

На правах рукописи

ПОМЕЛОВА Татьяна Александровна

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ  
ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЛАНТАНОИДОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель**

доктор химических наук, главный научный сотрудник  
Наумов Николай Геннадьевич

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, заведующий лабораторией  
Исупов Виталий Петрович,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии твердого тела и механохимии  
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

доктор химических наук, заведующий лабораторией  
Шевельков Андрей Владимирович  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова» г. Москва

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский  
государственный университет», г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «13» февраля 2019 года в 12-00 час.  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН  
и на сайте <http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «13» декабря 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Одной из важнейших тенденций современного материаловедения является разработка методов получения двумерных объектов, линейные размеры которых ограничены в одном из кристаллографических направлений таким образом, что свойства таких объектов значительно отличаются от трехмерных аналогов. Исследования двумерного слоя графита – графена, показали качественно свойства данного материала. Позднее были получены в одно-или малослойном состоянии неорганические аналоги графена: h-BN, MoS<sub>2</sub> и др. На данный момент число изучаемых 2D-материалов достаточно велико (халькогениды переходных металлов, силицен, двойные слоистые гидроксиды, Ni(OH)<sub>2</sub>, слоистые глины, перовскитоподобные ниобаты и многие другие), и поиск новых соединений, которые можно получить в малослойном состоянии, продолжается. Известные методы синтеза 2D-материалов включают в себя отщепление скотчем от объемного кристалла, химическое осаждение из газовой фазы, или органический синтез из молекулярных предшественников. Одним из наиболее перспективных методов получения подобных материалов является жидкофазная эксфолиация (англ. Liquid Phase Exfoliation, **LPE**), при которой происходит расщепление помещенного в подходящий растворитель или раствор поверхностно-активного вещества (**ПАВ**) объемного образца под воздействием ультразвука или механического воздействия. Последние исследования показывают, что данный метод применим и в случае слоистых соединений с заряженными слоями.

В отличие от слоистых халькогенидов других переходных металлов, диспергирование халькогенидов редкоземельных элементов (**РЗЭ**) не изучено. В целом, синтез любых наноструктур лантаноидов, не включающих в себя связи **Ln-O** или **Ln-F** (**Ln** = La-Lu, Y, Sc), является достаточно сложной экспериментальной задачей из-за высокой оксофильности иона **Ln<sup>3+</sup>**. Как следствие, в литературе имеются лишь отрывочные сведения, о свойствах наночастиц (**НЧ**), ограниченного числа соединений со связями **Ln-Q** (**Q** = S, Se, Te). Немногочисленные работы, в которых удалось подобрать условия получения таких **НЧ**, показывают высокий потенциал их применения в различных областях, (таких как, например, конверсия солнечной энергии [1] или катализ [2]) но отсутствие удобных препаративных методик мешает развитию данного направления. Жидкофазная эксфолиация, являясь универсальным методом получения наночастиц слоистых соединений, может оказаться эффективной в данном случае.

Таким образом, проблематика данного исследования стоит на стыке двух актуальных вопросов современной нанотехнологии – это расшире-

ние числа новых 2D-материалов, потенциально обладающих интересными физико-химическими свойствами и разработка методик получения наночастиц халькогенидов лантаноидов.

**Степень разработанности темы.** Несмотря на все преимущества использования методов «сверху вниз» для решения проблем синтеза НЧ халькогенидов лантаноидов, на сегодняшний день данный подход практически не используется. В литературе представлены только единичные работы; большинство исследователей пробует адаптировать сольвотермальный метод, используя сложные комплексы лантаноидов, однако универсальных методик, применимых для широкого круга соединений до сих пор не предложено. Наибольшее количество работ по данной теме посвящено  $\text{EuS}$  и  $\text{EuSe}$  – соединениям, в которых европий двухвалентен, и, как следствие, менее оксофилен, что позволяет легче получать наночастицы данного состава.

На данный момент в литературе представлено большое количество работ, посвященных LPE, однако для лантаноидов описано применение данного метода с некоторыми модификациями только в случае двойных слоистых оксидов [3, 4]. Кроме того, расширение метода LPE на случай соединений с ионной связью между слоями (количество которых достаточно велико) является важной задачей для дальнейшего развития синтетических подходов к получению новых наноструктурных материалов.

**Целью** данной работы является разработка методов получения наночастиц слоистых халькогенидов лантаноидов с использованием жидкофазной эксфолиации и исследование свойств получаемых наночастиц.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- оптимизация методик синтеза исходных слоистых бинарных, тройных и четверных соединений лантаноидов состава  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ),  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) с целью получения их в препаративных количествах; структурная и спектроскопическая характеристика исходных соединений;
- разработка способа получения наночастиц халькогенидов лантаноидов состава  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ),  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) методом прямой жидкофазной эксфолиации в полярных органических растворителях под воздействием ультразвука;
- исследование полученных суспензий, наночастиц и пленок комплексом методов физико-химического анализа.

**Научная новизна.** В ходе работы впервые показано, что слоистые халькогениды  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ),  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) под действием ультразвука образуют

устойчивые коллоидные растворы. Подобраны подходящие дисперсионные среды для каждого из соединений.

Впервые получены нанопластины халькогенидов лантаноидов состава  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) и  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ), показано, что толщина данных нанолayers составляет 1-15 нм, что значительно меньше их латеральных размеров (50-600 нм).

Показано увеличение интенсивности люминесценции пленок  $\text{KLaS}_2:\text{Ln}'$  ( $\text{Ln}' = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ), получаемых фильтрованием дисперсий по сравнению с объемными образцами.

Получены кристаллы и впервые определены структуры соединений  $\text{LaTe}_3$ ,  $\text{HoTe}_3$  и  $\text{KLa}_2\text{CuS}_6$ . Впервые получены соединения  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и  $\text{CsPr}_2\text{CuS}_6$ , выращены кристаллы и определена их структура.

**Практическая значимость.** Предложенные методы и выявленные закономерности образования и диспергирования слоистых халькогенидов лантаноидов могут быть использованы при целенаправленном получении новых материалов на их основе.

Решение проблемы синтеза НЧ халькогенидов лантаноидов в случае слоистых фаз открывает возможность исследования их свойств и поиска возможных применений коллоидных растворов и пленок, а также создания композитов на их основе.

Предложенный в рамках данной работы метод получения полисульфидов щелочных металлов из карбонатов может быть интересен исследователям, работающим в сфере неорганического синтеза халькогенидов.

Исследованный способ получения НЧ является достаточно общим и может быть распространен на широкий круг халькогенидов РЗЭ слоистой структуры с различной природой слоев.

Данные по кристаллическим структурам новых соединений, полученных в рамках настоящего исследования соединений, депонированы в банках структурных данных и являются общедоступными.

Показано увеличение интенсивности люминесценции пленок  $\text{KLaS}_2:\text{Ln}'$  ( $\text{Ln}' = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ), полученных из коллоидных растворов, по сравнению с люминесценцией объемных образцов.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Исходные халькогениды лантаноидов были получены в условиях ампульного синтеза ( $\text{LnTe}_3$ ,  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ ) или спекания в атмосфере аргона ( $\text{KLnS}_2$ ). Для синтеза полисульфидов щелочных металлов, являющихся прекурсорами для  $\text{KLnS}_2$ ,  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  и  $\text{CsLn}_2\text{CuS}_6$ , была разработана методика их получения из соответствующих карбонатов. Исходные соединения характеризовали методами порошковой дифрактометрии, энергодисперсионного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. Получение коллоидных растворов и наночастиц проводили обработкой ультразвуком по-

рошков халькогенидов в различных безводных растворителях. Полученные коллоидные растворы характеризовали электронными спектрами поглощения, размер и форму наночастиц определяли из результатов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС). Электрокинетический потенциал наночастиц определяли методом фазового анализа рассеянного света. Фильтрованием коллоидных дисперсий были получены пленки на фильтрах из ацетата целлюлозы или  $Al_2O_3$ , их фазовая и спектроскопическая идентичность доказаны методами порошковой дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии).

#### **На защиту выносятся:**

- методики синтеза соединений состава  $LnTe_3$  ( $Ln = La, Ho$ ), основанные на транспортной реакции с использованием иода как транспортного агента; методики синтеза  $KLn_2CuS_6$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ) методом ампульного синтеза, а также методика получения  $KLnS_2$  ( $Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu$ ), включающая в себя высокотемпературное взаимодействие сульфидов калия и лантаноида;

- данные по диспергированию и получению коллоидных растворов слоистых халькогенидов лантаноидов  $LnTe_3$  ( $Ln = La, Ho$ ),  $KLnS_2$  ( $Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu$ ),  $KLn_2CuS_6$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ) под воздействием ультразвука в органических растворителях различной природы при отсутствии ПАВ; достигнутые концентрации дисперсной среды и морфология получаемых наночастиц;

- методики выращивания монокристаллов с применением высокотемпературных растворов в избытке галогенидов ( $LnTe_3$ ) или полисульфидов ( $KLn_2CuS_6$ ) щелочных металлов и результаты рентгеноструктурных исследований соединений  $LaTe_3$ ,  $HoTe_3$ ,  $KLn_2CuS_6$  ( $Ln = La, Pr-Sm$ ) и  $CsPr_2CuS_6$ ; их кристаллохимическая интерпретация;

- экспериментальные результаты исследований суспензий наночастиц и пленок слоистых халькогенидов лантаноидов состава  $LnTe_3$  ( $Ln = La, Ho$ ),  $KLnS_2$  ( $Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu$ ),  $KLn_2CuS_6$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ) методами ФКС, ПЭМ, АСМ, рентгеновской дифрактометрии и КР-спектроскопии, подтверждающие присутствие малослойных наночастиц, сохраняющих фазовую и спектроскопическую идентичность объемным образцам.

**Личный вклад автора.** Диссертант самостоятельно проводила все описанные в экспериментальной части синтеза соединений и получение дисперсий. Подготовка образцов для элементного анализа, микроскопии и спектроскопических исследований, а также обработка, интерпретация и анализ полученных экспериментальных данных выполнены лично

диссертантом. Характеризация образцов проводилась при непосредственном участии диссертанта. Автор участвовала в постановке задач, решаемых в диссертации, в обсуждении полученных результатов. Подготовка научных статей осуществлялась совместно с соавторами.

**Апробация работы.** Основные результаты работы обсуждались и докладывались на следующих 6 конференциях: 53-й Международная научная студенческая конференция МНСК-2015, (Новосибирск, 2015); П-й Байкальский материаловедческий форум, (Улан-Удэ, 2015); Химическая технология наноматериалов, (Москва, 2015); International workshop «CLUSPOM-Altay» 2016 on metal clusters and polyoxometallates, (пос. Катунь, Алтайский край, 2016), Muroran International Rare Earths Workshop 2016 (Rusutsu, Japan, 2016), Конкурс-конференция молодых учёных, посвященная 60-летию ИХХ СО РАН, (Новосибирск, 2017).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликованы 4 статьи, из них 1 – в российском рецензируемом журнале и 3 статьи в рецензируемых зарубежных журналах; все публикации входят в международную базу научного цитирования Web of Science, а также 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов основывается на согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов. Результаты работы обсуждены на отечественных и международных конференциях со специалистами, а также прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах.

**Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия.** Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 122 страницах, состоит из введения, литературного обзора (глава 1), описания экспериментальных и синтетических методик (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), заключения, выводов и списка цитируемой литературы (173 наименования) и включает в себя 38 рисунков и 21 таблицу.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** раскрыта актуальность выбранной тематики, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации посвящена обзору литературы и состоит из трех частей: в первой дается информация об известных примерах наночастиц халькогенидов лантаноидов, их синтезе и описанных свойствах; второй раздел посвящен выбранному в данной работе методу синтеза наночастиц – жидкофазной эксфолиации, его особенностям и вариациям. Так как для этого метода необходимы соединения со слоистой структурой, в третьей части литературного обзора приведены синтетические методики и структурные данные халькогенидов лантаноидов, имеющих слоистое строение. В конце главы приводится обобщение и анализ литературных данных, и определяются задачи диссертационного исследования.

**Вторая глава** содержит перечень применяемого в работе оборудования и реактивов, а также в ней приведены методики синтеза исходных халькогенидов лантаноидов:  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ),  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La-Sm}$ ). Описаны опыты по выращиванию монокристаллов для рентгеноструктурного анализа, получение коллоидных растворов обработкой ультразвуком, и методики измерений физико-химических свойств как исходных, так и диспергированных веществ.

**В третьей главе** представлены результаты экспериментов и их обсуждение. Приведено описание кристаллических структур новых соединений и характеристика получаемых дисперсий и наночастиц.

### **$\text{LnTe}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ )**

Как известно из литературы, соединения  $\text{LnTe}_3$  обладают слоистым строением со слоями, связанными Ван-дер-Ваальсовыми силами. Выбор конкретных Ln для исследования их диспергирования основывался на следующих соображениях: во-первых, La и Ho находятся в разных концах ряда лантаноидов и разных подгруппах (цериевой и иттриевой соответственно); во-вторых, кристаллическая структура трителлуридов данных элементов определена только по порошковым данным. Выбор гольмия как «тяжелого» лантаноида обусловлен условиями синтеза – получение трителлуридов лантаноидов, стоящих в ряду после гольмия в выбранных условиях невозможно, так как они плавятся инконгруентно при температурах меньших, чем выбранная температура синтеза ( $700^\circ\text{C}$ ).

Для получения трителлуридов использовали ампульный синтез из элементов с применением иода как транспортного агента для ускорения протекания реакции. Кристаллы  $\text{LnTe}_3$  получали раствор-расплавным методом, используя в качестве растворителя  $\text{RbCl}$  ( $\text{LaTe}_3$ ) или  $\text{KI}$  ( $\text{HoTe}_3$ ).

Анализ кристаллической структуры показал что, несмотря на разные пространственные группы (*Ama2* –  $\text{LaTe}_3$ , *Cmcm* –  $\text{HoTe}_3$ ), изученные соединения имеют однотипное строение (рис.1). Координационное окружение атомов лантана и гольмия в структурах представляет собой квадратную одношапочную антипризму, КЧ = 9. Оба соединения имеют слоистую природу. Атомы Ln через атомы Te1 связываются в слои состава  $\{\text{Ln}_2\text{Te}_2\}_{\infty}$ . Атомы Te2 и Te3 образуют практически идеальные квадратные сетки  $\{\text{Te}_4\}_{\infty}$  снизу и сверху слоя, содержащего редкоземельный элемент. В структуре между двумя квадратными сетками присутствует Ван-дер-Ваальсова щель шириной 3,63 Å для  $\text{LaTe}_3$  и 3,65 Å для  $\text{HoTe}_3$ .

При обработке ультразвуком трителлуридов лантаноидов в различных растворителях образуются коллоидные растворы. Для исследования мы выбрали доступные растворители, в которых были успешно получены коллоидные растворы халькогенидов переходных металлов [5, 6]. Использование воды или смесей растворителей с водой приводит к быстрому гидролизу трителлурида без образования коллоидного раствора. Наибольшие значения концентраций были достигнуты в изопропанолe (**iPrOH**, концентрации 80 и 65 мг/л для  $\text{LaTe}_3$  и  $\text{HoTe}_3$  соответственно) и этаноле (**EtOH**, концентрации 110 и 165 мг/л для  $\text{LaTe}_3$  и  $\text{HoTe}_3$  соответственно), в то время как дисперсии в ацетонитриле и ацетоне оказались нестабильными и оседали почти полностью в результате центрифугирования. В N-метил-формамиде получить коллоидный раствор не удалось, т.к. в процессе ультразвуковой обработки растворитель реагировал с трителлуридами с образованием желтого истинного раствора.

Как известно [5], наибольшая концентрация дисперсии достигается, когда поверхностная энергия наночастиц и растворителя совпадает. Для лучшего понимания процесса эксфолиации, нами были рассчитаны величины удельной свободной поверхностной энергии (**УСПЭ**) из краевых углов смачивания двух различных по своей природе растворителей – воды и диодметана ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) по методу Оуенса – Вендта. Для этого пленки, по-

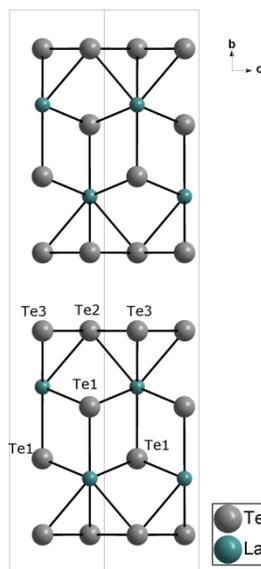


Рис. 1. Структура  $\text{LaTe}_3$

лучаемые фильтрование дисперсий, были сняты с фильтров и затем запрессованы в таблетки, поверхность которых была отполирована перед измерениями. Для сравнения были также измерены таблетки, полученные из исходных недиспергированных порошков. Результаты измерений и рассчитанные величины поверхностной энергии приведены в табл.1. Видно, что значения УСПЭ для  $\text{LaTe}_3$  и  $\text{HoTe}_3$  близки; в то же время, диспергирование вносит сильные изменения в величину УСПЭ.

Т а б л и ц а 1

Значения краевых углов и УСПЭ для таблеток  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ )

	$\theta, \text{H}_2\text{O}$ , град.	$\theta, \text{CH}_2\text{I}_2$ , град.	$E_{\text{ТВ}}^{\text{A}}$ , мН/м	$E_{\text{ТВ}}^{\text{H}}$ , мН/м	$E_{\text{ТВ}}$ , мН/м
$\text{LaTe}_3$	$63 \pm 3,3$	$21 \pm 1,6$	$47,3 \pm 0,5$	$8,2 \pm 1,5$	$55 \pm 2$
$\text{HoTe}_3$	$54 \pm 2,0$	$18 \pm 1,0$	$48,3 \pm 0,6$	$12,3 \pm 0,8$	$60 \pm 1,5$
$\text{LaTe}_3$ исх.	$100 \pm 3,8$	$56 \pm 2,5$	$30 \pm 1,4$	$0,3 \pm 0,37$	$31 \pm 1,8$
$\text{HoTe}_3$ исх.	$93 \pm 3,3$	$59 \pm 1,1$	$28 \pm 1,2$	$1,5 \pm 0,75$	$30 \pm 2$

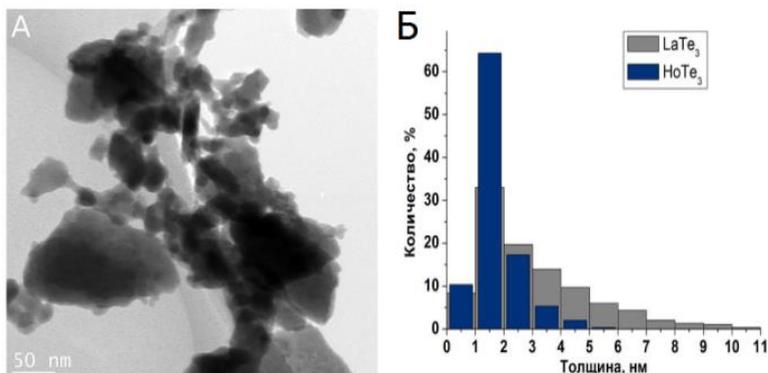


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ НЧ  $\text{LaTe}_3/\text{EtOH}$  (А) . Гистограмма распределения частиц  $\text{LaTe}_3$  и  $\text{HoTe}_3$  по толщинам, согласно данным АСМ (Б)

Для изучения размера и морфологии наночастиц, получаемых из коллоидных растворов использовались несколько методов. По данным просвечивающей электронной микроскопии, частицы представляют собой тонкие пластинки неправильной формы. Размеры пластинок около 50-70 нм, однако, присутствуют и более крупные агломераты слипшихся частиц.

Толщину нанопластинок определяли из данных атомно-силовой микроскопии. Для анализа выбрали по 300 частиц, измерили их толщину.

Значительное количество частиц имеет толщину 1-2 нм, но присутствуют и более крупные частицы (рис.2, Б).

Методом фотонной корреляционной спектроскопии был определен усредненный по светорассеянию гидродинамический диаметр наночастиц  $D_{hz}$ . Для дисперсий  $\text{LaTe}_3$  в  $i\text{PrOH}$  и  $\text{EtOH}$  значения составили 187 и 248 нм соответственно, а для  $\text{HoTe}_3$  в этих же растворителях – 195 и 210 нм соответственно.

Для уточнения полученных результатов провели полимодальный анализ данных ФКС, который показал, что для всех исследованных систем (табл.2) для  $Z$ -усредненного (по интенсивности) гидродинамического диаметра наблюдается две моды: ~45-60 нм и ~270-350 нм, а для  $N$ -усредненного (по числу частиц)  $D_{hn}$  наблюдается только мода маленьких частиц. Это может означать, что доля крупных (> 250 нм) частиц невелика. Учитывая данные микроскопии, форма частиц была аппроксимирована формой диска и были рассчитаны диаметры дисковых частиц  $d$  по формуле:

$$D_{hn} = 1,5d \left( \left[ 1 + \left( \frac{h}{d} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{a}{h} \ln \left[ \frac{h}{d} + \left[ 1 + \left( \frac{h}{d} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] - \frac{h}{d} \right)^{-1} \quad (1)$$

в предположении толщины диска ( $h$ ) в 2 нм. Все результаты ФКС-анализа приведены в табл.2 Рассчитанные по формуле (1) значения  $d$  (табл.2) находятся в пределах 60-80 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ.

Т а б л и ц а 2

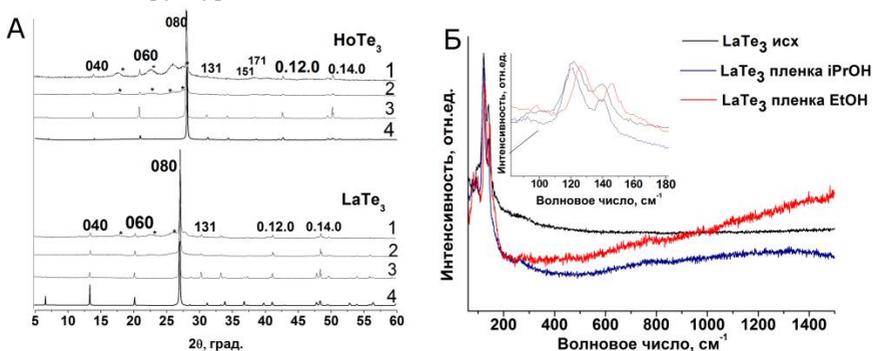
Данные ФКС-анализа дисперсий  $\text{LnTe}_3$

	$D_{hz}$ , нм, мономодальный анализ	Полимодальный анализ				Вычисленный диаметр диска, $d$ , нм
		$D_{hz}$ , нм		$D_{hn}$ , нм		
		Мода 1	Мода 2	Мода 1	Мода 2	
$\text{LaTe}_3/\text{EtOH}$	248	61	348	57	–	75
$\text{HoTe}_3/\text{EtOH}$	210	61	292	61	–	80
$\text{LaTe}_3/i\text{PrOH}$	187	46	271	45	–	59
$\text{HoTe}_3/i\text{PrOH}$	195	52	274	51	–	67

Для дальнейшей характеристики частиц в дисперсиях пленки  $\text{LnTe}_3$  были получены фильтрованием. Дифрактограммы пленок и объемных образцов представлены на рис.3, А. Из данного рисунка видно, что дифрактограммы как исходных образцов, так и пленок содержат только

рефлексы, соответствующие фазам трителлуридов, при этом в случае пленки происходит усиление рефлексов  $0k0$ . Это означает, что частицы в пленке ориентированы таким образом, что кристаллографическое направление  $b$  этих частиц перпендикулярно подложке.

КР-спектры пленок и исходных поликристаллических образцов  $\text{LnTe}_3$  проявляют два пика в области  $110\text{--}150\text{ см}^{-1}$  (рис.3, Б). Спектры  $\text{LaTe}_3$  и  $\text{HoTe}_3$  отличаются мало; однако заметен сдвиг пиков для пленок, получаемых из этанольных дисперсий. Необходимо отметить некоторое уширение пиков на КР-спектрах пленок, что является косвенным признаком наноструктурности.



**Рис. 3.** Дифрактограммы  $\text{HoTe}_3$  (сверху) и  $\text{LaTe}_3$  (снизу): пленка  $\text{LnTe}_3/\text{EtOH}$  (1), пленка  $\text{LnTe}_3/\text{iPrOH}$  (2), исходный порошок  $\text{LnTe}_3$  (3), расчетные дифрактограммы с преимущественной ориентацией вдоль направления  $0k0$  (А). \* – рефлексы фильтров.

КР-спектры  $\text{LaTe}_3$  (Б) пленок и исходных поликристаллических образцов

### **$\text{KLnS}_2$ (Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu)**

Данные соединения были получены взаимодействием сульфидов лантаноидов с избытком полисульфидов калия в атмосфере аргона при  $1000^\circ\text{C}$ .

Нами была разработана методика получения полисульфидов лития, калия и цезия из соответствующих карбонатов, основанная на взаимодействии с парами разложения роданида аммония.

Температурный режим сульфидирования подбирался таким образом, чтобы исключить плавление получающейся смеси. В случае лития при температуре  $800^\circ\text{C}$  был получен чистый  $\text{Li}_2\text{S}$ , а в случае К и Cs – смесь полисульфидов (основной компонент –  $\text{K}_2\text{S}_5$  или  $\text{Cs}_2\text{S}_6$ ); при этом температура процесса не превышала  $300^\circ\text{C}$ . Сульфидирование проводили многократно, охлаждая и перетирая продукт на ступке для гомогенизации.

Ультразвуковая обработка образцов  $\text{KLnS}_2$  в органических растворителях приводит к образованию коллоидных растворов. Полученные растворы устойчивы в течение нескольких дней (до двух недель).

Для исследования мы выбрали набор доступных растворителей, опираясь на данные, полученные для диспергирования сульфидов переходных металлов [5-8]. Ультразвуковая обработка в полярных растворителях приводила к образованию опалесцирующих растворов, демонстрирующих эффект Тиндаля, в то время как суспензии в неполярных растворителях, таких как толуол и гексан оказались нестабильными и оседали в течение часа после диспергирования. В случае использования диметилформамида (ДМФА) концентрация оказалась низка (хотя сами прозрачные растворы сразу после центрифугирования проявляли эффект Тиндаля, что говорит о наличии коллоидных частиц в растворе), и дисперсии  $\text{KLnS}_2$  в ДМФА оказались недостаточно стабильными, (оседают в течение нескольких часов или при увеличении скорости центрифугирования до 3000 об/мин). Дисперсии  $\text{KYbS}_2$  и  $\text{KLuS}_2$  в ДМФА полностью оседали после центрифугирования (2000 об/мин, 10 минут). Суспензии в N-метил-формамиде также оказались нестабильными. В данном случае под воздействием ультразвука происходит химическая реакция между исследуемым сульфидом и растворителем с образованием желтого истинного раствора. Наиболее стабильные и концентрированные растворы получены для  $\text{KCeS}_2$  в изопропанол (до 54 мг/л) и ацетонитриле (30 мг/л).

Морфологию и размер наночастиц, выделяемых из коллоидных растворов определяли методами ПЭМ и АСМ. Согласно микрофотографиям ПЭМ, наночастицы представляют собой нанопластинки различной формы, имеющие тенденцию слипаться друг с другом при испарении растворителя. Размер нанопластинок варьируется от 50 до 600 нм.

Толщина нанопластин определялась по данным атомно-силовой микроскопии. Мы проанализировали по 300 частиц для каждого Ln и обнаружили, что толщина большинства частиц не превышала 10 нм во всех случаях, кроме  $\text{KGdS}_2$ , для которого размеры оказались несколько большими. Согласно гистограммам, для легких Ln (La, Ce) большая часть частиц оказалась меньше 4 нм, что соответствует 5-6 бислоям  $\{\text{K}\}\text{-}\{\text{LnS}_2\}_\infty$  в структуре. Для Yb и Lu были обнаружены относительно широкие распределения по размерам частиц и средние в исследуемой серии значения.

Эффективные гидродинамические диаметры наночастиц в коллоидных растворах в iPrOH, определенные методом ФКС для разных Ln отличались слабо и составляли 250-400 нм. (табл. 3). Необходимо отметить, что обработка экспериментальных данных в рамках полимодального анализа

приводит к распределению с только одной модой, максимум которой близок к таковому, определенному при мономодальном анализе.

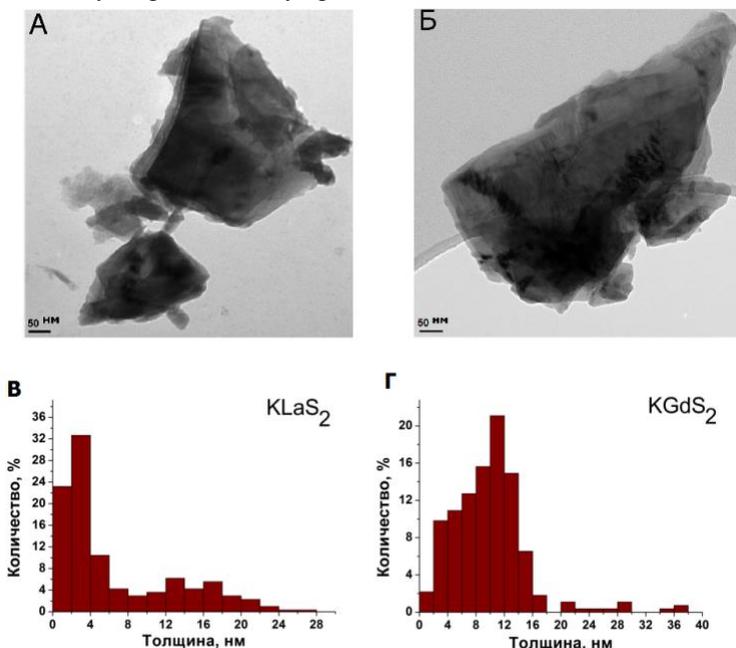


Рис. 4. Микрофотографии ПЭМ НЧ KLaS<sub>2</sub> (А) и KGdS<sub>2</sub> (Б). Гистограммы распределения толщины НЧ KLaS<sub>2</sub> (В) и KGdS<sub>2</sub> (Г).

Так как по результатам микроскопии форма наночастиц не сферическая, а ближе к диску, для уточнения значения эффективного гидродинамического диаметра была использована формула (1). Результаты приведены в табл. 3. Полученные значения хорошо совпадают с определяемыми методами ПЭМ и АСМ размерами частиц.

Т а б л и ц а 3

Результаты ФКС измерений для KLnS<sub>2</sub> дисперсий в iPrOH

	KLaS <sub>2</sub>	KCeS <sub>2</sub>	KGdS <sub>2</sub>	KYbS <sub>2</sub>	KLuS <sub>2</sub>
$D_{fc}$ , мономодальный (полиmodalный) анализ, нм	268 (262)	259 (247)	382 (367)	328 (315)	235 (228)
Толщина частиц $h$ , нм	3	3	11	3	3
Вычисленный диаметр диска, $d$ , нм	355 (350)	345 (330)	505 (485)	435 (420)	310 (300)

Дифрактограммы пленок, получаемых фильтрованием изопропанольных дисперсий, подтверждают, что фазовый состав не меняется в процессе диспергирования. Все пики соответствуют исходной фазе  $\text{KLnS}_2$ ; не обнаружено рефлексов, которые можно было бы отнести к  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  или другим возможным продуктам гидролиза  $\text{KLnS}_2$ . Заметное увеличение в интенсивности рефлексов ( $00l$ ) а также уменьшение интенсивности остальных рефлексов говорит о текстурировании пленок; наночастицы в пленке ориентированы таким образом, что кристаллографическое направление  $c$  частицы, вдоль которого в структуре упакованы слои, направлено перпендикулярно подложке.

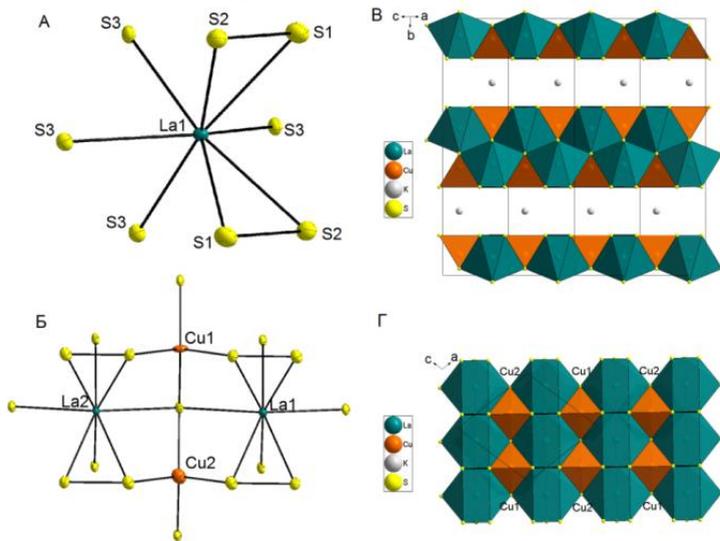
### **$\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ (Ln = La-Sm)**

Четверные соединения получали ампульным синтезом. Для этого смесь  $\text{Ln}_2\text{S}_3$   $\text{Cu}_2\text{S}$  перетирали на агатовой ступке, пересыпали в стеклянную ампулу, добавляли элементарную серу и двукратный избыток полисульфида щелочного металла. Ампулу запаивали, нагревали в муфельной печи до  $380^\circ\text{C}$ , выдерживали в течение 96 часов и охлаждали в режиме выключенной печи. Продукт отмывали водой на воронке Бюхнера и сушили спиртом. Для выращивания кристаллов использовали еще больший избыток плава полисульфида щелочного металла и серы, и медленное охлаждение

Нами было установлено, что  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  (Ln = La, Pr, Nd) изоструктурны  $\text{KCe}_2\text{CuS}_6$  (группа  $C2/c$ ), сульфид  $\text{KSm}_2\text{CuS}_6$  изоструктурен  $\text{KEu}_2\text{CuS}_6$  ( $Fddd$ ), а  $\text{CsPr}_2\text{CuS}_6$  –  $\text{CsCe}_2\text{CuS}_6$  ( $Immm$ ).

Несмотря на разные пространственные группы и симметрию решетки, структуры обладают общим мотивом. Рассмотрим его на примере  $\text{KLa}_2\text{CuS}_6$ . Структура состоит из анионных слоев, составленных из полиэдров  $\{\text{LaS}_8\}$  и  $\{\text{CuS}_4\}$ , и ионов  $\text{K}^+$ , расположенных между этими слоями. В структуре две кристаллографически независимые позиции La со сходным координационным окружением. Координационное окружение каждого иона  $\text{La}^{3+}$  представляет собой искаженную тригональную призму с двумя шапками, в которой атомы серы из двух дисульфидных групп составляют меньшую сторону треугольников оснований и 4 других атомов  $\text{S}^{2-}$  занимают остальные позиции (рис.5, А). Каждая призма соединена с соседними двумя через общие основания, формируя цепочки внутри анионного слоя; а также с двумя соседними цепочками через общие грани шапок. Ионы  $\text{Cu}^+$  находятся в тетраэдрических пустотах между цепочками призм. Каждый ион меди связан с двумя атомами от разных дисульфидных групп и двумя атомами  $\text{S}^{2-}$ . В моноклинной структуре две кристаллографически независимых позиции меди, которые заполнены по

~85% и ~15 % для  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$  (аналогично структуре  $\text{KCe}_2\text{CuS}_6$ ) и по ~50% на позицию в случае  $\text{KLa}_2\text{CuS}_6$  и  $\text{CsPr}_2\text{CuS}_6$ . Основным отличием ромбической структуры  $Fddd$  является упорядочение пустых и заполненных тетраэдрических пустот. Таким образом, в структуре существует только одна позиция  $\text{Cu}1$ , расположенная в каждой второй пустоте.



**Рис. 5.** Координация  $\text{La}^{3+}$  в  $\text{KLa}_2\text{CuS}_6$  (А). Фрагмент анионного слоя в структуре  $\text{KLa}_2\text{CuS}_6$ , показывающий координацию ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{La}^{3+}$ ; эллипсоиды тепловых колебаний соответствуют 50% вероятности (Б). Кристаллическая структура  $\text{KLa}_2\text{CuS}_6$ , вид вдоль различных осей (В, Г)

В результате ультразвуковой обработки были получены непрозрачные коллоидные растворы желтого ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) или красно-коричневого ( $\text{Ln} = \text{Ce}$ ) цветов. Как и в случае  $\text{LnTe}_3$  и  $\text{KLnS}_2$ , наибольшая концентрация для всех  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  была обнаружена в изопропанолу (до 180 мг/л в случае  $\text{KSm}_2\text{CuS}_6$ ).

Растворы в пиридине, обработанные ультразвуком, приобретали коричневую окраску, но при этом демонстрировали эффект Гиндаля, что говорит о наличии взвешенных частиц и образовании коллоидного раствора. Концентрация, определяемая в таких растворах, оказалась достаточно велика (до 300 мг/л), однако анализ порошковых дифрактограмм пленок, полученных фильтрованием пиридиновых растворов, показал, что такие пленки содержат значительное количество фазы  $\text{CuS}$ . Это означает, что под воздействием ультразвука часть  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  реагирует с пиридином

(или продуктами его разложения), с образованием каких-либо лантаноидсодержащих соединений, переходящих в раствор (что объясняет высокую концентрацию Ln – лантаноид в данной системе находится как в составе дисперсной, так и дисперсионной среды коллоидного раствора) и сульфида меди. NMF оказался достаточно реакционноспособным, чтобы образовывать только истинный раствор желтого цвета при обработке ультразвуком с  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ ; как и в случае  $\text{LnTe}_3$  и  $\text{KLnS}_2$ .

Несмотря на относительно невысокую концентрацию (40-80 мг/л), было замечено, что стабильность дисперсий в ацетонитриле (ACN) не уступает таковой для изопропанольных (до нескольких недель).  $\zeta$ -потенциал, измеренный для изопропиловых и ацетонитрильных суспензий, достаточно велик ( $>30$  мВ по модулю, за исключением  $\text{KLa}_2\text{CuS}_6/\text{ACN}$ ), что, по-видимому, приводит к достаточной стабилизации коллоидного раствора. Различие в знаке  $\zeta$ -потенциала, а значит и заряда наночастиц в растворе, вероятно обусловлено специфическими взаимодействиями с растворителями, однако, не зная достоверно механизм эксфолиации, невозможно точно определить причину появления этих зарядов.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и соответствующие дифракционные картины от выбранных областей показывают, что кристаллическая структура исходных соединений остается неизменной в процессе диспергирования.

Методом фотонной корреляционной спектроскопии был определен усредненный по светорассеянию гидродинамический диаметр  $D_{hz}$ . Для дисперсий в изопропанолe среднее значение составило  $\sim 300$ - $350$  нм, а для ACN –  $200$ - $250$  нм. Для более детального изучения был выполнен полимодальный анализ спектров ФКС. В случае  $Z$ -усредненного диаметра  $D_{hz}$ , анализ приводит к распределению с двумя модами для всех изученных систем. В случае  $N$ -усреднения (по количеству частиц), мода, соответствующая большим размерам частиц, исчезает, что говорит о том, что доля крупных частичек невелика, однако они вносят существенный вклад в светорассеяние.

Так как форма наночастиц и в данном случае оказалась не сферической, а пластинчатой, то ее удобно аппроксимировать диском. Так как средняя толщина частиц известна из данных атомно-силовой микроскопии, был вычислен диаметр диска по формуле (1) с использованием  $D_m$ . Результаты, приведенные в табл. 4, хорошо согласуются с данными ПЭМ.

Гидродинамический диаметр  $D_{hc}$  (усредненный по интенсивности) и  $D_{hm}$  (усредненный по количеству частиц) (полимодалный анализ) дисперсий  $KLn_2CuS_6$  в ACN и *i*PrOH

KLn <sub>2</sub> CuS <sub>6</sub> /р-ль	$D_{hc}$ , нм		$D_{hm}$ , нм		$h^*$ , нм	Расчи- танный диаметр диска**, $d$ , нм
	Мода 1	Мода 2	Мода 1	Мода 2		
KL <sub>a2</sub> CuS <sub>6</sub> /ACN	101	300	101	–	2	134
KCe <sub>2</sub> CuS <sub>6</sub> /ACN	110	355	105	–	3	138
KPr <sub>2</sub> CuS <sub>6</sub> /ACN	97	247	97	–	3	128
KPr <sub>2</sub> CuS <sub>6</sub> / <i>i</i> PrOH	120	538	115	–	6	150
KNd <sub>2</sub> CuS <sub>6</sub> /ACN	104	236	104	–	3	137
KNd <sub>2</sub> CuS <sub>6</sub> / <i>i</i> PrOH	65	410	65	–	6	84
KSm <sub>2</sub> CuS <sub>6</sub> /ACN	84	234	80	–	1	106
KSm <sub>2</sub> CuS <sub>6</sub> / <i>i</i> PrOH	85	534	83	–	3	109

\* данные АСМ; \*\* рассчитанные из  $D_{hm}$  по уравнению (2).

Дифрактограммы пленок, полученных фильтрованием, содержат только рефлексы, соответствующие  $KLn_2CuS_6$  фазам. Как и в случае  $LnTe_3$  и  $KLnS_2$ , наблюдается текстурирование пленки в направлении, в котором укладываются в структуре слои (*oko*). КР-спектры всех  $KLn_2CuS_6$  для всех исследуемых Ln близки друг к другу. На всех спектрах наблюдается интенсивная мода в области 472–479 см<sup>-1</sup>, отвечающая колебаниям связи S-S. В случае соединения с празеодимом также наблюдалась дополнительная мода этого же колебания в области 410 см<sup>-1</sup>. Наличие или отсутствие данной моды зависит от ориентации кристаллитов в процессе съемки [9]. Остальные моды имеют слабую интенсивность и отвечают колебаниям связи Ln-S. Спектры колебаний пленок соответствуют спектрам колебаний исходных веществ.

### **KL<sub>a2</sub>:Ln' (Ln' = Tb, Eu, Sm)**

Увеличение площади поверхности, связанное с наноструктурированием, может приводить к более эффективному поглощению энергии возбуждения для фотолюминесцентных материалов, и как следствие, к улучшению характеристик люминофоров [10]. Тонкие нанопластины, которые обычно получают в случае синтеза методом LPE, обладают высоким отношением поверхности к объему частицы, и кроме того такая морфология удобна для получения покрытий и создания различных опто-электронных устройств.

Из исследованных в рамках настоящей работы слоистых халькогенидов лантаноидов только соединения  $KLnS_2$  подходят в качестве матрицы,

т.к.  $\text{LnTe}_3$  являются полуметаллами, а соединения состава  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  имеют узкую ширину запрещенной зоны, и, как следствие, окрашены. Среди исследованных  $\text{KLnS}_2$  бесцветными являются  $\text{KLaS}_2$ ,  $\text{KGdS}_2$  и  $\text{KLuS}_2$ , однако наибольшая концентрация дисперсий была достигнута для лантано-содержащего сульфида, поэтому в качестве матрицы для допирования был выбран именно он.

Относительно недавно чешскими учеными V. Jarý, L. Navlák и J. Bárta было показано, что соединения семейства фаз  $\text{ALnS}_2:\text{Ln}'$  ( $A = \text{K, Rb}$ ;  $\text{Ln} = \text{La, Gd, Lu, Y}$ ) являются перспективными оптическими материалами [11]. В настоящей работе, мы проводили смешение солей лантаноидов в водном растворе, из которого выделяли смешанные гидроксиды, которые затем превращали в смешанный сульфид. Концентрация допанта была выбрана равной 1% исходя из известных данных о концентрации тушения [11], т.е. химическую формулу итогового соединения можно представить как  $\text{KLa}_{0,99}\text{Ln}'_{0,01}\text{S}_2$ .

Обработка объемных образцов ультразвуком приводит к получению коллоидных растворов, с концентрациями близкими к таковым для недопированных образцов. Коллоидные растворы не проявляют люминесцентных свойств. Из литературы известно, что молекулы воды, или OH-группы, находящиеся на поверхности наночастицы, могут гасить люминесценцию ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . По-видимому, в коллоидных растворах существует обратимая сорбция молекул растворителя, что и приводит к тушению люминесценции. При фильтровании растворитель удаляется, и пленки, полученные таким образом, проявляют люминесцентные свойства.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения пленок, полученных фильтрованием коллоидных растворов, в целом совпадают со спектрами объемных образцов, но интенсивность люминесценции плёнок оказалась в несколько раз выше – от 5 для образца допированного  $\text{Tb}^{3+}$ , до 20 для  $\text{KLaS}_2:\text{Eu}^{3+}$  (рис. 6).

В **заключении** диссертации обобщены полученные результаты и указано дальнейшее направление развития исследования применительно к другим халькогенидам лантаноидов, имеющих слоистое строение.

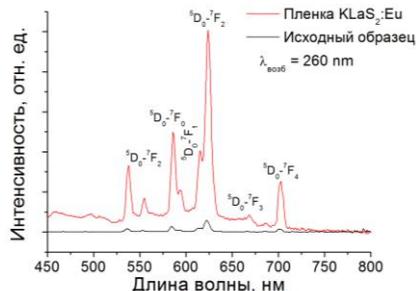


Рис. 6. Спектры люминесценции пленки и исходного порошка  $\text{KLaS}_2:\text{Eu}$

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза, основанные на транспортной реакции ( $\text{LnTe}_3$ ) или взаимодействии с избытком расплава полисульфидов калия ( $\text{KLnS}_2$  и  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ ); получено 12 соединений состава  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ),  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) в препаративных количествах, обеспечивающих все последующие стадии изучения.

2. Методом раствор-расплавной кристаллизации получены монокристаллы  $\text{LaTe}_3$  и  $\text{HoTe}_3$  и определены структурные данные. Показано, что данные соединения имеют структуру, характеризующуюся наличием ковалентно связанных слоев, между собой связанных Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием с расстоянием между слоями  $\sim 3,65 \text{ \AA}$ .

3. Разработана новая методика получения безводных полисульфидов щелочных металлов ( $\text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$ ), заключающаяся в обработке их карбонатов парами разложения кипящего роданида аммония при температурах  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  ( $\text{K}, \text{Cs}$ ) или  $800^\circ\text{C}$  ( $\text{Li}$ ).

4. Впервые методом ампульного синтеза в расплаве полусульфидов щелочных металлов получены соединения состава  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  для  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  и  $\text{CsPr}_2\text{CuS}_6$ . Выращены монокристаллы и определены структурные данные для соединений  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ). Показано, что соединения  $\text{KLa}_2\text{CuS}_6$ ,  $\text{KPr}_2\text{CuS}_6$  и  $\text{KNd}_2\text{CuS}_6$  являются изоструктурными соединению  $\text{KCe}_2\text{CuS}_6$ ,  $\text{KSm}_2\text{CuS}_6$  изоструктурно  $\text{KEu}_2\text{CuS}_6$ , а  $\text{CsPr}_2\text{CuS}_6 - \text{CsCe}_2\text{CuS}_6$ . Показано, что строение всех указанных соединений слоистое; слои  $\{\text{Ln}_2\text{CuS}_6\}_{\infty}$  образуют связь с ионами щелочных металлов, лежащими в межслоевом пространстве.

5. Разработана лабораторная методика получения коллоидных растворов, состоящих из малослойных наночастиц слоистых халькогенидов состава  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ),  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) в полярных растворителях без применения ПАВ путем прямой эксфолиации под воздействием ультразвука. Показано, что устойчивые дисперсии всех изученных соединений могут быть получены в изопропанол.

6. Продемонстрирована специфика эксфолиации изучаемых объектов, проявляющаяся в формировании тонких пластинок толщиной  $1\text{-}15 \text{ нм}$  ( $1\text{-}19$  слоев) и с развитой латеральной плоскостью, достигающей  $50\text{-}600 \text{ нм}$ , согласно методам ПЭМ и АСМ. Эти размеры находятся в хорошем согласии с гидродинамическими диаметрами, определенными методом ФКС в предположении дискообразных частиц.

7. Методами порошковой дифрактометрии, и КР-спектроскопии изучен процесс получения пленок из коллоидных растворов, реализующийся ориентированным нарастанием тонких слоев халькогенидов

и образование развитой поверхности, составленной частицами с латеральными размерами 50-600 нм. Показано, что в осажденных пленках частицы сохраняют фазовую и спектроскопическую идентичность исходным порошковым образцам

8. Изучены люминесцентные свойства пленок, получаемых фильтрованием коллоидных растворов, содержащих  $\text{KLnS}_2$ :  $\text{Ln}'$  ( $\text{Ln}' = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ), экспериментально показано увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с объемными образцами в 5-20 раз в зависимости от иона допанта.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Pomelova T.A., Khandarkhaeva S.E., Podlipskaya T.Yu., Naumov N.G. Top-down synthesis and characterization of exfoliated layered  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) nanosheets, their colloidal dispersions and films. // Col. Surf. A. – 2016. – V. 504. – P. 298-304.

2. Муравьева В.К., Помелова Т.А., Тарасенко М.С., Куратьева Н.В., Наумов Н.Г. Синтез и кристаллическая структура  $\text{LnTe}_3$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$  // Журн. структур. химии. – 2017. – Т. 58, №8 – С. 1726-1730.

3. Pomelova T.A., Muraveva V.K., Podlipskaya T.Yu., Khandarkhaeva S.E., Nebogatikova N. A., Yushina I.V., Cordier S., Naumov N.G. Access to lanthanide telluride nanoparticles: liquid exfoliation of  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ) // Mater. Sci. Eng., B. – 2018 – V. 228 – P. 261-266.

4. Pomelova T.A, Podlipskaya T. Yu., Kuratieva N.V., Cherkov A.G., Nebogatikova N.A, Ryzhikov M.R., Huguenot A., Gautier R., Naumov N.G. Synthesis, Crystal Structure, and Liquid Exfoliation of Layered Lanthanide Sulfides  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) // Inorg. Chem. 2018, 57, № 21, P. 13594–13605

5. Помелова Т.А., Наумов Н.Г. Получение и исследование дисперсий сложных слоистых сульфидов РЗЭ // Тез. докл. Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ, 2015. Ч. 2. – С. 97-98.

6. Помелова Т.А., Наумов Н.Г. TOP-DOWN подход в получении наночастиц слоистых сульфидов лантаноидов состава  $\text{KLnS}_2$  // Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов: Тез. докл. – Москва, 2015. – С.164-165.

7. Pomelova T.A., Naumov N.G. Rare-earth chalcogenide nanoparticles: top-down synthesis and characterization // Abstracts of Muroran International Rare Earths Workshop 2016, Rusutsu city, Hokkaido, Japan, 2016. – P. 25-26.

**Благодарности.** Автор искренне благодарна своему научному руководителю д.х.н. Наумову Николаю Геннадьевичу за идеи, опыт и наставления, полученные в ходе работы, а также за возможность проведения самостоятельных исследований. Автор выражает большую благодарность всему коллективу лаборатории синтеза и роста кристаллов соединений РЗЭ, а также коллегам, выполнявшим проведение эксперименты по физико-химической характеристизации образцов: к.х.н. Подлипской Т.Ю., к.х.н. Куратьевой Н.В., Кожемяченко С.В., Юшиной И.В., Алферовой Н.И., Черкову А.Г., Хандархаевой С.Е, к.ф.-м.н. Небогатиковой Н.А., к.ф.-м.н. Гагатовой Е.Я., к.ф.-м.н. Рядуну А.А. и к.ф.-м.н. Рахмановой М.И.

### Список цитированной литературы:

- [1]. Li Q.H., Jin X., Yang Y., Wang H.N., Xu H.J., Cheng Y.Y., Wei T.H., Qin Y.C., Luo X.B., Sun W.F., Luo S.L. Nd<sub>2</sub>(S, Se, Te)<sub>3</sub> colloidal quantum dots: synthesis, energy level alignment, charge transfer dynamics, and their applications to solar cells // *Adv. Funct. Mater.* – 2016. – V.26. – N.2. – P. 254-266.
- [2]. Ghosh A.B., Saha N., Sarkar A., Srivastava D.N., Paul P., Adhikary B. Solvent assisted and solvent free orientation of growth of nanoscaled lanthanide sulfides: tuning of morphology and manifestation of photocatalytic behavior // *RSC Adv.* – 2015. – V.5. – N.124. – P. 102818-102827.
- [3]. Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., Strano M.S., Coleman J.N. Liquid exfoliation of layered materials // *Science.* – 2013. – V.340. – N. 6139. – P. 1226419.
- [4]. Rao C., Ramakrishna Matte H., Maitra U. Graphene analogues of inorganic layered materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V.52. – N.50. – P. 13162-13185.
- [5]. Coleman J.N., Lotya M., O'Neill A., Bergin S.D., King P.J., Khan U., Young K., Gaucher A., De S., Smith R.J., Shvets I.V., Arora S.K., Stanton G., Kim H.Y., Lee K., Kim G.T., Duesberg G.S., Hallam T., Boland J.J., Wang J.J., Donegan J.F., Grunlan J.C., Moriarty G., Shmeliov A., Nicholls R.J., Perkins J.M., Grievson E.M., Theuwissen K., McComb D.W., Nellist P.D., Nicolosi V. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials // *Science.* – 2011. – V.331. – N.6017. – P. 568-571.
- [6]. Artemkina S.B., Podlipskaya T.Y., Bulavchenko A.I., Komonov A.I., Mironov Y.V., Fedorov V.E. Preparation and characterization of colloidal dispersions of layered niobium chalcogenides // *Colloids Surf., A.* – 2014. – V.461. – P. 30-39.

- [7]. Kozlova M.N., Mironov Y.V., Grayfer E.D., Smolentsev A.I., Zaikovskii V.I., Nebogatikova N.A., Podlipskaya T.Y., Fedorov V.E. Synthesis, crystal structure, and colloidal dispersions of vanadium tetrasulfide (VS<sub>4</sub>) // *Chem. Eur. J.* – 2015. – V.21. – N.12. – P. 4639-4645.
- [8]. Fedorov V.E., Artemkina S.B., Grayfer E.D., Naumov N.G., Mironov Y.V., Bulavchenko A.I., Zaikovskii V.I., Antonova I.V., Komonov A.I., Medvedev M.V. Colloidal solutions of niobium trisulfide and niobium triselenide // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V.2. – N.28. – P. 5479-5486.
- [9]. Kolesov B.A., Vasilyeva I.G. Raman-spectra of the rare-earth disulfides // *Mater. Res. Bull.* – 1992. – V.27. – N.6. – P. 775-781.
- [10]. Escudero A., Carrillo-Carrión C., Zyuzin M.V., Parak W.J. Luminescent rare-earth-based nanoparticles: a summarized overview of their synthesis, functionalization, and applications // *Topics in Current Chemistry.* – 2016. – V.374. – N.4. – P. 48.
- [11]. Jary V., Havlak L., Barta J., Mihokova E., Buryi M., Nikl M. A<sub>2</sub>LnS<sub>2</sub>:RE (A = K, Rb; Ln = La, Gd, Lu, Y): New optical materials family // *J. Lumines.* – 2016. – V.170. – P. 718-735.

ПОМЕЛОВА ТАТЬЯНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ  
ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЛАНТАНОИДОВ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

---

Подписано к печати и в свет 30.11.2018

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

---

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 269  
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090