

ДОПИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$ (Ln = Y, Lu) СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

© 2021 г. И. А. Разумкова*, Н. О. Азарапин, Ю. В. Середина, С. А. Басова

Тюменский государственный университет, ул. Володарского 6, Тюмень, 625003 Россия

*e-mail: razumkova@list.ru

Поступило в Редакцию 18 февраля 2021 г.

После доработки 18 февраля 2021 г.

Принято к печати 25 февраля 2021 г.

Методом твердофазного синтеза получено соединение CuSc_3S_5 , кристаллизующееся с образованием структуры шпинели ($Fd\bar{3}m$). Рассчитаны области допирования соединения ионами иттрия и лютеция. Методами рентгенофазового и микроструктурного анализа установлено, что структура шпинели сохраняется для соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Y}_x\text{S}_5$ ($x = 0-0.4$) и $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$ ($x = 0-0.7$), наблюдается прямо пропорциональное увеличение параметра элементарной ячейки соединения от количества иона-допанта.

Ключевые слова: шпинель, сульфиды лантанидов, допирование

DOI: 10.31857/S0044460X21040181

В системе $\text{Sc}_2\text{S}_3\text{--Cu}_2\text{S}$ установлено образование двух сложных сульфидов, плавящихся incongruently: CuScS_2 , гексагональная сингония, a 0.3734, c 0.6102 нм, пространственная группа $P3m1$; CuSc_3S_5 , кубическая сингония, a 1.0481 нм, пространственная группа $Fd\bar{3}m$ [1]. Образование соединений со структурой шпинели (FeLn_2S_4 , FeSc_2S_4 , MnLn_2S_4 и ZnLn_2S_4) характерно для завершающих ряд редкоземельных элементов в системах $\text{FeS--Ln}_2\text{S}_3$ [2–4], $\text{MnS--Ln}_2\text{S}_3$ [5, 6] и $\text{ZnS--Ln}_2\text{S}_3$ [7,8].

Шпинели представляют собой класс керамических материалов, которые обычно описываются химической формулой AB_2Q_4 или MA_2Q_4 (A^{II} , B^{III} и M^{IV} – катионы) [9, 10]. Типичная кубическая структура шпинели относится к пространственной группе $Fd\bar{3}m$ (227), в которой атомы металлов А и В расположены в центре тетраэдрических и октаэдрических координационных многогранников соответственно. Материалы со структурой шпинели проявляют оптические, электрические, термодинамические и магнитные свойства, позволяющие использовать их для многочисленных приложений в геофизике, магнетизме, катализе и окружающей среде [11–14].

Сложные сульфиды меди и скандия обладают полупроводниковыми свойствами [15,16]. При комнатной температуре CuScS_2 – n -полупроводник, Cu_3ScS_3 – p -полупроводник [17, 18]. Ширина запрещенной зоны для собственной проводимости Cu_3ScS_3 $\Delta E_s = 1.86$ эВ, тогда как для CuScS_2 $\Delta E_s = 2.30$ эВ [19]. С повышением температуры величина термо-ЭДС для фазы CuScS_2 уменьшается [17].

С целью определения полупроводниковых свойств нами установлены области существования соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$ (Ln = Lu, Y). При соотношении исходных компонентов Cu_2S и Sc_2S_3 1:3 образуется сложный сульфид CuSc_3S_5 . Дифрактограмму соединения CuSc_3S_5 уточняли на основе структуры $\text{Fe}_{0.85}\text{Sc}_{2.1}\text{S}_4$ со структурой шпинели. Параметр элементарной ячейки после уточнения a составил 1.0486 нм (рис. 1).

Кристаллическая структура соединения CuSc_3S_5 повторяет мотивы соединения NaCl : в катионных позициях располагаются атомы скандия или меди, а в анионных – атомы серы. Дополнительный атом меди находится в тетраэдрическом окружении анионов серы. Средняя длина связи Cu--S 0.2337 нм. Ионы скандия и меди в совместном положении координируют 6 ионов серы, об-

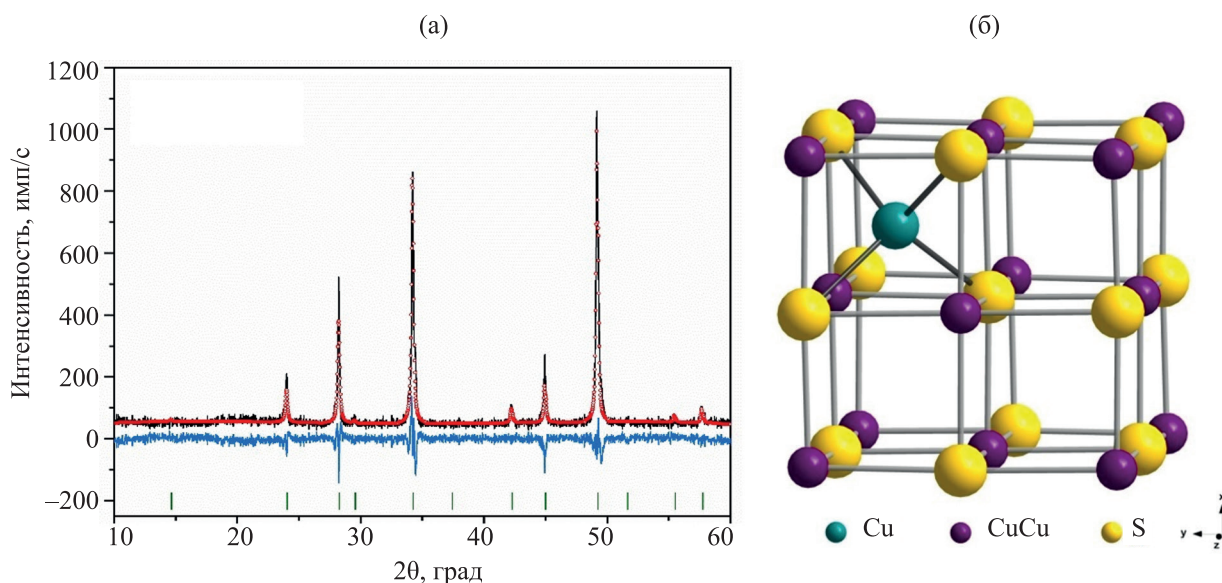


Рис. 1. Дифрактограмма образца CuSc_3S_5 после уточнения методом Ритвельда (а) и кристаллическая структура элементарной ячейки CuSc_3S_5 (б).

разуя форму октаэдра. Октаэдры ScCuS_6 включают 4 атома серы со средним расстоянием Sc/Cu-S 0.3762 нм.

В квазибинарных системах $\text{MnS-Ln}_2\text{S}_3$, $\text{FeS-Ln}_2\text{S}_3$ обнаружено существование соединений MLn_2S_4 , кристаллизующихся в кубической сингонии со структурой шпинели. В качестве критерия определения области допирования был выбран метод приведенного радиуса катионов.

Значение приведенного радиуса катионов, рассчитанное по формуле (1) для известных сложных сульфидов, следует рассматривать как фактор, определяющий тип структуры и интервалы устойчивости в областях существования соединений [5]. Приведенный радиус представляет собой среднее арифметическое из значений радиусов катионов, взятых из их координационных чисел для данной структуры.

$$r_{\text{пр}}(\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5) = \frac{r\text{Cu}^+(KЧ = 4) + (3-x)[r\text{Sc}^{+3}(KЧ = 6)] + x[r\text{Ln}^{+3}(KЧ = 6)]}{n} Z. \quad (1)$$

Здесь Z – число формульных единиц, n – число атомов катионов [20].

Для соединений MLn_2S_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}$) пограничные значения приведенного радиуса катионов изменяются в диапазоне 0.595–0.648 нм [4–8]. Исходя из полученных результатов, можно предположить существование соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Y}_x\text{S}_5$ с максимальным значением $x = 1.5$, а соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$ – с максимальным $x = 2.5$.

Для экспериментального подтверждения существования соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) были синтезированы допированные образцы $\text{CuSc}_{3-x}\text{Y}_x\text{S}_5$ ($x = 0.1-1.0, 1.5$) (рис. 2) и $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$ ($x = 0.1-1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) (рис. 3).

По результатам рентгенофазового и микроструктурного анализа, образцы пограничного состава $\text{CuSc}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{S}_5$ и $\text{CuSc}_{0.5}\text{Lu}_{2.5}\text{S}_5$, рассчитанные по данным приведенного радиуса, – многофазные. На дифрактограммах присутствуют рефлексы исходных сульфидов лантанидов и фазы CuSc_3S_5 . Образцы $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$ сохраняют двухфазность при $x > 0.4$ для Y^{3+} и $x = 0.7$ для Lu^{3+} . Для соединения $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$ ($x > 0.6$) отмечается отсутствие рефлекса (2 2 0) и сильное уменьшение интенсивности рефлексов ($h 1 1$) с сохранением структуры шпинели и переходом к структуре FeSc_2S_4 . Это может быть связано с полным переходом катионов меди в тетраэдрическую координацию из окта-

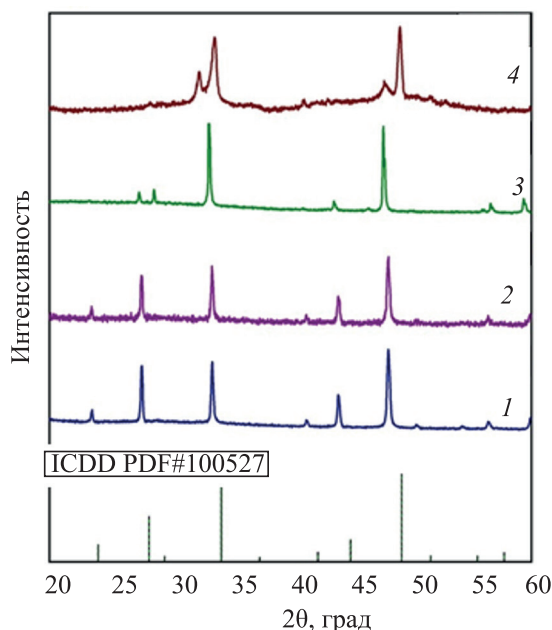


Рис. 2. Рентгенограмма образцов соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$. $x = 0.3$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 1.0 (4).

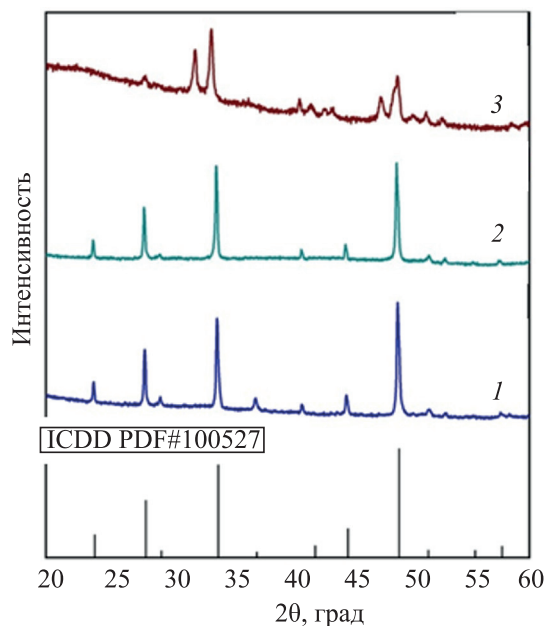


Рис. 3. Рентгенограммы образцов соединений $\text{CuSc}_{3-x}\text{Y}_x\text{S}_5$. $x = 0.1$ (1), 0.4 (2), 0.5 (3).

эдрической узловой координации вследствие вытеснения атомов меди атомами лютеция.

Различия областей существования твердого раствора для соединений, допированных ионами лантанидов, обусловлены меньшим ионным радиусом лютеция [$r\text{Lu}^{+3}$ (кч 6) 0.0861 нм] [21] по сравнению с ионом иттрия [$r\text{Y}^{+3}$ (кч 6) 0.0900 нм] [21]. Средние размеры радиуса ионов лютеция гораздо ближе к средним значениям ионного радиуса скандия [$r\text{Sc}^{+3}$ (кч 6) 0.0745 нм] [21], что позволяет заменить примерно 1/3 ионов скандия на ионы лютеция в структуре соединения CuSc_3S_5 . Внедрение в соединение CuSc_3S_5 ионов с большим ионным радиусом приводит к практически линейному увеличению параметров элементарной ячейки (рис. 4).

Особенность структуры CuSc_3S_5 не была учтена при расчете приведенного радиуса, поскольку классическая формула для шпинели $\text{A}^{+2}\text{B}_2^{+3}\text{O}_4$ или $\text{A}^{+2}(\text{A}^{+2}\text{B}^{+3})\text{O}_4$ нарушается и представляет собой $(\text{C}^{+1}\text{B}^{+3})\text{B}_2^{+3}\text{O}_4$. В этом случае сохраняется общая структура с координацией иона Cu^{+1} 4 или 6.

В твердых растворах, образованных по типу замещения, допирующие ионы лантанидов способны заменить ион меди только в позициях координационного числа 6. Это приводит к уменьшению области существования твердого раствора по срав-

нению с теоретически рассчитанными значениями. Однако в соединениях $\text{A}^{+2}\text{B}_2^{+3}\text{O}_4$ со структурой шпинели данный метод расчета должен работать достаточно точно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы соединений CuSc_3S_5 и $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$ ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Y}$) получены сплавлением исходных

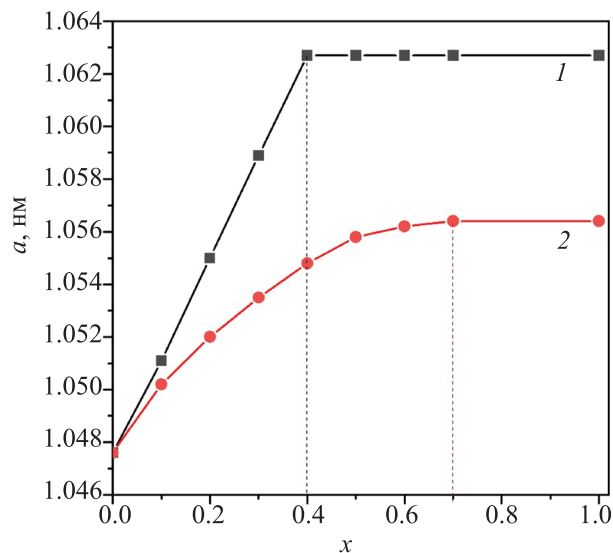


Рис. 4. Зависимость изменения параметра a элементарной ячейки при изменении состава $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$. $\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Lu (2).

сульфидов в стехиометрических соотношениях в графитовых тиглях, нагретых индукционным воздействием до 1300°C [22–24]. Для гомогенизации образцов проведен отжиг образцов в вакуумированных кварцевых ампулах при 700°C в течение 20 сут [1]. Исходный сульфид меди получен в ампуле из элементов S (99.9984%) и Cu (99.9890%). Полуторные сульфиды скандия, иттрия и лютеция синтезированы по стандартным методикам из оксидов (чистота 99.98%) в потоке сульфидирующих газов CS_2 и H_2S при $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ в течение 20–25 ч [1, 22–24].

Рентгенофазовый анализ кристаллических образцов проводили с помощью дифрактометра ДРОН-7 с графитовым монохроматором, CuK_α -излучение. Для качественного анализа рентгенограмм применяли программный комплекс PDWin 4.0 с кристаллографической базой данных ICDD PDF-2. Параметры элементарной решетки уточняли с помощью программного обеспечения PowderCell 2.4. Для визуализации кристаллической структуры элементарной ячейки использовали пакет программного обеспечения Diamond 3. Микроструктурный анализ проводили на полированных и протравленных шлифах на металлографическом микроскопе МЕТАМ ЛВ 31.

Области существования твердых растворов $\text{CuSc}_{3-x}\text{Y}_x\text{S}_5$ и $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$ рассчитывали, используя значения приведенных радиусов для ранее изученных соединений со структурой шпинели. Подобраны оптимальные условия синтеза соединения CuSc_3S_5 и допированных составов на его основе при совместном сплавлении с последующим отжигом исходных сульфидов лантанидов и меди в стехиометрическом соотношении. Соединение CuSc_3S_5 , кристаллизующееся в структуре шпинели, имеет пределы допирования ионами Y и Lu до образования структур $\text{CuSc}_{2.6}\text{Y}_{0.4}\text{S}_5$ и $\text{CuSc}_{2.3}\text{Lu}_{0.7}\text{S}_5$. По данным порошковой рентгеновской дифракции, для сложного сульфида $\text{CuSc}_{2.4}\text{Lu}_{0.6}\text{S}_5$ структурный тип сохраняется, но происходит перераспределение относительных интенсивностей рефлексов из-за понижения координационного числа Cu^+ при изменении узлового положения на объемное в рамках элементарной ячейки.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-42-02003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Razumkova I.A., Andreev O.B.* // ЖНХ. 2016. Т. 61. С. 1087; *Razumkova I.A., Andreev O.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. P. 1035. doi 10.1134/S0036023616080131
2. *Morey J.R., Plumb K.W., Pasco C.M., Trump B.A., McQueen T.M., Koohpayeh S.M.* // J. Cryst. Growth. 2016. Vol. 454. P. 128. doi 10.1016/j.jcrysgro.2016.09.014
3. *Tomas A., Brossard L., Guittard M.* // J. Solid State Chem. 1980. Vol. 34. N 1. P. 11. doi 10.1016/0022-4596(80)90396-5
4. *Андреев О.В., Андреева В.М.* // Неорг. матер. 1991. Т. 27. № 9. С. 2261.
5. *Андреев О.В., Моница Л.Н.* // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 9. С. 1202; *Andreev O.V., Monina L.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59. N 9. P. 971. doi 10.1134/S0036023614090034
6. *Barahona P., Llanos J., Peña O.* // J. Mater. Chem. (C). 2006. Vol. 16. N 16. P. 1567.
7. *Bouhemadou A., Al-Essa S., Allali D., Ghebouli M.A., Bin-Omran S.* // Solid State Sci. 2013. Vol. 20. P. 127. doi 10.1016/j.solidstatesciences.2013.03.016
8. *Bouhemadou A., Uğur G. Uğur Ş., Al-Essa S., Ghebouli M.A., Khenata R., Bin-Omran S., Al-Douri Y.* // Comput. Mater. Sci. 2013. Vol. 70. P. 107. doi. 10.1016/j.commat.2013.01.004
9. *Bouhemadou A., Haddadi K., Khenata R., Rached D., Bin-Omran S.* // Physica (B). 2012. Vol. 407. N 12. P. 2295. doi 10.1016/j.physb.2012.03.017
10. *Obeid M.M., Mogulkoc Y., Edrees S.J., Ciftci Y.O., Shukur M.M., Al-Marzooqee M.H.* // Mater. Res. Bull. 2018. Vol. 108. P. 255. doi 10.1016/j.materresbull.2018.09.013
11. *Huang S., Wei Z., Wu X., Shi J.* // J. Alloys Compd. 2020. Vol. 825. P. 154004. doi 10.1016/j.jallcom.2020.154004
12. *Fritsch D.* // J. Phys. Condens. Matter. 2018. Vol. 30. N 9. P. 095502.
13. *Kim K.J., Heo J.W.* // J. Korean Phys. Soc. 2012. Vol. 60. N 9. P. 1376. doi 10.3938/jkps.60.1376

14. *Joshi S., Kumar M., Chhoker S., Srivastava G., Jewariya M., Singh V.N.* // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1076. P. 55. doi 10.1016/j.molstruc.2014.07.048
15. *Scanlon D.O., Watson G.W.* // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97. N 13. P. 131904. doi 10.1016/0022-3697(71)90055-2
16. *Dismukes J.P., Smith R.T., White J.G.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1971. Vol. 32. N 4. P. 913. doi 10.1063/1.3491179
17. *Алиев У.М., Гамидов Р.С., Гусейнов Г.Г., Алиджанов М.А.* // *Неорг. матер.* 1973. Т. 9. № 5. 843. *Aliev U.M., Gamidov R.S., Guseynov G.G., Alidzhanov M.A.* // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Neorg. Mater.* 1973. Vol. 9. N. 5. P. 843.
18. *Li S., Ma R., Zhang X., Li X., Zhao W., Zhu H.* // *Mater. Des.* 2017. Vol. 118. P. 163. doi 10.1016/j.matdes.2017.01.037
19. *Madelung O.* *Semiconductors.* Berlin: Springer, 1992. P. 81.
20. *Андреев П.О., Ельишев А.В., Солодовников А.О.* // *ЖНХ.* 2012. Т. 57. № 9. С. 1359; *Andreev P.O., Elyshev A.V., Solodovnikov A.O.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57. N 9. P. 1276. doi 10.1134/S0036023612090021
21. *Shannon R.T., Prewitt C.T.* // *Acta Crystallogr. (B).* 1970. Vol. 26. N 7. P. 1046.
22. *Андреев О.В., Митрошин О.Ю., Разумкова И.А.* // *ЖНХ.* 2007. Т. 52. № 7. С. 1239; *Andreev O.V., Mitroshin O.Y., Razumkova I.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 52. N 7. P. 1161. doi 10.1134/S0036023607070303
23. *Андреев О.В., Митрошин О.Ю., Хрнтохин Н.А., Разумкова И.А.* // *ЖНХ.* 2008. Т. 53. № 3. С. 488; *Andreev O.V., Mitroshin O.Y., Khritokhin N.A., Razumkova I.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 53. N 3. P. 440. doi 10.1134/S0036023608030182
24. *Андреев О.В., Митрошин О.Ю., Хрнтохин Н.А., Разумкова И.А.* // *ЖНХ.* 2008. Т. 53. № 2. С. 366; *Andreev O.V., Mitroshin O.Y., Razumkova I.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 53. N 2. P. 323. doi 10.1134/S0036023608020277

Doping of Spinel Structure Compounds $\text{CuSc}_{3-x}\text{Ln}_x\text{S}_5$ (Ln = Y, Lu)

I. A. Razumkova*, N. O. Azarapin, Y. V. Seredina, and S. A. Basova

Tyumen State University, Tyumen, 625003 Russia

*e-mail: razumkova@list.ru

Received February 18, 2021; revised February 18, 2021; accepted February 25, 2021

A compound with the composition CuSc_3S_5 crystallizing in the spinel structure type (space group $Fd\bar{3}m$) with a 1.0481 nm was obtained by solid-phase synthesis. In accordance with the given radius, the regions of compound doping with yttrium and lutetium ions are calculated. As established by XRD and microstructural analysis, the structural type of spinel is retained up to the compositions $\text{CuSc}_{3-x}\text{Y}_x\text{S}_5$ ($x = 0-0.4$) and $\text{CuSc}_{3-x}\text{Lu}_x\text{S}_5$ ($x = 0-0.7$), thus, there is observed a directly proportional increase in the cell parameter of the compound dependent on the amount of doped ion.

Keywords: spinel, lanthanides sulfides, doping