

На правах рукописи



Григорьев Максим Владимирович

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА  
СЕЛЕНИДОВ  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE$  – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)**

1.4.15. Химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Тюменский государственный университет», г. Тюмень.

Научный руководитель: кандидат химических наук  
**Русейкина Анна Валерьевна**

Официальные оппоненты: **Жихарева Ирина Георгиевна**, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет» (г. Тюмень), профессор кафедры общей и физической химии

**Верченко Валерий Юрьевич**, кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва), старший научный сотрудник кафедры неорганической химии

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «28» февраля 2024 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.1.148.01 в Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» января 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н.



Шахтшнейдер Татьяна Петровна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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,  $Ch$  – халькоген), известно уже более 200 соединений. Идея объединить большое количество соединений в одно семейство впервые была предложена 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 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-расчеты исследовательской группой из Северо-Западного университета (США). В теоретических расчетах были представлены вероятные структурные типы (СТ) соединений, пространственные группы (пр.гр.) и значения ширины запрещенной зоны (таблица 1) [2].

Таблица 1. – DFT-расчеты возможных структурных типов в ряду  $EuRECuSe_3$

Соединение	СТ	Пр.гр.	Ширина запрещенной зоны (эВ)
1	2	3	4
$EuLaCuSe_3$	$BaLaCuS_3$	$Pnma$	0.94
$EuCeCuSe_3$	$BaLaCuS_3$	$Pnma$	0.91
$EuPrCuSe_3$	$BaLaCuS_3$	$Pnma$	0.95
$EuNdCuSe_3$	$KZrCuSe_3$	$Cmcm$	0.98

1	2	3	4
$\text{Eu}_2\text{CuSe}_3$	$\text{KZrCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	1.00
$\text{EuSmCuSe}_3$	$\text{KZrCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	1.04
$\text{EuGdCuSe}_3$	$\text{KZrCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	0.96
$\text{EuTbCuSe}_3$	$\text{KZrCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	1.11
$\text{EuDyCuSe}_3$	$\text{KZrCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	1.02
$\text{EuHoCuSe}_3$	$\text{KZrCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	1.04
$\text{EuYCuSe}_3$	$\text{KZrCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	1.07
$\text{EuErCuSe}_3$	$\text{KZrCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	1.06
$\text{EuTmCuSe}_3$	$\text{KZrCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	1.09
$\text{EuLuCuSe}_3$	$\text{KZrCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	1.13
$\text{EuScCuSe}_3$	$\text{NaCuTiS}_3$	<i>Pnma</i>	0.82

На момент публикации статьи исследователей из США в рамках диссертационной работы уже были получены 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  $\text{EuRECuSe}_3$  были предсказаны три структурных типа, а именно:  $\text{KZrCuSe}_3$  ( $RE = \text{Nd-Lu, Y}$ ),  $\text{BaLaCuS}_3$  ( $RE = \text{La-Pr}$ ) и  $\text{NaCuTiS}_3$  для  $\text{EuScCuSe}_3$  (таблица 1). Однако для первого синтезированного селенида  $\text{Eu}^{+2}\text{Eu}^{+3}\text{Cu}^{+1}\text{Se}^{-2}_3$  из ряда  $\text{EuRECuSe}_3$  по данным монокристаллической рентгеновской дифракции был установлен структурный тип  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$  с параметрами элементарной ячейки (э.я.):  $a = 10.773(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.134(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.466(9) \text{ \AA}$ . Это соединение синтезировалось из элементарных европия и селена в течение 400 ч [4].

Для ряда селенидов  $\text{SrRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La-Lu, Y, Sc}$ ) экспериментально установлено существование трех структурных типов:  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$  и  $\text{KZrCuS}_3$ . В соединениях  $\text{EuRECuSe}_3$  и  $\text{SrRECuSe}_3$  катионы  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  имеют близкие ионные радиусы ( $r_{\text{Eu}^{2+}} = 1.17 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.18 \text{ \AA}$ , координационное число (КЧ) = 6). Таким образом, ожидаются сходные структурные типы для селенидов  $\text{EuRECuSe}_3$ . 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  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La-Lu, Sc, Y}$ ), 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 монокристаллических образцов четверных селенидов  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La-Lu, Sc, Y}$ ).
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  $\text{EuRECuSe}_3$ .

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  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La, Ce, Sm, Gd-Lu, Y}$ ), заключающийся в восстановительном селенидировании оксидной смеси, полученной термолизом совместно закристиализованных нитратов металлов (патент № RU2783926C1). Оптимизированы условия синтеза монокристаллических образцов  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{Pr, Nd, Sc}$ ) методом галогенидного флюса.

2. Впервые получены соединения  $\text{EuRECuSe}_3$  ромбической сингонии с симметрией  $Pnma$ :  $\text{EuLaCuSe}_3$  (СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$ ),  $\text{EuCeCuSe}_3$  (СТ  $\text{BaLaCuS}_3$ ) и  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{Pr-Ho, Y}$ ) (СТ  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ ) и с симметрией  $Cmcm$ :  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{Tm-Lu, Sc}$ ) (СТ  $\text{KZrCuS}_3$ ). Установлены закономерности изменения структурных параметров, степени искажения координационных полиэдров в зависимости от ионного радиуса редкоземельного металла в соединениях  $\text{EuRECuSe}_3$ . Показано, что с уменьшением ионного радиуса  $RE^{3+}$  в соединениях  $\text{EuRECuSe}_3$  уменьшаются объем э.я., длина связи  $d(RE-Se)$ , координационное насыщение  $RE^{3+}$ , степень искажения  $\text{CuSe}_4$ , а также уменьшение  $rRE^{3+}$  приводит к кристаллохимическому сжатию слоев  $[\text{RECuSe}_3]^{2-}$  и смене координационного полиэдра  $\text{Eu}^{2+}$ . В ряду соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  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  $\text{CuSe}_4$  характерна для  $\text{Ce}^{3+}$ -содержащего селенида.

3. Впервые изучены магнитные свойства  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La-Lu}$ ). Обнаружено, что соединения с  $RE = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Tm}$  претерпевают ферромагнитный переход при 4.5–6.3 К, а соединения  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La-Nd, Sm, Yb-Lu, Y, Sc}$ ) переходят в ферромагнитное состояние при температуре около 4 К. Установлено, что соединение  $\text{EuHoCuSe}_3$  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  $\text{EuRECuSe}_3$ . 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  $\text{EuRECuSe}_3$ . Проведено их сравнение со значениями, полученными в ходе *ab initio* расчетов.

## **Теоретическая и практическая значимость**

*Теоретическая значимость* работы заключается в разработке нового способа синтеза поликристаллических образцов соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  (зарегистрирован патент № RU2783926C1), подборе временных и температурных режимов синтеза монокристалльных образцов. Впервые установленные структурные параметры  $\text{EuRECuSe}_3$  были депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC):  $\text{EuLaCuSe}_3$  (2125819),  $\text{EuCeCuSe}_3$  (2189101),  $\text{EuPrCuSe}_3$  (2207233),  $\text{EuNdCuSe}_3$  (2207234),  $\text{EuSmCuSe}_3$  (2125820),  $\text{EuGdCuSe}_3$  (2125821),  $\text{EuTbCuSe}_3$  (2125822),  $\text{EuDyCuSe}_3$  (2125823),  $\text{EuHoCuSe}_3$  (2125824),  $\text{EuTmCuSe}_3$  (2125825),  $\text{EuYbCuSe}_3$  (2125826),  $\text{EuLuCuSe}_3$  (2125827),  $\text{EuScCuSe}_3$  (2239558),  $\text{EuYCuSe}_3$  (2125828).

*Практическая значимость* определяется тем, что соединения  $\text{EuRECuSe}_3$  со значениями ширины запрещенной зоны от 1.19 до 2.09 эВ могут найти применение в качестве полупроводниковых материалов.

## **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:  $\text{EuPrCuSe}_3$ ,  $\text{EuNdCuSe}_3$ ,  $\text{EuScCuSe}_3$ , 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  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}, \text{Y}$ ) в потоке селенидирующих газов. Оптимизированы временные и температурные режимы синтеза монокристалльных образцов  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sc}$ ) методом галогенидного флюса.
2. Определена кристаллическая структура соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $\text{RE} = \text{La-Lu}, \text{Sc}, \text{Y}$ ). Показано изменение структурных параметров в ряду изоструктурных соединений  $\text{EuRECuSe}_3$ , их зависимость от изменения ионного радиуса  $\text{RE}^{3+}$ , формирование наиболее симметричной структуры.

3. Установлено, что соединения  $\text{EuRECuSe}_3$  проявляют парамагнитные свойства в диапазоне от температуры Кюри до 300 К. Для образцов  $\text{EuTbCuSe}_3$ ,  $\text{EuDyCuSe}_3$ ,  $\text{EuGdCuSe}_3$  и  $\text{EuTmCuSe}_3$  характерно ферримагнитное упорядочение при 4.5-6.3 К. Для соединений  $\text{EuHoCuSe}_3$  установлен ферримагнетизм N-типа по Неелю, проявление эффекта отрицательного намагничивания при температурах ниже 4.8 К. Для соединений  $\text{EuLaCuSe}_3$ ,  $\text{EuCeCuSe}_3$ ,  $\text{EuYCuSe}_3$ ,  $\text{EuYbCuSe}_3$ ,  $\text{EuLuCuSe}_3$ ,  $\text{EuScCuSe}_3$  характерно ферромагнитное состояние при температурах около 4 К.

4. Для соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  экспериментально определены значения ширины запрещенной зоны, которые находятся в интервале от 1.19-2.09 эВ. Установлено наличие прямой запрещенной зоны у соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La-Nd, Sm, Gd-Ho, Y}$  с пр.гр. *Pnma* и непрямой запрещенной зоны для соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{Tm-Lu, Sc}$ ) с пр.гр. *Cmcm*.

**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 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 № RU2783926C1 по способу синтеза соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La - Lu, Sc, Y}$ ) (дата публикации - 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. Орешников 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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи, описаны научная новизна, методология и методы исследования, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, а также представлены сведения о личном вкладе автора, апробации и структуре диссертационной работы.

**В первой главе** представлен литературный обзор по кристаллическим структурам известных представителей семейства соединений  $AMM'Ch_3$ . Рассмотрено 7 основных структурных типов, характерных для данного семейства, и их особенности. Представлены структурные карты Магнуса-Гольдшмидта, демонстрирующие наличие данных о структурных типах соединений  $ARECuCh_3$  ( $A = Eu, Sr, Ba$ ;  $RE = La-Lu, Sc, Y$ ;  $Ch = S, Se, Te$ ) и отсутствие сведений о  $EuRECuSe_3$ . Для соединений  $AREM'Ch_3$  ( $A = Eu, Sr, Ba$ ;  $RE = La-Lu, Sc, Y$ ;  $M' = Cu, Ag$ ;  $Ch = S, Se$ ) обобщены литературные сведения об оптических, магнитных, термических и вольтамперных свойствах. Проанализированы все известные методики синтеза подобных соединений, которые могли бы найти применение в данной работе.

**Во второй главе** описан новый способ синтеза поликристаллических образцов  $EuRECuSe_3$  ( $RE = La, Ce, Sm, Gd-Lu, Y$ ), который заключается в восстановительном селенировании многокомпонентной оксидной смеси,



полученной термолитом сокристаллизованных нитратов металлов (рис. 1). Селенирование проводилось при 973–1043 К в течение 2.5–12 ч и при 1173 К в течение 6-12 ч. Выход составил 95.1-100 %. Установлено, что восстановительное селенирование сложных оксидов уменьшает температурно-временные параметры синтеза четверных селенидов  $\text{EuRECuSe}_3$ .

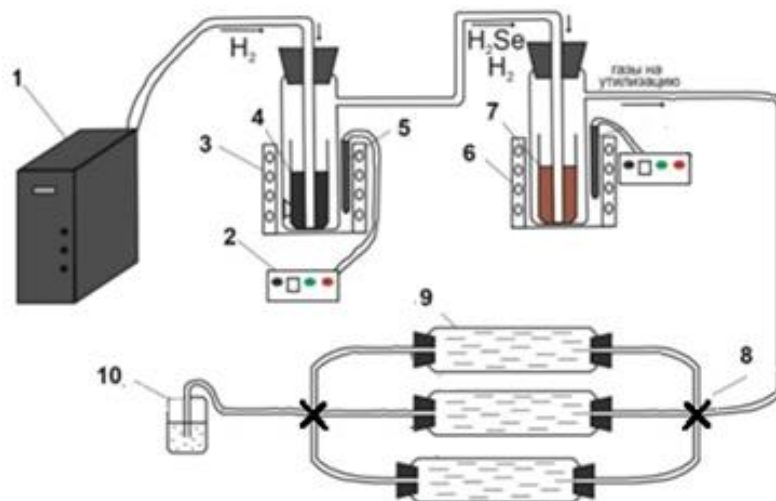


Рисунок 1 – 1 – генератор водорода; 2 – термодат; 3, 6 – печи электронагрева; 4 – селен; 5 – термопара (тип К); 7 – смесь оксидов; 8 – тройник для переключения линий; 9 – угольный фильтр (БАУ); 10 – сосуд с водным раствором  $\text{CuSO}_4$

Для получения монокристалльных образцов описан метод галогенидного флюса, который позволил выращивать темно-красные игольчатые монокристаллы размером до 300 мкм, условия нагрева и охлаждения представлены на рисунке 2.

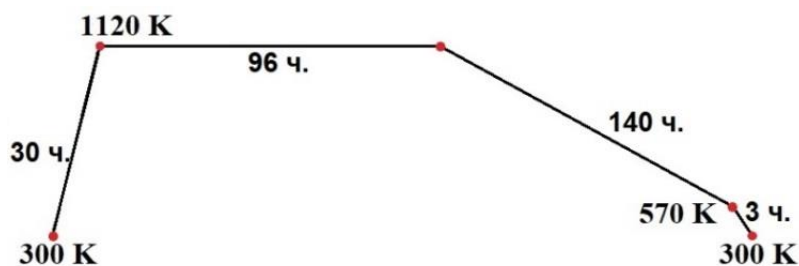


Рисунок 2 – Условия нагрева и охлаждения, применяемые в методе галогенидного флюса

Рассмотрены основные методы анализа, используемые в диссертационной работе. Описаны условия проведения рентгеноструктурного анализа, СКВИД-магнитометрии, сканирующей электронной микроскопии, а также ИК-, КР- и УФ-спектроскопии. Указаны программные комплексы, в которых были проведены DFT-расчеты с целью определения наиболее стабильной структуры, фононных спектров.

**В третьей главе**, состоящей из четырех разделов, представлены результаты исследований и интерпретация экспериментальных данных.

В разделе 3.1 представлены структурные характеристики соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La-Lu, Sc, Y}$ ), полученные с помощью DFT-расчетов. Экспериментальные структурные параметры поликристаллических и монокристаллических образцов  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La-Lu, Sc, Y}$ ) коррелируют с рассчитанными (рис. 3).

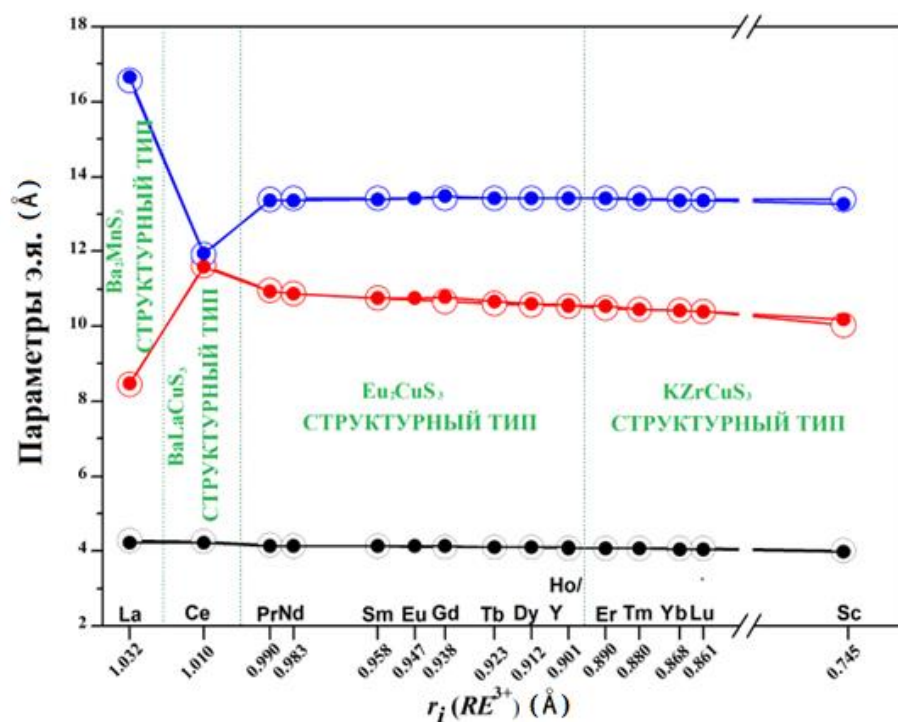


Рисунок 3 – Зависимость параметров э.я. от радиуса РЗЭ. Обозначения: черный круг =  $a$  ( $Cmct$ ) и  $b$  ( $Pnma$ ); красный круг =  $c$  ( $Cmct$ ) и  $a$  ( $Pnma$ ); синий круг =  $b$  ( $Cmct$ ) и  $c$  ( $Pnma$ ). Закрашенный круг – теоретические значения, незакрашенный – экспериментальные значения

Все соединения в ряду  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La-Lu, Sc, Y}$ ) ромбической сингонии кристаллизуются в двух пр.гр.:  $Cmct$  и  $Pnma$ . Установлено существование четырех различных типов структур (рис. 4), показано их сходство и различие.

При смене СТ с  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$  на  $\text{BaLaCuS}_3$  и с  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$  на  $\text{KZrCuS}_3$ , а также в пределах одного структурного типа, наблюдается уменьшение объема э.я. по мере перехода от легких к тяжелым РЗЭ (рис. 5).

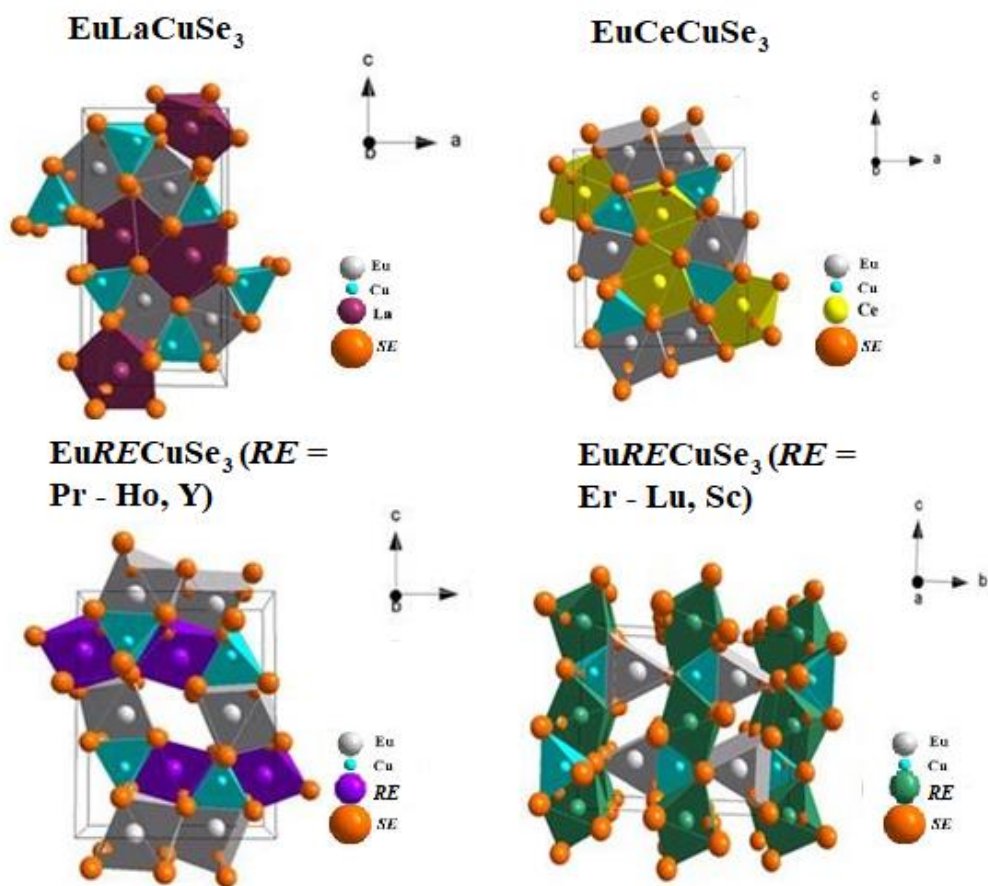


Рисунок 4 – Кристаллические структуры соединений  $\text{EuRECuSe}_3$

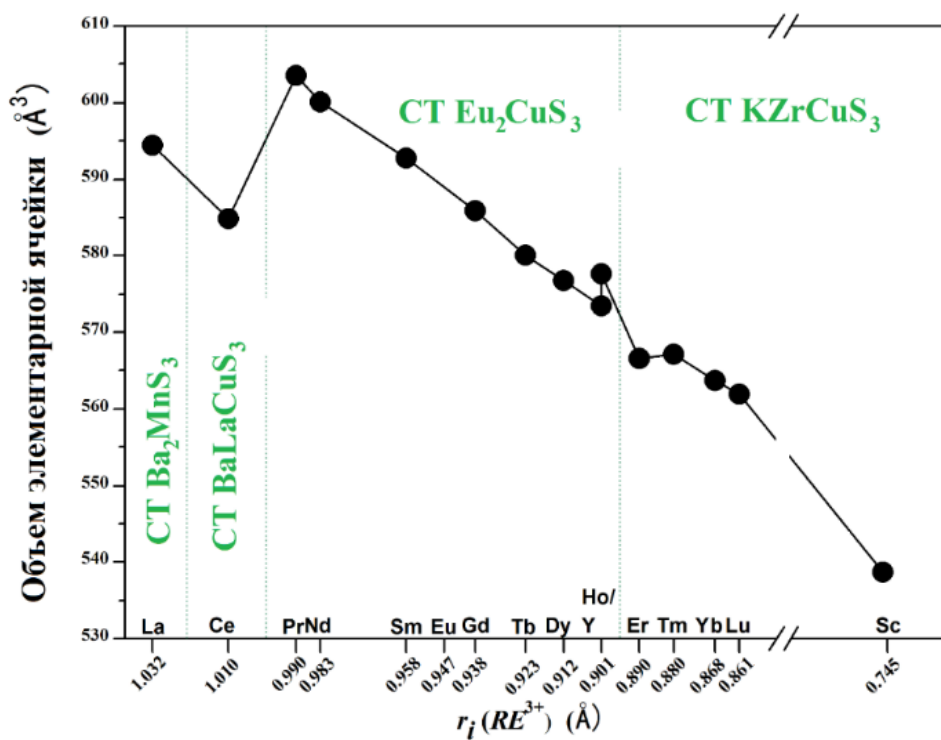


Рисунок 5 – Зависимость объема э.я. от радиуса РЗЭ

Во всем ряду соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  по мере уменьшения радиуса  $rRE^{3+}$  среднее расстояние  $RE\text{--}Se$  постепенно уменьшается с  $3.09(7) \text{ \AA}$  до  $2.752(9) \text{ \AA}$ , в то время как расстояние  $\text{Cu--Se}$  остается неизменным и составляет  $2.46(2)\text{--}2.48(3) \text{ \AA}$ . Октаэдры  $RESe_6$  в СТ  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$  и  $\text{KZrCuS}_3$  связаны в слои с искаженными тетраэдрами  $\text{CuSe}_4$ , и при уменьшении  $rRE^{3+}$  наблюдается кристаллохимическое сжатие этих слоев. Снижение координационной насыщенности катиона лантаноидов приводит к изменению координационного полиэдра (КП), структурного типа и пространственной группы. В частности, изменение КП с одношапочной тригональной призмы  $RESe_7$  в  $\text{EuCeCuSe}_3$  на октаэдр  $RESe_6$  в  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{Pr--Lu, Y, Sc}$ ) приводит к смене СТ  $\text{BaLaCuS}_3$  на  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ , а одношапочной тригональной призмы  $\text{EuSe}_7$  в  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La--Ho, Y}$ ) на тригональную призму  $\text{EuSe}_6$  в  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{Er--Lu, Sc}$ ) приводит к смене СТ  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$  на  $\text{KZrCuS}_3$ . Подобное изменение структурных типов наблюдалось в  $\text{SrRECuSe}_3$  и  $\text{EuRECuS}_3$  ( $RE = \text{La--Lu}$ ) [1]. Размером катиона  $RE^{3+}$  определяется смена структурного типа в  $\text{EuRECuSe}_3$ .

В структурах  $\text{EuRECuSe}_3$  возможна различная координация катиона  $\text{Eu}^{2+}$  (КЧ = 6; 6+1; 6+2). С помощью второго правила Полинга в работе была подтверждена корректность выбора координационных полиэдров. Для полиэдров меди, которые претерпевают искажения, был рассчитан показатель искажения  $\tau_4$  дескриптор. Параметр  $\tau_4$  для  $\text{EuCeCuSe}_3$  и  $\text{EuLaCuSe}_3$  показывает самые низкие значения среди всех сравниваемых четверных селенидов. Для всех селенидов  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{Pr--Ho, Y}$ )  $\tau_4$  дескриптор варьируется от 0.97 до 0.98, что указывает на 10-20% искажения от идеального тетраэдра в сторону треугольно-пирамидальной структуры. Значения  $\tau_4$  для остальных селенидов  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{Er--Lu, Sc}$ ) близко к 1.00, что указывает на почти идеальное тетраэдрическое координационное окружение.

Построена структурная карта соединений  $\text{ARECuCh}_3$  ( $A = \text{Sr, Eu, Ba}$ ;  $RE = \text{La--Lu, Sc, Y}$ ;  $\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$ ) (рис. 6). В структурах соединений  $\text{EuHoCuSe}_3$  и  $\text{SrHoCuSe}_3$  ионы  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  имеют разные координационные полиэдры. Соединение  $\text{SrHoCuSe}_3$  содержит полиэдр  $\text{SrSe}_6$  с наиболее выраженной склонностью включенных атомов к образованию ионной связи и имеющий локальную симметрию  $43m$  (высокосимметричная координация), а  $\text{EuHoCuSe}_3$  содержит полиэдр  $\text{EuSe}_7$  с симметрией  $mm2$  (менее симметричная координация), в котором склонность к образованию ионной связи выражена в меньшей степени. При уменьшении ионного радиуса лантаноида  $rRE^{3+}$  в  $\text{ARECuSe}_3$  образование высокосимметричной координации  $A^{2+}$  происходит раньше в  $\text{SrRECuSe}_3$ , чем в  $\text{EuRECuSe}_3$ . В частности, демаркационная линия смены  $\text{SrSe}_7$  ( $Pnma$ ) на  $\text{SrSe}_6$  ( $Cmcm$ ) лежит между  $\text{SrDyCuSe}_3$  и  $\text{SrHoCuSe}_3$ , а изменение КП европия происходит позже, т.е. между  $\text{EuHoCuSe}_3$  и  $\text{EuErCuSe}_3$ . Так, с увеличением степени ионности связи  $A^{2+}\text{--Ch}$ , а также радиуса  $rA^{2+}$ , увеличивается количество соединений, кристаллизующихся в пр. гр.  $Cmcm$ , и ионы  $A^{2+}$  раньше становятся шестикоординированными.

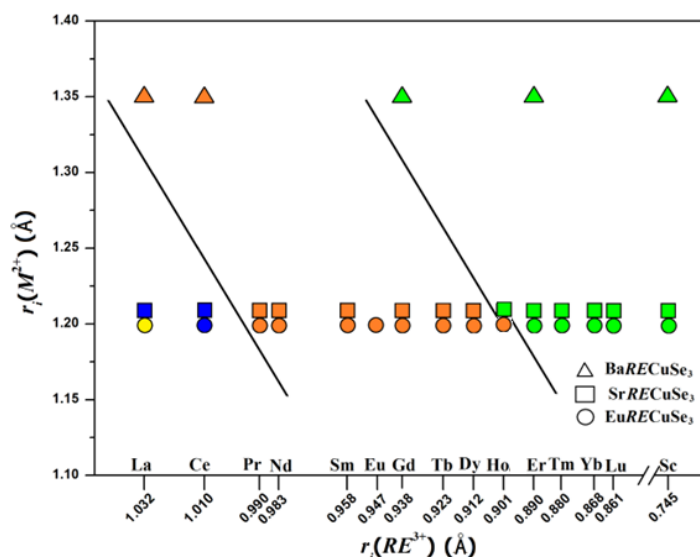


Рисунок 6 – Структурные карты Магнуса-Гольдшмидта. Обозначение: цвет соответствует структурному типу (желтый:  $Ba_2MnS_3$ , синий:  $BaLaCuS_3$ , зеленый:  $KZrCuS_3$ , оранжевый:  $Eu_2CuS_3$ )

В разделе 3.2 представлены экспериментальные и рассчитанные с помощью DFT метода ИК- и КР-спектры.

У соединений  $EuTbCuSe_3$  и  $EuTmCuSe_3$  экспериментальные и расчетные КР-спектры, полученные с использованием функционала PBE0, похожи и имеют полосы в области до  $250\text{ см}^{-1}$  (рис. 7). В этих спектрах наиболее интенсивные полосы наблюдаются около  $60$  и  $180\text{ см}^{-1}$ , каждая из которых соответствует активным модам  $A_g$ . В спектре  $EuTbCuSe_3$  присутствует характерная для пр.гр. *Rnma* дополнительная полоса около  $15\text{ см}^{-1}$ , также обусловленная  $A_g$ -модой (рис. 7). Оба спектра дополнительно демонстрируют полосы от мод  $B_{2g}$  и  $B_{3g}$ . В экспериментальном спектре  $EuTmCuSe_3$  имеется дополнительная четко выраженная полоса около  $45\text{ см}^{-1}$ . Происхождение этой полосы можно отнести к Рамановской активной моде примеси  $Tm_4Se_3O_4$ .

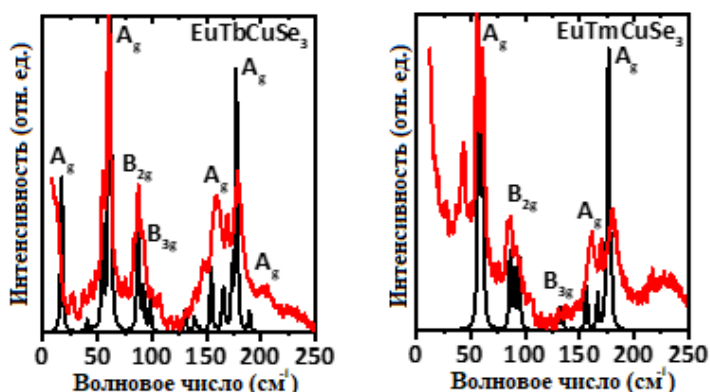


Рисунок 7 – Сравнение экспериментальных КР-спектров с теоретическими. Теоретический спектр – черный цвет, экспериментальный спектр – красный цвет

Соединения  $EuRECuSe_3$  исследованы также методом ИК-спектроскопии. Все указанные селениды оказались прозрачными для ИК-излучения в диапазоне  $250$ –

4000  $\text{cm}^{-1}$ . В диапазоне 85–250  $\text{cm}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения в ИК-спектрах соединений. Экспериментальные ИК-спектры селенидов имеют пять разных профилей и согласуются с расчетными (рис. 8, 9).

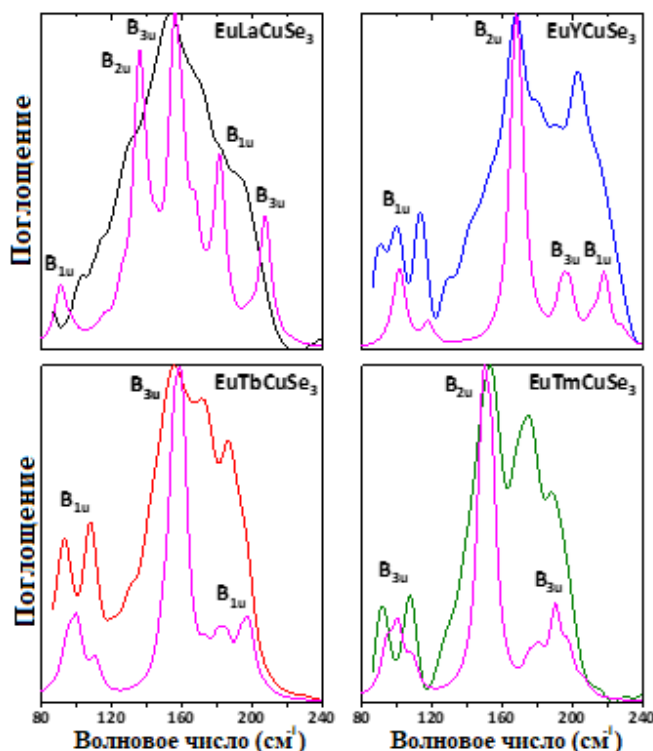


Рисунок 8 – Расчетные (пурпурный) и экспериментальные ИК-спектры  $\text{EuLaCuSe}_3$  (черный),  $\text{EuTbCuSe}_3$  (красный),  $\text{EuYCuSe}_3$  (синий) и  $\text{EuTmCuSe}_3$  (зеленый)

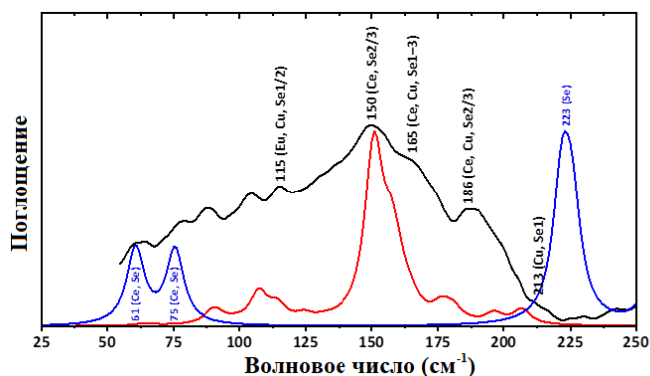


Рисунок 9 – Экспериментальный (черный) и расчетный (красный) ИК-спектры  $\text{EuCeCuSe}_3$  и расчетный ИК-спектр  $\text{CeSe}_2$  (синий)

Количество ИК-активных мод составляет 16 и 27 для пр.гр. *Стст* и *Рпта*, соответственно. Для соединения  $\text{EuCeCuSe}_3$  были рассчитаны колебания как основной фазы, так и примесной  $\text{CeSe}_2$ . Сравнение экспериментального и расчетного ИК-спектров  $\text{EuCeCuSe}_3$ , а также расчетного ИК-спектра  $\text{CeSe}_2$ , позволило выявить характерные моды (рис. 9). В частности, наиболее интенсивная мода при 150  $\text{cm}^{-1}$  соответствует колебаниям  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Se}^{2-}$ . В целом, моды с волновыми числами  $>200 \text{ cm}^{-1}$  соответствуют колебаниям  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Se}^{2-}$ , а моды с меньшими волновыми числами включают колебания всех ионов (рис. 8, 9).

В разделе 3.3 приведена зонная структура, полученная с помощью DFT-расчетов для соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  (рис. 10).

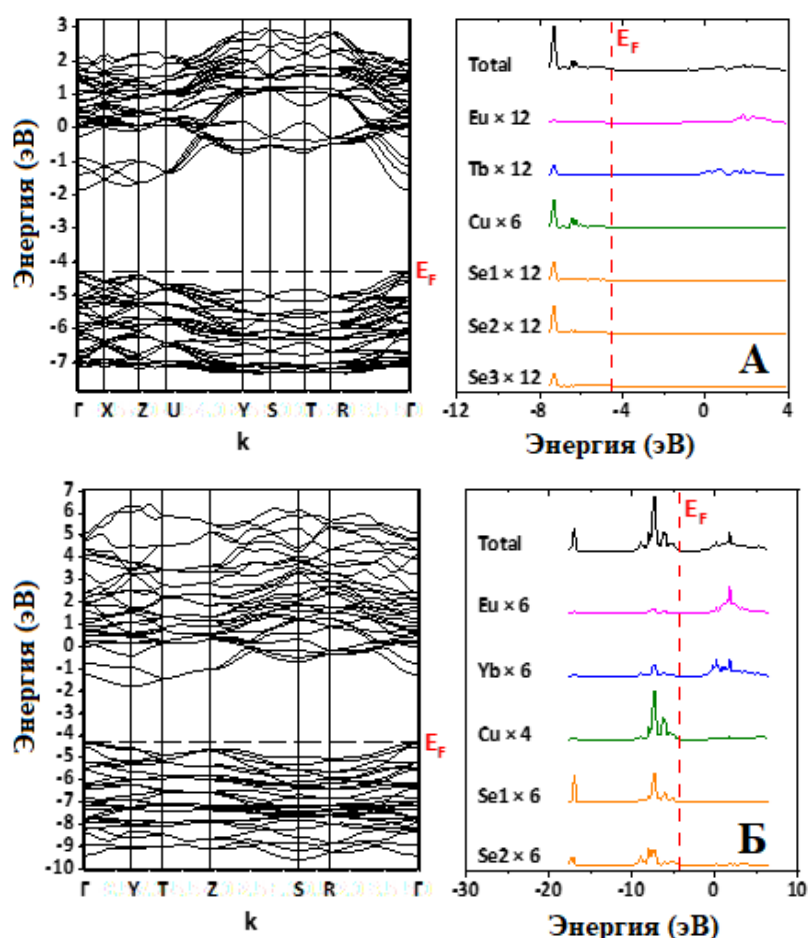


Рисунок 10 – Зонная структура и плотности состояний для  $\text{EuTbCuSe}_3$  (А) и  $\text{EuYbCuSe}_3$  (Б)

В зоне Бриллюэна путь проходит через наиболее высокосимметричные точки ромбической структуры. Для пр.гр.  $Pnma$  путь строится через  $\Gamma$ -X-Z-U-Y-S-T-R- $\Gamma$  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.  $Smct$  путь строится через  $\Gamma$ -Y-T-Z-S-R- $\Gamma$  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. Согласно расчетам, верх валентной зоны образован в основном состояниями ионов меди и селена, а низ зоны проводимости — состояниями ионов РЗЭ и европия (рис. 10).

Расчеты предсказывают прямую запрещенную зону  $\Gamma$ - $\Gamma$  для  $\text{EuRECuSe}_3$  с пр.гр.  $Pnma$  (СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$ ,  $\text{BaLaCuS}_3$  и  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ ) и непрямую запрещенную зону  $\Gamma$ -Y для  $\text{EuRECuSe}_3$  с пр.гр.  $Smct$  (СТ  $\text{KZrCuS}_3$ ). Теоретические значения ширины запрещенной зоны были определены как разница в энергии между верхней частью валентной зоны и нижней частью зоны проводимости (таблица 2). Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны  $\text{EuRECuSe}_3$  были определены с помощью модифицированной функции Кубелки-Мунка (таблица 2).

Таблица 2 – Рассчитанные и экспериментальные значения ширины запрещенной зоны соединений  $\text{EuRECuSe}_3$

Соединение	Пр.гр.	СТ	Рассчитанные значения ширины запрещенной зоны (эВ)			Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны (эВ)
			V3LYP	PBE0	PBE	
$\text{EuLaCuSe}_3$	<i>Pnma</i>	$\text{Ba}_2\text{MnS}_3$	2.63	2.78	1.25	1.54(6)
$\text{EuCeCuSe}_3$	<i>Pnma</i>	$\text{BaLaCuS}_3$	2.21	2.34	0.90	1.36(5)
$\text{Eu}_2\text{CuSe}_3$	<i>Pnma</i>	$\text{Eu}_2\text{CuS}_3$	2.38	2.50	1.00	–
$\text{EuPrCuSe}_3$	<i>Pnma</i>	$\text{Eu}_2\text{CuS}_3$	2.38	2.50	1.00	–
$\text{EuNdCuSe}_3$	<i>Pnma</i>	$\text{Eu}_2\text{CuS}_3$	2.38	2.51	1.01	–
$\text{EuSmCuSe}_3$	<i>Pnma</i>	$\text{Eu}_2\text{CuS}_3$	2.42	2.53	1.04	1.95(4)
$\text{EuGdCuSe}_3$	<i>Pnma</i>	$\text{Eu}_2\text{CuS}_3$	2.45	2.56	1.06	2.01(9)
$\text{EuTbCuSe}_3$	<i>Pnma</i>	$\text{Eu}_2\text{CuS}_3$	2.48	2.58	1.07	1.97(9)
$\text{EuDyCuSe}_3$	<i>Pnma</i>	$\text{Eu}_2\text{CuS}_3$	2.49	2.59	1.08	1.87(2)
$\text{EuHoCuSe}_3$	<i>Pnma</i>	$\text{Eu}_2\text{CuS}_3$	2.51	2.61	1.10	2.05(6)
$\text{EuYCuSe}_3$	<i>Pnma</i>	$\text{Eu}_2\text{CuS}_3$	–	–	1.04	1.19(2)
$\text{EuErCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	$\text{KZrCuS}_3$	2.52	2.62	1.12	–
$\text{EuTmCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	$\text{KZrCuS}_3$	2.54	2.65	1.13	2.06(6)
$\text{EuYbCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	$\text{KZrCuS}_3$	2.56	2.67	1.14	1.38(9)
$\text{EuLuCuSe}_3$	<i>Cmcm</i>	$\text{KZrCuS}_3$	2.59	2.69	1.15	2.09(4)

В разделе 3.4 представлены данные о магнитных свойствах  $\text{EuRECuSe}_3$ . Поскольку изучаемые сложные селениды содержат в себе магнитные ионы, были проведены экспериментальные исследования на СКВИД-магнитометре MPMS-3, а также расчеты с целью определения их теоретических магнитных характеристик.

Зависимости магнитных моментов от внешнего поля у всех образцов  $\text{EuRECuSe}_3$  при комнатной температуре имеют линейный характер, соответствующий закону Кюри для парамагнетиков, и отличаются только наклоном линии (рис. 11). На основе полученных данных были вычислены молярные магнитные восприимчивости, магнитные моменты в расчете на формульную единицу, а также константы Кюри (таблицы 3-4).

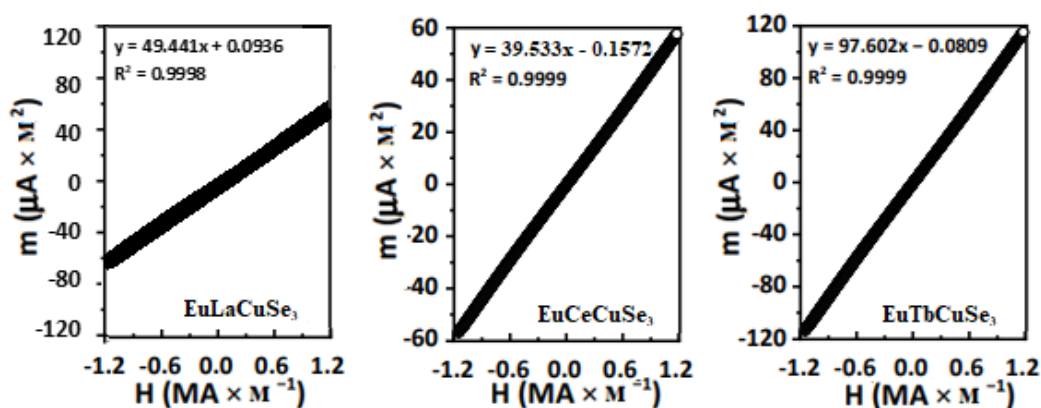


Рисунок 11 – Магнитные моменты образцов  $\text{EuRECuSe}_3$  при температуре 300 К



Таблица 3 – Магнитные характеристики соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  (пр.гр.  $Pnma$ )

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Y
Экс. $\mu_{296\text{K}}$ ( $\mu\text{B}$ )	7.86	7.98	8.28	8.46	7.87	10.86	12.90	12.94	12.95	7.85
Экс. $\mu_{15\text{K}}$ ( $\mu\text{B}$ )	7.50	7.40	8.23	8.46	–	–	10.70	11.00	12.30	10.90
Расч. $\mu$ ( $\mu\text{B}$ )	7.94	8.33	8.70	8.70	7.98	11.22	12.55	13.28	13.25	7.94
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. $C_{15\text{K}}$ ( $\text{K м}^3 \text{ кмоль}^{-1}$ )	0.090	0.086	0.106	0.112	–	–	0.190	0.190	0.24	0.190
Расч. $C$ ( $\text{K м}^3 \text{ кмоль}^{-1}$ )	0.099	0.109	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
$\theta_p$ (К)	0.2	1.7	0.5	0.8	–	–	–1.3	–0.7	–0.4	3.3

Таблица 4 – Магнитные характеристики соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  (пр. гр.  $Cmcm$ )

	Tm	Yb	Lu	Sc
Экс. $\mu_{296\text{K}}$ ( $\mu\text{B}$ )	10.99	9.00	8.38	7.96
Экс. $\mu_{15\text{K}}$ ( $\mu\text{B}$ )	12.00	8.80	14.00	7.89
Расч. $\mu$ ( $\mu\text{B}$ )	10.96	9.14	7.94	7.94
Эксп. $C_{296\text{K}}$ ( $\text{K м}^3 \text{ кмоль}^{-1}$ )	0.190	0.127	0.110	0.099
Эксп. $C_{15\text{K}}$ ( $\text{K м}^3 \text{ кмоль}^{-1}$ )	0.220	0.120	0.320	0.098
Расч. $C$ ( $\text{K м}^3 \text{ кмоль}^{-1}$ )	0.189	0.131	0.099	0.099
Тип	Ферри	Ферро	Ферро	Ферро
$\theta_p$ (К)	1.1	4.5	3.1	6.0

Рассмотрены виды зависимостей удельной намагниченности и обратной молярной магнитной восприимчивости от температуры для ферро- и ферримагнетиков (рис. 12). Анализ данных зависимостей свидетельствует о том, что соединения  $\text{EuLaCuSe}_3$ ,  $\text{EuCeCuSe}_3$ ,  $\text{EuPrCuSe}_3$ ,  $\text{EuNdCuSe}_3$ ,  $\text{EuYCuSe}_3$ ,  $\text{EuYbCuSe}_3$ ,  $\text{EuLuCuSe}_3$  и  $\text{EuScCuSe}_3$  обладают парамагнитной температурой Кюри  $\theta_p$  от 0.2 до 6 К (таблицы 3, 4). Ниже этих температур образцы, скорее всего, будут ферромагнитными. Это предположение подтверждается наличием в соединениях одного типа магнитных ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , совпадением данных измерений FC (охлажденный в магнитном поле) и ZFC (охлажденный в нулевом магнитном поле), а также линейным характером зависимости обратной восприимчивости от температуры вплоть до самых низких температур.

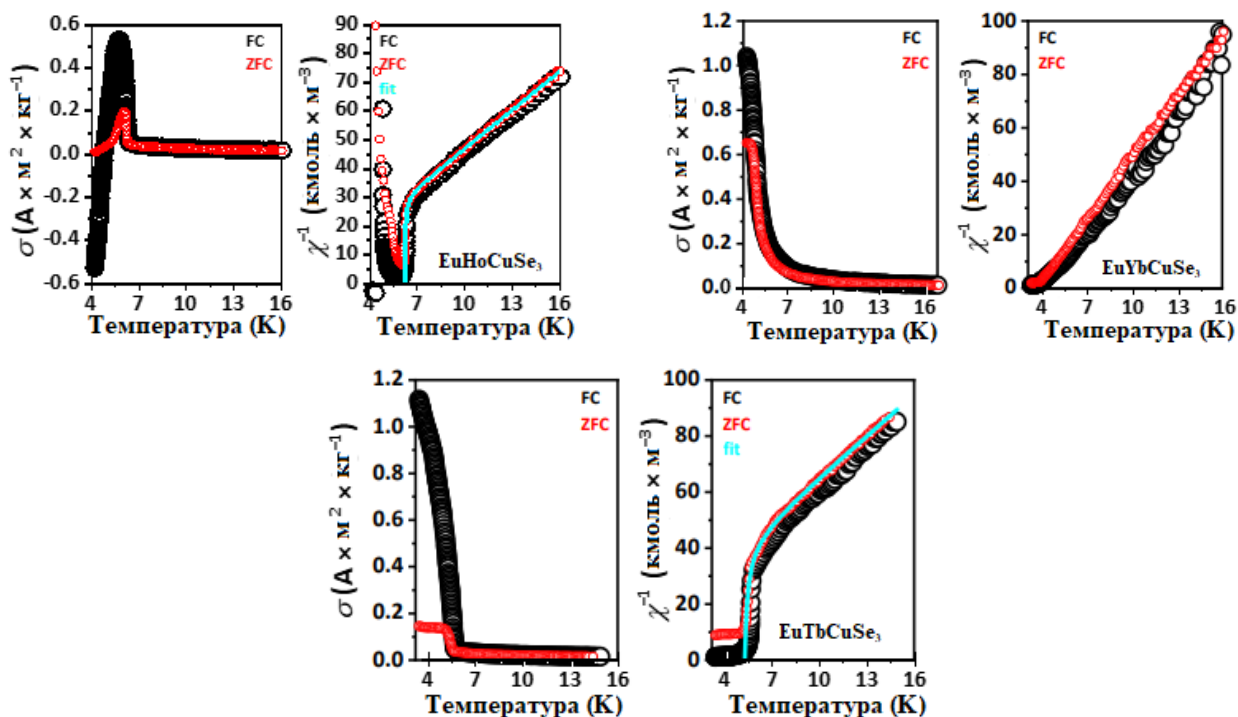


Рисунок 12 – Зависимости удельной намагниченности и обратной молярной магнитной восприимчивости от температуры для ферримагнетиков ( $\text{EuHoCuSe}_3$ ,  $\text{EuTbCuSe}_3$ ) и ферромагнетика ( $\text{EuYbCuSe}_3$ )

Зависимости обратной молярной магнитной восприимчивости для  $\text{EuGdCuSe}_3$ ,  $\text{EuTbCuSe}_3$ ,  $\text{EuDyCuSe}_3$ ,  $\text{EuHoCuSe}_3$ ,  $\text{EuErCuSe}_3$  и  $\text{EuTmCuSe}_3$  при понижении температуры демонстрируют характерный для ферримагнетиков резкий спад линейной зависимости. Намагниченность  $\text{EuHoCuSe}_3$  ниже точки Нееля выглядит существенно иначе и имеет отрицательное значение при температурах от 4.2 до 4.8 К. Аналогичные температурные зависимости обратной восприимчивости были получены для  $(\text{Tm}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{MnO}_3$  [5]. Установлено, что отрицательная намагниченность определяется по механизму отрицательной обменной связи между ферримагнитными подрешётками. Скорее всего,  $\text{EuHoCuSe}_3$  обладает сходными свойствами и относится к ферримагнетикам N-типа по Неелю.

На основе полученных данных была построена карта с магнитными переходами для соединений  $\text{EuRECuCh}_3$  (рис. 13).

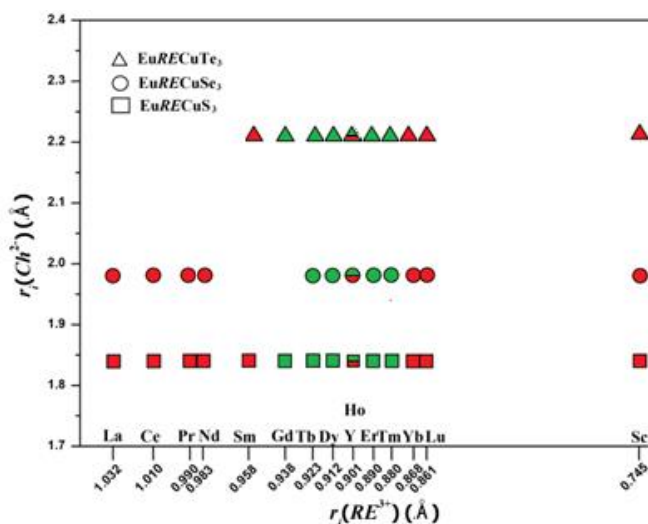


Рисунок 13 – Карта с ферро- и ферримагнитными переходами соединений  $\text{EuRECuSe}_3$ . Красный цвет – ферромагнитный переход; зеленый цвет – ферримагнитный переход

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые разработан способ синтеза поликристаллических образцов соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La, Ce, Sm, Gd-Lu}$ ) 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 монокристаллических образцов  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{Pr, Nd, Sc}$ ) методом галогенидного флюса.
2. Впервые определена кристаллическая структура соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La-Nd, Sm, Gd-Ho, Tm-Lu, Sc, Y}$ ). Соединения кристаллизуются в двух пр.гр.  $Pnma$  и  $Cmcm$  и четырех структурных типах ромбической сингонии. Соединение  $\text{EuLaCuSe}_3$  принадлежит к СТ  $\text{Ba}_2\text{MnS}_3$ ,  $\text{EuCeCuSe}_3$  – к СТ  $\text{BaLaCuS}_3$ . Соединения  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{Pr-Ho, Y}$ ) изоструктурны  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ , а  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{Tm-Lu, Sc}$ ) –  $\text{KZrCuS}_3$ . Установлено, что в ряду изоструктурных соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  наблюдается уменьшение структурных параметров, что коррелирует с уменьшением ионного радиуса  $RE^{3+}$ , и формирование наиболее симметричной структуры. Впервые установленные структурные параметры 14 новых селенидов  $\text{EuRECuSe}_3$  депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных.
3. Установлены с помощью DFT-расчетов наиболее вероятные пр.гр., СТ, структурные характеристики, фононные спектры соединений  $\text{EuRECuSe}_3$ . С привлечением *ab initio* расчетов интерпретированы экспериментальные ИК- и КР-спектры селенидов.
4. Установлено, что экспериментальные значения ширины запрещенной зоны соединений  $\text{EuRECuSe}_3$  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  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{La-Nd, Sm, Gd-Ho, Y}$ ) с пр.гр. *Pnma* и не прямой запрещенной зоны у  $\text{EuRECuSe}_3$  ( $RE = \text{Tm-Lu, Sc}$ ) с пр.гр. *Smcm*.

5. Установлено, что все соединения  $\text{EuRECuSe}_3$  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  $\text{EuTbCuSe}_3$ ,  $\text{EuDyCuSe}_3$ ,  $\text{EuGdCuSe}_3$  и  $\text{EuTmCuSe}_3$  устанавливается при 4.5-6.3 К. Соединение  $\text{EuHoCuSe}_3$  является ферримагнетиком N-типа по Неелю и проявляет эффект отрицательного намагничивания при температурах ниже 4.8 К. Для соединений  $\text{EuLaCuSe}_3$ ,  $\text{EuCeCuSe}_3$ ,  $\text{EuYCuSe}_3$ ,  $\text{EuYbCuSe}_3$ ,  $\text{EuLuCuSe}_3$ ,  $\text{EuScCuSe}_3$  установлены переходы в ферромагнитное состояние при температурах около 4 К.

### Цитируемая литература:

1. Koscielski, K.D. The structural chemistry of quaternary chalcogenides of the type  $\text{AMM}'\text{Q}_3$  / 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. 7. - Article number: 82.
3. Shahid, O. Synthesis, crystal structure, DFT, and photovoltaic studies of  $\text{BaCeCuS}_3$  / O. Shahid, S. Yadav, D. Maity, M. Deepa, M.K. Niranjana, J. Prakash // *New J. Chem.* - 2023. - V. 47. - P. 5378-5389.
4. Gladisch, F.C.  $\text{Eu}_2\text{CuSe}_3$  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.
5. 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. - Article number: 54442.

### Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

#### Статьи:

1. Grigoriev, M.V. Quaternary selenides  $\text{EuLnCuSe}_3$ : 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). - Art. 1503 (P. 1-24).
2. Grigoriev, M.V. Elucidating elusive quaternary selenide  $\text{EuCeCuSe}_3$ : 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.

3. Grigoriev, M.V. Single crystals of  $\text{EuScCuSe}_3$ : 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). - Art. 1555 (P. 1-12).

#### Патенты:

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

#### Тезисы докладов:

1. **Григорьев М.В.**, Молокеев М.С., Русейкина А.В., Киселев К.Ю. Структурные параметры соединения  $\text{EuTmCuSe}_3$  // 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. - С. 80-81.

2. **Григорьев М.В.**, Молокеев М.С., Русейкина А.В., Чернышев В.А., Киселев К.Ю. Кристаллическая структура и ширина запрещенной зоны  $\text{EuTbCuSe}_3$  // Перспективные материалы и технологии: материалы международного симпозиума. Сборник тезисов докладов. - г. Минск, 23-27 августа 2021. - С. 288.

3. **Григорьев М.В.**, Чернышев В.А., Русейкина А.В. Структура и свойства селенидов редкоземельных элементов  $\text{EuLnCuSe}_3$ : 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. - С. 81-83.

4. Соловьев Л.А., **Григорьев М.В.**, Остапчук Е.А., Русейкина А.В. Кристаллическая структура новых селенидов  $\text{EuLnCuSe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb, Lu}$ ) // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет-2021 («Сажинские чтения»). Сборник тезисов докладов. - г. Москва, 9-10 декабря 2021. - С. 175.

5. **Григорьев М.В.**, Остапчук Е.А., Русейкина А.В. Кристаллическая структура  $\text{EuGdCuSe}_3$  // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет-2021 («Сажинские чтения»). Сборник тезисов докладов. - г. Москва, 9-10 декабря 2021. - С. 194.

6. Соловьев Л.А., **Григорьев М.В.**, Чернышев В.А., Русейкина А.В., Кара Д.М. Кристаллическая структура и ширина запрещенной зоны селенида  $\text{EuLaCuSe}_3$  // Девятая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Сборник тезисов докладов. - г. Москва, 22-26 ноября 2021. - С. 159.

7. **Григорьев М.В.**, Русейкина А.В., Кара Д.М. Термические свойства новых ромбических селенидов  $\text{EuLnCuSe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) // Девятая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Сборник тезисов докладов. - г. Москва, 22-26 ноября 2021. - С. 59.
8. Соловьев Л.А., **Григорьев М.В.**, Русейкина А.В. Кристаллическая структура ромбических селенидов  $\text{EuLnCuSe}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Y}$ ) // Девятая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Сборник тезисов докладов. - г. Москва, 22-26 ноября 2021. - С. 157.
9. Соловьев Л.А., **Григорьев М.В.**, Русейкина А.В. Применение метода минимизации производной разности для уточнения кристаллической  $\text{EuDyCuSe}_3$  // Девятая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». Сборник тезисов докладов. - г. Москва, 22-26 ноября 2021. - С. 158.
10. **Grigoriev M.V.**, Locke R., Ruseikina A.V., Schleid Th. Crystal structure of  $\text{EuScCuSe}_3$  // Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF' 2022). Abstracts. - Nizhniy Novgorod, April 05-07, 2022. - P. 66.
11. **Григорьев М.В.**, Гармонов А.А., Русейкина А.В., Schleid Th. Ферромагнитный переход в  $\text{EuScCuSe}_3$  // Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2022). Сборник тезисов докладов. - г. Новосибирск, 27-30 сентября 2022. - С. 121.
12. **Григорьев М.В.**, Гармонов А.А., Великанов Д.А., Русейкина А.В. О магнитных свойствах соединений  $\text{EuSmCuSe}_3$  и  $\text{EuGdCuSe}_3$  // Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM-2022). Сборник тезисов докладов. - г. Новосибирск, 27-30 сентября 2022. - С. 122.
13. Aleksandrovsky A.S., **Grigoriev M.V.**, Elyshev A.V., Ostapchuk E.A., Ruseikina A.V. The direct band gap for  $\text{EuCeCuSe}_3$  and regularities in  $\text{EuLnCuSe}_3$  sequence // The Sixth International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”. Abstracts. - Moscow, September 26-30, 2022. - P. 326.
14. **Григорьев М.В.**, Гармонов А.А., Русейкина А.В., Schleid Th. Низкотемпературные ферромагнетики  $\text{EuPrCuSe}_3$  и  $\text{EuNdCuSe}_3$  // Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет-2022 («Сажинские чтения»). Сборник тезисов докладов. - г. Москва, 23-25 ноября 2022. - С. 155-156.
15. Чернышев В.А., **Григорьев М.В.**, Остапчук Е.В., Русейкина А.В. Спектроскопия комбинационного рассеяния  $\text{EuCeCuSe}_3$  // «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2022» и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение». Сборник тезисов докладов. - г. Екатеринбург, 10-13 октября 2022. - С. 382-384.
16. **Григорьев М.В.**, Чернышев В.А., Русейкина А.В., Шинкевич В.О. Кристаллическая и зонная структуры соединения  $\text{EuTmCuSe}_3$  // Перспективные материалы и технологии. - г. Минск, 23-27 августа 2021. - С. 292-293.

## Благодарности

Автор диссертации выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Русейкиной Анне Валерьевне за постановку задачи и помощь в обсуждении результатов. За помощь в проведении отдельных экспериментов и обсуждении результатов автор благодарит Prof. Dr. Th. Schleid, к.х.н. Сафина Д.А., к.т.н. Молокеева М.С., к.т.н. Орешонкова А.С., к.ф.-м.н. Гармонова А.А., к.ф.-м.н. Чернышева В.А., д.х.н. Кертмана А.В., к.ф.-м.н. Александровского А.С., д.ф.-м.н. Великанова Д.А., к.ф.-м.н. Крылова А.С., к.ф.-м.н. Крылову С.Н., к.х.н. Елышева А.В. Отдельную благодарность диссертант выражает «Лаборатории теории и оптимизации химических и технологических процессов» ТюмГУ за предоставление материальной базы для выполнения диссертационной работы.