigoriev, O.V. Andreev, A.A. Garmonov, A.V. Matigorov, L.V. Melnikova, A.A. Kislitsyn, S.S. Volkova // *J. Alloys Compd.* - 2021. - V. 874. - P. 159968
53. Ruseikina, A.V. Trends in thermodynamic parameters of phase transitions of lanthanide sulfides SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$) / A.V. Ruseikina, O.V. Andreev, E.O. Galenko, S.I. Koltsov // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2016. - V. 59. - P. 993-999
54. Азарапин, Н.О. Синтез, структура и свойства соединений BaRECuS_3 (RE – редкоземельный элемент): автореф. дис. ... канд. хим. наук: 1.4.1. / Азарапин Никита Олегович. - Екб., 2022. - 26 с.
55. Ruseikina, A.V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S-Lu}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ system / A.V. Ruseikina, O.V. Andreev // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2017. - V. 62. - P. 610-618.
56. Русейкина, А.В. Синтез соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln}=\text{La-Nd}$), температуры и теплоты их плавления / А.В. Русейкина, О.В. Андреев // *Вестник Тюменского государственного университета* - 2010. - Т. 3. - С. 221-227.
57. Andreev, O.V. Phase diagrams of sections in the $\text{EuS-Cu}_2\text{S-Nd}_2\text{S}_3$ system / O.V. Andreev, A.V. Ruseikina, L.A. Solov'ev // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2011. - V. 56. - P. 792-797.
58. Русейкина, А.В. Теплоты фазовых превращений соединения EuGdCuS_3 / А.В. Русейкина, Ж.А. Демчук, А.А. Кислицын, // *Вестник Тюменского государственного университета* - 2012. - Т. 5. - С. 19-25.
59. Ruseikina, A.V. Phase equilibria in systems $\text{DyCuS}_2\text{-EuS}$ and $\text{Cu}_2\text{S-Dy}_2\text{S}_3\text{-EuS}$ / A.V. Ruseikina, O.V. Andreev // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2018. - V. 63. - P. 1494-1500.
60. Andreev, P.O. Temperatures and enthalpies of melting of Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu}$) compounds / P.O. Andreev, A.A. Polkovnikov,

- Y.G. Denisenko, O.V. Andreev, T.M. Burkhanova, A.N. Bobylev, L.A. Pimneva // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2018. - V. 131(2). - P. 1545-1551.
61. Zakharova A.D., Vorobei E.U., Habibullayev N.N. Investigations of the thermal properties of compounds types of EuLnCuSe_3 ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$) // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Abstracts. - Kazan city, Russia, 2022. - P. 222.
62. Pal, K. Unraveling the structure-valence-property relationships in $\text{AMM}'\text{Q}_3$ chalcogenides with promising thermoelectric performance / K. Pal, X. Hua, Y. Xia, C. Wolverton // *ACS Appl. Energy Mater.* - 2020. - V. 3. - № 3. - P. 2110-2119.
63. Eickmeier, K. Exploring the impact of lone pairs on the structural features of alkaline-earth (A) transition-metal (M,M') chalcogenides (Q) $\text{AMM}'\text{Q}_3$ / K. Eickmeier, R. Poschkamp, R. Dronskowski, S. Steinberg // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.* - 2022. - V. 2022. - № 28. - P. 1-9.
64. Johnson, S.G. Photonic crystals: the road from theory to practice / S.G. Johnson, J.D. Joannopoulos. - New York, USA: Springer Science & Business Media, 2001. - P. 145.
65. Johnson, S.G. Molding the flow of light / S.G. Johnson, A. Mekis, S. Fan, J.D. Joannopoulos // *Comput Sci Eng.* - 2001. - V. 3. - № 6. - P. 38-47.
66. Benaadad, M. First-principles investigations of structural, optoelectronic and thermoelectric properties of Cu-based chalcogenides compounds / M. Benaadad, A. Nafidi, S. Melkoud, M.S. Khan, D. Soubane // *J. Mater. Sci.* - 2021. - V. 56. - № 28. - P. 15882-15897.
67. Gulay, L.D. Investigation of the $\text{Ho}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-PbSe}$ and $\text{Er}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-PbSe}$ systems at 870 K / L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk, M. Wołczyrz, J. Stępień-Damm, A. Pietraszko // *J. Alloys Compd.* - 2006. - V. 416. - № 1-2. - P. 173-178.
68. Gulay, L.D. Investigation of the $\text{Tm}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-PbSe}$ and $\text{Lu}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se-PbSe}$ systems at 870 K / L.D. Gulay, M. Wołczyrz, A. Pietraszko, I.D. Olekseyuk // *Polish Journal of Chemistry.* - 2006. - V. 80. - № 10. - P. 1703-1714.

69. Gulay, L.D. Investigation of the R_2S_3 - Cu_2S - PbS ($R = Y, Dy, Ho$ and Er) systems / L.D. Gulay, V.Y. Shemet, I.D. Olekseyuk, J. Stępień-Damm, A. Pietraszko, L.V. Koldun, J.O. Filimonyuk // *J. Alloys Compd.* - 2007. - V. 431. - № 1-2. - P. 77-84.
70. Gulay, L.D. Crystal structure and magnetic properties of $YbCuPbSe_3$ / L.D. Gulay, D. Kaczorowski, A. Pietraszko // *J. Alloys Compd.* - 2006. - V. 413. - № 1-2. - P. 26-28.
71. Gulay, L.D. Crystal structures of the $RCuPbSe_3$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ and Lu) compounds / L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk // *J. Alloys Compd.* - 2005. - V. 387. - № 1-2. - P. 160-164.
72. Gulay, L.D. Crystal structures of the compounds $YCuPbSe_3$, $Y_3CuSnSe_7$ and $Y_3Cu_{0.685}Se_6$ / L.D. Gulay, V.Y. Shemet, I.D. Olekseyuk // *J. Alloys Compd.* - 2004. - V. 385. - № 1-2. - P. 160-168.
73. Gulay, L.D. Investigation of the Tb_2Se_3 - Cu_2Se - $PbSe$ and Dy_2Se_3 - Cu_2Se - $PbSe$ systems at 870 K / L.D. Gulay, M. Wołczyrz, I.D. Olekseyuk // *Polish Journal of Chemistry.* - 2006. - V. 80. - № 5. - P. 805-815.
74. Патент РФ на изобретение №RU 2186722C2 «Способ получения селенида металла». Авторы: Перов Э.И., Мощенская Н.В. Патентообладатель: Перов Э.И., Мощенская Н.В.
75. Патент СССР на изобретение №SU 1502457A1 «Способ получения селенидов металлов». Автор: Роенков Н.Д. Патентообладатель: Роенков Н.Д.
76. Патент СССР на изобретение №SU 1148832A1 «Способ получения порошка селенида цинка». Авторы: Антипов П.И., Владыко М.Н., Гринберг Е.Е., Дерновский В.И., Мовум-Заде А.А. Патентообладатель: Антипов П.И.
77. Оболончик, В.А. Селениды / В.А. Оболончик. - Москва: Металлургия, 1972. - 296 с.

78. Eick, H.A. The crystal structure and lattice parameters of some rare earth monoseleno oxides / H.A. Eick // *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* - 1960. - V. 13. - № 2. - P. 161-161.
79. Asif, S.U. Configuration of polymorphic single crystal $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and its comparison with C-type & D-type Single Crystal / S.U. Asif, A. Maqsood, M.N. Tahir // *Int. j. basic appl. sci.* - 2015. - V. 23. - № 2. - P. 237-248.
80. Plewa J., Jüstel T. Reversible thermal decomposition of Pr_6O_{11} and Tb_4O_7 in air // *Rare earth RECC elements + compounds. Poster.* - Münster, Germany, 2013.
81. Комиссарова Л.Н. Соединения редкоземельных элементов: Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты / Л.Н. Комиссарова, В.М. Шацкий, Г.Я. Пушкина. - Москва: Наука, 1984. - 235 с.
82. Yamada, H. Structural study of CuO at low temperatures / H. Yamada, Y. Soejima, X.G. Zheng, M. Kawaminami // *Transaction of the Material Research Society of Japan.* - 2000. - V. 25. - № 4. - P. 1199-1202.
83. Bommer, H. Die Gitterkonstanten der C-Formen der Oxyde der seltenen Erdmetalle / H. Bommer // *Z Anorg Allg Chem.* - 1939. - V. 241. - № 2-3. - P. 273-280.
84. Heiba, Z.K. X-ray structure and microstructure determination of the mixed sesquioxides $(\text{Eu}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3$ prepared by a sol-gel process / Z.K. Heiba, Y. Akin, W. Sigmund, Y.S. Hascicek // *J Appl Crystallogr.* - 2003. - V.36. - № 6. - P. 1411-1416.
85. Uzumaki, T. Raman scattering and X-ray diffraction study in layered cuprates / T. Uzumaki, K. Hashimoto, N. Kamehara // *Physica C Supercond.* - 1992. - V. 202. - № 1-2. - P. 175-187.
86. Khasanova, N. R. Redetermination of the Structure of $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ by Neutron Powder Diffraction / N.R. Khasanova, F. Izumi, Z. Hiroi, M. Takano, Q. Huang, A. Santoro // *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* - 1996. - V. 52. - № 10. - P. 2381-2384.

87. Artini, C. Structural characterization of the $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ mixed system by synchrotron X-ray diffraction / C. Artini, G.A. Costa, M. Pani, A. Lausi, J. Plaisier // *J Solid State Chem.* - 2012. - V. 190. - P. 24-28.
88. Zachariasen, W. The crystal structure of the modification C of the sesquioxides of the rare earth metals, and of indium and thallium / W. Zachariasen // *Norsk Geologisk Tidsskrift.* - 1927. - V. 9. - P. 310-316.
89. Hubbert-Paletta, E. Röntgenographische Untersuchung an Einkristallen von monoklinem Tb_2O_3 / E. Hubbert-Paletta, Hk. Müller-Buschbau // *Z Anorg Allg Chem.* - 1968. - V. 363. - № 3-4. - P. 145-150.
90. Antic, B. The structure characteristics of the diluted magnetic semiconductor $\text{Y}_{2-x}\text{Dy}_x\text{O}_3$ / B. Antic, P. Oennerud, D. Rodic, R. Tellgren // *Powder Diffr.* - 1993. - V. 8. - № 4. - P. 216-220.
91. Fert, A. Structure de quelques oxydes de terres rares / A. Fert // *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et de Cristallographie.* - 1962. - V. 85. - № 3. - P. 267-270.
92. Baldinozzi, G. Rietveld refinement of two-phase Zr-doped Y_2O_3 / G. Baldinozzi, J. F. Berar, G. Calvarin // *Materials Science Forum.* - 1998. - V. 278-281. - P. 680-685.
93. Garcia-Munoz, J.L. Structural characterization of $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (R = Yb, Tm, Er, Y and Ho) oxides by neutron diffraction / J.L. García-Muñoz, J. Rodriguez-Carvajal // *J Solid State Chem.* - 1995. - V. 115. - № 2. - P. 324-331.
94. Blanusa, J. An X-ray diffraction and magnetic susceptibility study of $\text{Tm}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ / J. Blanusa, M. Mitric, D. Rodic, A. Szytula, M. Slaski // *J. Magn. Magn. Mater.* - 2000. - V. 213. - № 1-2. - P. 75-81.
95. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье . - 4-е изд. - Москва: Химия, 1971. - 228 с.
96. Rare-Earth Metal Long Term Air Exposure Test [Электронный ресурс]. / D. Hamric // Metallium, Inc. - 2007. - Режим доступа: http://www.elementsales.com/re_exp/index.htm.

97. Keil, P. Investigation of room temperature oxidation of Cu in Air by Yoneda-XAFS / P. Keil, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm // AIP Conference Proceedings. - 2007. - V. 882. - № 1. - P. 490-492.
98. TOPAS 4.2: User's Manual / Bruker AXS GmbH. - Karlsruhe, Germany: Federal Republic of Germany, 2008. - P. 68.
99. Siegrist, T. Crystallographica - a software toolkit for crystallography / T. Siegrist // J Appl Crystallogr. - 1997. - V. 30. - № 3. - P. 418-419.
100. Angel, R. ABSORB-7 and ABSORB-GUI for single-crystal absorption corrections / R. Angel, J. Gonzalez-Platas // J Appl Crystallogr. - 2013. - V. 46. - P. 252-254.
101. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. C Struct. Chem. - 2015. - V. C71. - P. 3-8.
102. Spek, A.L. Single-crystal structure validation with the program PLATON / A.L. Spek // J Appl Crystallogr. - 2003. - V. 36. - P. 7-13.
103. Кржижановская М.Г. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии: учебное пособие / М.Г. Кржижановская, В.А. Фирсова, Р.С. Бубнова. - Санкт-Петербург, Россия: Санкт-Петербургский университет, 2016. - 67 с.
104. Magnetic property measurement system: MPMS 3 User's manual / Quantum design incorporated. - San Diego, USA: Pacific Center Court, 2016. - P. 161.
105. Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов книга / С. Крупичка; под ред. А.С. Пахомова. - Москва, Россия: Мир, 1976. - 353 с.
106. Myrick, M.L. The kubelka-munk diffuse reflectance formula revisited / M.L. Myrick, M.N. Simcock, M. Baranowski, H. Brooke, S.L. Morgan, J.N. McCutcheon // Appl Spectrosc Rev. - 2011. - V. 46. - № 2. - P. 140-165.
107. Landi, S. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements / S. Landi, I.R. Segundo, E. Freitas, M. Vasilevskiy, J.O Carneiro, C.J. Tavares // Solid State Commun. - 2022. - V. 341. - № 1. - P. 114573.

108. Clark, S.J. First principles methods using CASTEP / S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne // *Z Kristallogr Cryst Mater.* - 2005. - V. 220. - № 5-6. - P. 567-570.
109. CRYSTAL17: User's manual / R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunel, I.M. Caus`a, Y. No`el, L. Maschio, A. Erba, M. R`erat. - Torino, Italy: University of Turin, 2018. - P. 423.
110. Energy-consistent pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne group [Электронный ресурс]. / Stuttgart/Cologne Group // University of Cologne. - 2014. - Режим доступа: <https://www.tc.uni-koeln.de/PP/clickpse.en.html>.
111. Marcon, J.P. Structure cristalline du polyseleniure de cerium / J.P. Marcon, R. Pascard // *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques.* - 1968. - V. 266. - P. 270-272.
112. Zhu, W.J. Synthesis and crystal structure of new rare-earth copper oxyselenides: RCuSeO ($\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ and Y) / W.J. Zhu, Y.Z. Huang, C. Dong, Z.X. Zhao // *Mater. Res. Bull.* - 1994. - V. 29. - P. 143-147.
113. Strobel, S. Rare-earth metal (III) oxide selenides $\text{M}_4\text{O}_4\text{Se}[\text{Se}_2]$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) with discrete diselenide units: crystal structures, magnetic frustration, and other properties / S. Strobel, A. Choudhury, P.K. Dorhout, C. Lipp, T. Schleid // *Inorg. Chem.* - 2008. - V. 47. - № 11. - P. 4936-4944.
114. Abbas, Y. Magnetic structures and magnetic susceptibilities of terbium oxysulfide and oxyselenide / Y.M. Abbas, J. Rossat-Mignod, G. Quezel // *Solid State Commun.* - 1973. - V. 12. - № 10. - P. 985-991.
115. Tuxworth, A.J. Synthesis, characterisation and properties of rare earth oxyselenides $\text{A}_4\text{O}_4\text{Se}_3$ ($\text{A} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ and Y) / A.J. Tuxworth, C.H. Wang, J.S.O. Evans // *Dalton Trans.* - 2015. - V. 44. - № 7. - P. 3009-3019.
116. Guittard M. La serie complete des oxyseleniures des terres rares et d'yttrium / M. Guittard, J. Flahaut, L. Domange // *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* - 1996. - V. 21. - P. 832.

117. Evarestov, R.A. First-Principles calculations on the four phases of BaTiO₃ / R.A. Evarestov, A.V. Bandura // *J Comput Chem.* - 2012. - V. 33. - № 11. - P. 1123-1130.
118. Pauling, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals / L. Pauling // *J. Am. Chem. Soc.* - 1929. - V. 51. - № 4. - P. 1010-1026.
119. Ijjaali, I. Preparation and structure of the light rare-earth copper selenides LnCuSe₂ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm) / I. Ijjaali, K. Mitchell, J.A. Ibers // *J Solid State Chem.* - 2004. - V. 177. - № 3. - P. 760-764.
120. Yang L. Structural variation in copper (I) complexes with pyridylmethanamide ligands: Structural analysis with a new four-coordinate geometry index, τ_4 / L. Yang, D.R. Powell, R.P. Houser // *Dalton Trans.* - 2007. - V. 9. - № 9. - P. 955-964.
121. Grigoriev, M.V. Quaternary Selenides EuLnCuSe₃: Synthesis, Structures, Properties and In Silico Studies / M.V. Grigoriev, L.A. Solovyov, A.V. Ruseikina, A.S. Aleksandrovsky, V.A. Chernyshev, D.A. Velikanov, A.A. Garmonov, M.S. Molokeev, A.S. Oreshonkov, N.P. Shestakov, A.V. Matigorov, S.S. Volkova, E.A. Ostapchuk, A.V. Kertman, Th. Schleid, D.A. Safin // *Int. J. Mol. Sci.* - 2022. - V. 23(3). - P. 1-24.
122. Grigoriev, M.V. Elucidating elusive quaternary selenide EuCeCuSe₃: Synthesis, crystal structure, properties and theoretical studies / M.V. Grigoriev, A.V. Ruseikina, M.S. Molokeev, V.A. Chernyshev, A.S. Aleksandrovsky, A.S. Krylov, S.N. Krylova, N.P. Shestakov, D.A. Velikanov, A.A. Garmonov, A.V. Matigorov, E.A. Ostapchuk, Th. Schleid, D.A. Safin // *J. Rare Earths.* - 2022. - 2024. - V. 42. - P. 163-171.
123. Grigoriev, M.V. Single crystals of EuScCuSe₃: synthesis, experimental and DFT investigations / M.V. Grigoriev, A.V. Ruseikina, V.A. Chernyshev, A.S. Oreshonkov, A.A. Garmonov, M.S. Molokeev, R.J.C. Locke, A.V. Elyshev, Th. Schleid // *Materials.* - 2023. - V. 16(4). - P. 1-12.

124. Григорьев М.В., Locke R., Русейкина А.В., Schleid T. Кристаллическая структура соединений EuPrCuSe_3 и EuNdCuSe_3 // XXXII Российская молодёжная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Тезисы докладов. - г. Екатеринбург, 2022. - С.160.
125. Makuła, P. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra / P. Makula, M. Pacia, W. Masyk W // J. Phys. Chem. Lett. - 2018. - V. 9. - № 23. - P. 6814-6817.
126. Kumar, A. The phenomenon of negative magnetization and its implications / A. Kumar, S.M. Yusuf // Phys. Rep. - 2015. - V. 556. - № 46. - P. 1-34.
127. Dönni, A. Origin of negative magnetization phenomena in $(\text{Tm}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{MnO}_3$: A neutron diffraction study / A. Dönni, V.Y. Pomjakushin, L. Zhang, K. Yamaura, A.A. Belik // Phys. Rev. B. - 2020. - V. 101. - № 5. - P. 54442.
128. Eldjemai, A. Structural, electronic, elastic and optical properties of RbLnSe_2 (Ln = Sm, Tb, Ho, Er): Ab initio study / A. Eldjemai, S. Bourahla, M. Halit, M. Bouchenafa, Y. Bourourou, S. Maabed, F. Larbi // J Solid State Chem. - 2023. - V. 327. - P. 124237.