

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ПОМЕЛОВА Татьяна Александровна

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ  
ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЛАНТАНОИДОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Наумов Николай Геннадьевич

Новосибирск – 2018

## Оглавление

Список условных обозначений и сокращений.....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	12
1.1. Известные примеры НЧ халькогенидов лантаноидов .....	13
1.1.1. Синтез НЧ халькогенидов лантаноидов .....	13
1.1.2. Наночастицы EuQ (Q = S, Se, Te) .....	17
1.1.3. Наночастицы Ln <sub>2</sub> Q <sub>3</sub> (Ln = La – Nd, Q = S, Se, Te).....	20
1.1.4. Нанотрубки мисфит-соединений [LnQ] <sub>1+x</sub> MQ <sub>2</sub> (M = Cr, Ta, V; Q = S, Se).....	21
1.1.5. Наночастицы NaLnS <sub>2</sub> (Ln = La-Lu), LnSe <sub>2</sub> (Ln = La-Nd, Eu).....	24
1.1.6. НЧ халькогенидов лантаноидов, получаемые методами подхода «сверху-вниз» .....	25
1.1.7. Пленки Ln <sub>2</sub> Q <sub>3</sub> (Ln = La, Sm; Q = S, Se, Te).....	26
1.2. Жидкофазная эксфолиация .....	26
1.3. Слоистые халькогениды РЗЭ .....	30
1.3.1. Общие методы синтеза халькогенидов лантаноидов .....	30
1.3.2. Бинарные соединения .....	31
1.3.3. Тройные соединения .....	34
1.3.4. Четверные соединения.....	38
1.4. Заключение и постановка задач исследования .....	42
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	44
2.1. Материалы и методы .....	44
2.2. Синтез исходных халькогенидов .....	48
2.2.1. Получение A <sub>2</sub> S <sub>x</sub> (A = Li, K, Cs).....	48
2.2.2. Получение KLnS <sub>2</sub> (Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu) .....	49

2.2.3	Получение $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и $\text{CsLn}_2\text{CuS}_6$ ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) .....	51
2.2.4	Получение $\text{LnTe}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ) .....	51
2.2.5	Выращивание кристаллов для рентгеноструктурных исследований ...	51
2.3	Получение суспензий халькогенидов лантаноидов .....	52
2.4	Характеризация коллоидных растворов и наночастиц .....	53
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ .....		55
3.1.	Выбор соединений слоистых халькогенидов лантаноидов .....	55
3.2.	$\text{LnTe}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ) .....	56
3.2.1	Кристаллическая структура $\text{LnTe}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ) .....	56
3.2.2	Коллоидные растворы $\text{LnTe}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ) .....	59
3.2.3	Размер и форма наночастиц $\text{LnTe}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ) .....	63
3.2.4	Устойчивость дисперсий $\text{LnTe}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ) .....	66
3.2.5	Пленки $\text{LnTe}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ) .....	70
3.3.	$\text{KLnS}_2$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) .....	72
3.3.1	Коллоидные растворы $\text{KLnS}_2$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) .....	73
3.3.2	Размер и форма наночастиц $\text{KLnS}_2$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) .....	75
3.3.3	Пленки $\text{KLnS}_2$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) .....	78
3.4.	$\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) .....	80
3.4.1	Кристаллическая структура $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и $\text{CsPr}_2\text{CuS}_6$ .....	81
3.4.2	Квантово-химические расчеты .....	84
3.4.3	Спектры диффузного отражения $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) .....	86
3.4.4	Магнитные свойства $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) .....	87
3.4.5	Коллоидные растворы $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ ( $\text{Ln} = \text{La-Sm}$ ) .....	89
3.4.6	Размер и форма наночастиц $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ ( $\text{Ln} = \text{La-Sm}$ ) .....	92
3.4.7	Пленки $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ ( $\text{Ln} = \text{La-Sm}$ ) .....	96

3.5. Люминесцентные свойства пленок $\text{KLaS}_2:\text{Ln}^3$ ( $\text{Ln}^3 = \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ).....	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	102
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	103
Благодарности .....	105
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	106

## Список условных обозначений и сокращений

<b>ACN</b>	ацетонитрил
<b>DMF</b>	диметилформаид
<b>EtOH</b>	этанол
<b>iAOH</b>	изоамиловый спирт
<b>iPrOH</b>	изопропанол
<b>NMF</b>	N-метилформаид
<b>Ln</b>	лантаноид
<b>NMP</b>	N-метил-2-пирролидон
<b>NMF</b>	N-метил-формаид
<b>Q</b>	халькоген
<b>Pу</b>	пиридин
<b>PЗЭ</b>	редкоземельные элементы
<b>НЧ</b>	наночастицы
<b>ПР</b>	произведение растворимости
<b>LPE</b>	жидкофазная эксфолиация (англ. liquid phase exfoliation)
<b>МОСVD</b>	осаждение металлоорганических соединений из газовой фазы (англ. metalorganic chemical vapour deposition)
<b>PALS</b>	метод фазового анализа рассеянного света (англ. phase analysis light scattering)
<b>АСМ</b>	атомно-силовая микроскопия
<b>КР</b>	спектроскопия комбинационного рассеяния.
<b>ПЭМ</b>	просвечивающая электронная
<b>РСтА</b>	рентгеноструктурный анализ
<b>РФА</b>	рентгенофазовый анализ
<b>СЭМ</b>	сканирующая электронная микроскопия
<b>ФКС</b>	фотонно-корреляционная спектроскопия
<b>ЭДС</b>	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
<b>DFT</b>	теория функционала плотности (англ. density functional theory )
<b>DOS</b>	плотность состояний (англ. density of states)
<b>ELF</b>	функция локализации электронов (англ. electron localization function)

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

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 новые как физические, так и химические свойства данного материала. Позднее было показано, что интерес представляют также неорганические аналоги графена, такие как h-BN или MoS<sub>2</sub>. 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. Предложенные 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 оксифильности иона Ln<sup>3+</sup>. Как следствие, в литературе имеются лишь отрывочные сведения, касающиеся свойств наночастиц (**НЧ**), для очень 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 задач современной нанотехнологии – это расширение числа новых 2D-материалов, потенциально обладающих интересными физико-химическими свойствами и разработка методик получения наночастиц халькогенидов лантаноидов.

### **Степень разработанности темы исследования**

Несмотря на все преимущества использования методов «сверху вниз» для решения проблем синтеза НЧ халькогенидов лантаноидов, на сегодняшний день подход получил недостаточное развитие. 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 EuS и 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.

Таким образом, **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 наноллистов составляет 2-20 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.

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 соединений 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  $\text{KLnS}_2:\text{Ln}'$  ( $\text{Ln}' = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ), 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 порошков 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 фотонно-корреляционной спектроскопии (**ФКС**). Электрокинетический потенциал наночастиц определяли методом фазового анализа рассеянного света. Фильтрованием коллоидных дисперсий были получены пленки на фильтрах из ацетата целлюлозы или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , их фазовая и спектроскопическая идентичность доказаны методами порошковой дифрактометрии и спектроскопии координационного рассеяния (**КР**-спектроскопии).

### **На защиту выносятся:**

- методики синтеза соединений состава  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ), основанные на транспортной реакции с использованием йода как транспортного агента; методики синтеза  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) методом ампульного синтеза, а также методика получения  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ), включающая в себя высокотемпературное взаимодействие сульфидов калия и лантаноида;

- данные по диспергированию и получению коллоидных растворов слоистых халькогенидов лантаноидов  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ),  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) 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 ( $\text{LnTe}_3$ ) или полисульфидов ( $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ ) щелочных металлов и результаты рентгеноструктурных исследований соединений  $\text{LaTe}_3$ ,  $\text{HoTe}_3$ ,  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Sm}$ ) и  $\text{CsPr}_2\text{CuS}_6$ ; их кристаллохимическая интерпретация;
- экспериментальные результаты исследований суспензий наночастиц и пленок слоистых халькогенидов лантаноидов состава  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ),  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) 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); II-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 ИНХ СО РАН, (Новосибирск, 2017).

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликованы 3 статьи, из них 1 – в российском рецензируемом журнале и 2 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.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящее время выполняется огромное число исследований по получению и практическому применению наноразмерных материалов. Такое внимание исследователей связано с особыми физическими свойствами этих объектов, отличными от таковых для объемных образцов. Высокое отношение поверхности к объему обеспечивает большую удельную поверхность наночастиц. Из-за малых размеров происходит изменение электронной структуры наночастиц, что проявляется на электронных, оптических, магнитных и других свойствах [5]. Комбинируя разные параметры нанообъектов, такие как: морфологию, размер, состав, деформацию кристаллической решетки, разные экспериментаторы получают материалы с необходимыми свойствами.

На данный момент в литературе представлено множество публикаций, посвященных наночастицам лантаноидов. Разнообразие получаемых форм и размеров таких наночастиц, а также особенности электронной структуры ионов  $\text{Ln}^{3+}$ , обеспечивает их широкое применение в сферах катализа [6], магнитных [7] и оптических [8, 9] материалов.

Во всем многообразии наночастиц лантаноидов, наноструктурированные халькогениды занимают очень небольшую долю. Классические методы подхода «снизу-вверх», применяемые в данной области, требуют тщательного подбора условий для исключения протекания побочных реакций получения кислородсодержащих продуктов. При этом использование методов подхода «сверху-вниз» для решения проблемы получения указанных соединений практически не описано в литературе.

Среди методик, относящихся к подходу «сверху-вниз» в последнее время большее распространение получила жидкофазная эксфолиация. Данный метод хорошо зарекомендовал себя в случае получения наноллистов или нанонитей слоистых веществ, однако для халькогенидов лантаноидов его применение еще не описано.

Настоящий литературный обзор состоит из трех частей: в первой дается информация об известных примерах наночастиц халькогенидов лантаноидов, их синтезе и описанных свойствах; второй раздел посвящен выбранному методу синтеза – жидкофазной эксфолиации, его особенностям и вариациям. Так как для выбранного метода необходимы соединения со слоистой структурой, в третьей части литературного обзора приведены структурные данные халькогенидов лантаноидов, имеющих слоистое строение.

### *1.1. Известные примеры НЧ халькогенидов лантаноидов*

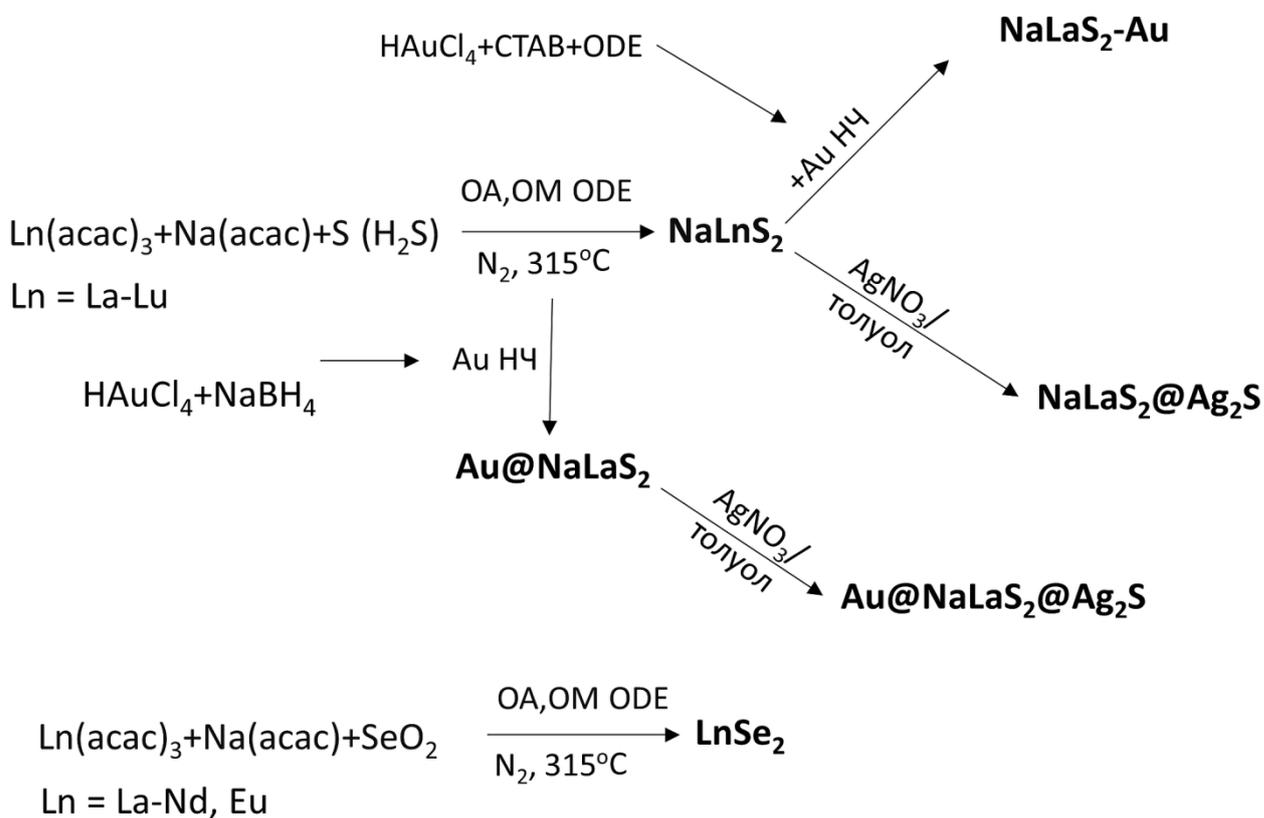
Наиболее изученными НЧ халькогенидов лантаноидов являются халькогениды европия: EuS и EuSe, в меньшей степени EuTe. Исследований, описывающих синтез и свойства наночастиц халькогенидов содержащих другие лантаноиды известно значительно меньше. Такая тенденция хорошо объяснима с точки зрения теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона [10]. Согласно этой теории, трехвалентный ион  $\text{Ln}^{3+}$ , обладая сравнительно небольшим радиусом и высоким зарядом, является жесткой кислотой более склонен образовывать связи с жесткими кислород- или фторсодержащими основаниями, чем с относительно мягким сульфид-ионом. Это означает, что синтез наночастиц халькогенидов лантаноидов более сложен препаративно из-за возможности протекания побочных реакций взаимодействия со средой (растворитель, кислород воздуха), по сравнению с синтезом кислород и фторсодержащих НЧ лантаноидов. В соединениях EuQ  $\text{Eu}^{2+}$  ион европия является дивалентным, и соответственно, менее жесткой кислотой (за счет меньшего заряда) из-за чего термодинамическая стабильность НЧ EuQ выше, чем для остальных халькогенидов лантаноидов.

Данный раздел посвящен обзору известных методов синтеза, морфологии и свойствам наночастиц халькогенидов лантаноидов.

#### *1.1.1. Синтез НЧ халькогенидов лантаноидов*

В литературе для синтеза наночастиц халькогенидов лантаноидов наиболее часто используется сольвотермальный метод, при котором происходит взаимодействие комплексных соединений лантаноидов в органических растворителях, часто в присутствии алифатических аминов как стабилизирующих агентов, при температурах 230-300°C. В качестве источников халькогенов выступают как простые вещества (S, Se), бинарные халькогениды ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}$ ), так и сера- и селенсодержащие лиганды. С использованием различных комплексных соединений получено большое количество разнообразных НЧ EuQ (Q = S, Se, Te) [11, 12]. Взаимодействие комплекса  $\text{NH}_2\text{Et}_2[\text{Pr}(\text{Ddtc})_4]$  (Ddtc = диэтилдитиокарбамат) с  $\text{CS}_2$  в растворе высококипящих растворителей (олеиламина или гексадециламина) при 300°C приводит к образованию НЧ  $\text{Pr}_2\text{S}_3$ . Наночастицы  $\text{NaLnS}_2$  (Ln = La-Lu) и  $\text{LnSe}_2$  (Ln = La-Nd, Eu) были получены сольвотермальным методом из ацетилацетонатных комплексов соответствующих лантаноидов и натрия в присутствии олеиламина, олеиновой кислоты и 1-октадецена [13, 14]. В качестве источника серы ис-

пользовалась элементарная сера или сероводород; диселениды получали при помощи  $\text{SeO}_2$ . При добавлении наночастиц золота и серебра к НЧ  $\text{NaLaS}_2$  на разных этапах синтеза были получены композитные частицы, декорированные золотом ( $\text{NaLaS}_2\text{-Au}$ ), а также core-shell НЧ  $\text{NaLnS}_2@Ag_2S$ ,  $\text{Au}@NaLnS_2$  и  $\text{Au}@NaLnS_2@Ag_2S$ . Схема синтеза показана на рис. 1.



OA – Олеиновая кислота,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

OM – олеиламин  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$

ODE - 1-октадецэн  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$

CTAB –цетилтриметиламмоний бромид,  $\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{15}\text{-N}^+\text{-CH}_3$   
 $\text{Br}^-$   
 $\text{CH}_3$

**Рис. 1.** Схема синтеза наночастиц  $\text{NaLnS}_2$ ,  $\text{NaLnS}_2\text{-Au}$ ,  $\text{NaLnS}_2@Ag_2S$ ,  $\text{Au}@NaLnS_2$ ,  $\text{Au}@NaLnS_2@Ag_2S$  [13] и  $\text{LnSe}_2$  [14].

Модификация данного метода, при которой используется вода в качестве среды, описана только в [1, 15]. В данных работах для получения квантовых точек  $\text{Ln}_2\text{Q}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Q} = \text{S, Se, Te}$ ) сначала готовили халькогенсодержащие прекурсоры, восстанавливая элементарные селен и теллур в растворе при помощи боргидрида натрия в инертной атмосфере. Для сульфидов использовали раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  в деионизированной

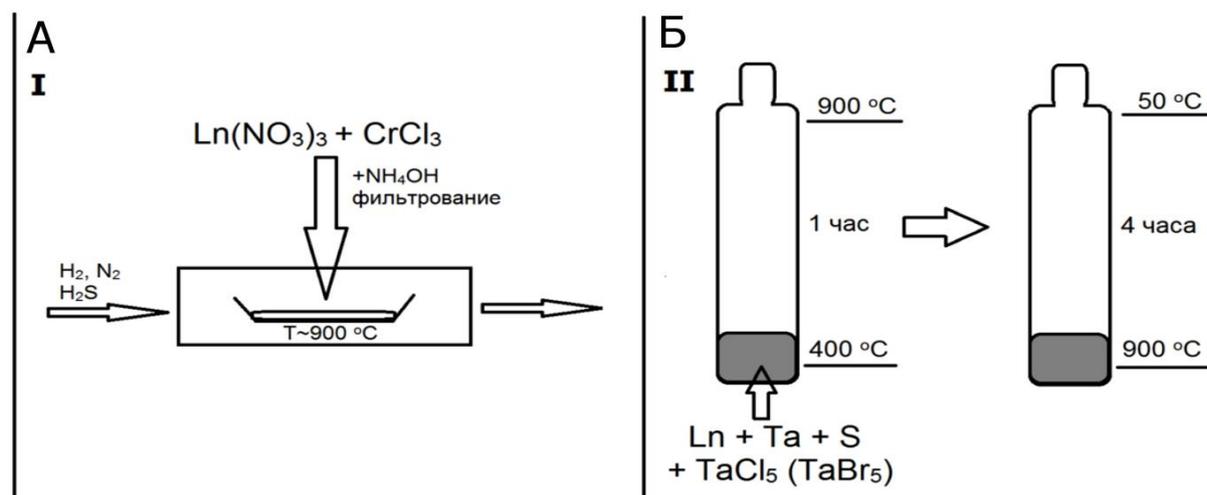
воде, перемешанный в течение часа в инертной атмосфере. В качестве источника лантаноидов использовались соответствующие нитраты (кристаллогидраты.), которые растворяли в воде с добавлением глутатиона (2-амино-5-{[2-[(карбоксиметил)амино]-1-(меркаптометил)-2-оксоэтил]амино}-5-оксопентановая кислота, трипептид  $\gamma$ -глутамилцистеинилглицин), перемешивали, добавляли халькогенсодержащие прекурсоры и подвергали гидротермальному воздействию при 200°C в автоклаве.

Для получения НЧ EuQ в литературе описаны и другие методы: осаждение металлоорганических соединений из газовой фазы (MOCVD) [12, 16], взаимодействие металлического европия и H<sub>2</sub>S в жидком аммиаке [17], термическое [2, 18] или фотоли- тическое [19] разложение комплексов европия (преимущественно дитио- и диселено- карбаматов), и *in vivo* восстановление [20]; почти во всех методиках синтез ведется в инертной атмосфере.

Есть несколько работ, описывающих методы синтеза НЧ полупроводниковых халькогенидов. Наночастицы  $\gamma$ -La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> размером несколько десятков нм получены термическим разложением комплекса La(EtS<sub>2</sub>CN)<sub>3</sub>\*phen в вакууме. Наностержни La<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> были получены из наностержней теллура, реакцией с La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в водном растворе. Необходимо отметить, что согласно данным рентгено-фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния, некоторое количество оксида лантана и TeO<sub>2</sub> присутствует в данных частицах даже при недолгой (~10 минут) экспозиции на воздухе [21]. В работе [22] было показано, что при механохимической обработке смеси безводного CeCl<sub>3</sub> и CaS образуются наночастицы Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> бета модификации, при этом добавление CaCl<sub>2</sub> как разбавителя приводит к преимущественному образованию  $\gamma$ -Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Стабилизированные полимером парамагнитные наночастицы Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> были получены методом *in situ* полимеризации и образования композитов (англ. *in situ* polymerization and composite formation). Для этого к метанольному раствору антралиловой (*o*-аминобензойной) кислоты прикапывали водный раствор Na<sub>2</sub>S, а затем при перемешивании – раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. Данное соединение является сильным окислителем, и в приведенном случае оно участвует в полимеризации антралиловой кислоты.

Для получения нанотрубок мисфит-соединений состава [LnQ]<sub>1+x</sub>MQ<sub>2</sub> (M = Cr, Ta, V; Q = S, Se) известно два метода. Первый заключается в сульфидировании сероводородом в присутствии водорода и инертного газа смеси гидроксидов или других соединений соответствующих металлов. Показано, что при температуре процесса ниже 900°C

наноструктуры не образуются [23]. Второй метод – газотранспортная реакция, проводимая в откаченных ампулах при высоких градиентах температуры. Второй метод используется для получения нанотрубок с танталом, предполагается, что в качестве транспортного агента выступает  $TaCl_5$  или  $TaBr_5$ . Выходы нанотрубок зависят от получаемого соединения: так, для  $LaS-TaS_2$  они составляли 50%, в то время как для  $CeS-TaS_2$  – только ~1% [24]. Схемы обоих методов синтеза показаны на рис. 2, А и Б.



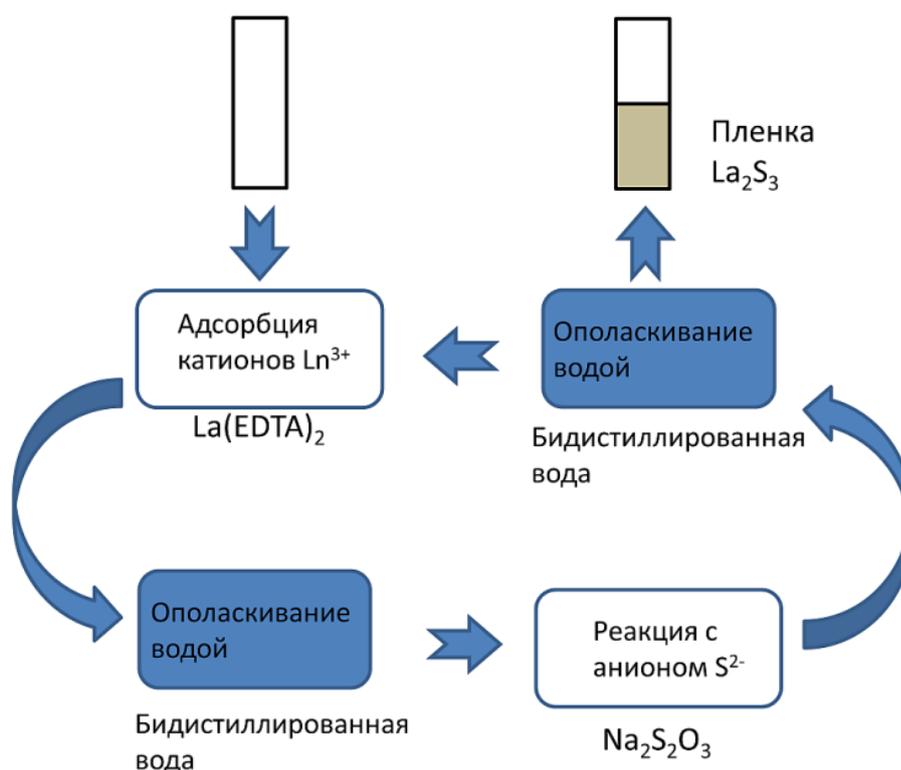
**Рис. 2.** Схемы синтеза нанотрубок  $LnQ-MQ_2$ : сульфидирование сероводородом (А) и газотранспортная реакция в условиях ампульного синтеза (Б).

Получение наночастиц халькогенидов лантаноидов методами подхода «сверху-вниз» практически не представлено в литературе. Одна работа посвящена получению механически эксфолированных (scotch-tape метод) нанопластин  $EuSbTe_3$  [25]. Жидкофазная эксфолиация – метод, используемый в данной работе, – описан только в случае слоистого мисфит-соединения  $SmNb_2S_5$  ( $NbS_2-SmS-NbS_2$ ) [26].

В литературе описано несколько способов получения пленок халькогенидов лантаноидов состава  $Ln_2Q_3$ . Пленки  $La_2Se_3$  и  $La_2Te_3$  были получены спрей-пиролизом (распыление на горячую подложку) растворов хлоридов лантана и  $SeO_2$  [27] или  $Te$ , растворенного в смеси  $HCl/HNO_3$  [28]. Аналогичный синтез в случае растворов  $LaCl_3$  и тиацетамида ( $CH_3-CS-NH_2$ ) приводит к образованию аморфных пленок, при отжиге которых образуется смесь фаз  $LaS_{1.94}$ ,  $LaS_2$ ,  $La_2S_3, La_5S_7$  [29]. Химическим осаждением  $[La(bipy)(S_2CNEt_2)_3]$  и  $SmCl_3+S$  в атмосфере водорода из газовой фазы были получены пленки  $La_2S_3$  [30] и  $\alpha-Sm_2S_3$  [31].

Несколько работ посвящены пленкам, полученным методом SILAR (англ. successive ionic layer adsorption and reaction, последовательная адсорбция ионного слоя и

реакция). Смысл данного метода заключается в погружении специально обработанной подложки в раствор комплекса лантаноида, где происходит адсорбция, затем подложку ополаскивают бидистиллированной водой, и погружают в раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}_2\text{O}_3$  или  $\text{Te}/\text{HCl}/\text{HNO}_3$ , которые гидролизуются с образованием  $\text{Q}^{2-}$  в кислой (S, Te) или щелочной (Se) среде, затем подложку снова ополаскивают водой и повторяют цикл многократно (~90 раз). Описанная схема приведена на рис. 3. Для улучшения кристалличности пленки отжигали при  $\sim 300^\circ\text{C}$  в течение часа [32].



**Рис. 3.** Схема метода получения пленок SILAR на примере пленки  $\text{La}_2\text{S}_3$ .

Еще один метод, применяемый для получения пленок состава  $\text{Ln}_2\text{Q}_3$  – это гидрохимическое осаждение (англ. chemical bath deposition), при котором подложка погружается в раствор, содержащий одновременно ионы  $\text{Ln}^{3+}$ , комплексообразователь и ионы  $\text{Q}^{2-}$  [33]. Таким образом получены пленки состава  $\text{Sm}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Se}_3$  и  $\text{La}_2\text{Te}_3$ .

### 1.1.2. Наночастицы $\text{EuQ}$ ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )

Как уже упоминалось, наибольшее количество примеров наночастиц халькогенидов лантаноидов известно для  $\text{EuS}$  и  $\text{EuSe}$ . В зависимости от условий получения возможно образование нанокубов [34, 35], нанополосок и нанонитей [16], нанотрубок [36],

а также полых или заполненных наносфер [37]. Так, например, при термоллизе комплекса  $\text{Eu}(\text{acda})_3(\text{phen})$  ( $\text{acda}$  – остаток 2-аминоциклопентен-1-дитиокарбоновой кислоты,  $\text{phen}$  – фенотролил, структурная формула комплекса приведена на рис. 4) могут быть получены сферические частицы, а в условиях сольвотермального синтеза в присутствии олеиламина и 1-додекантиола форма частиц зависит от их соотношения (рис. 4) [2].

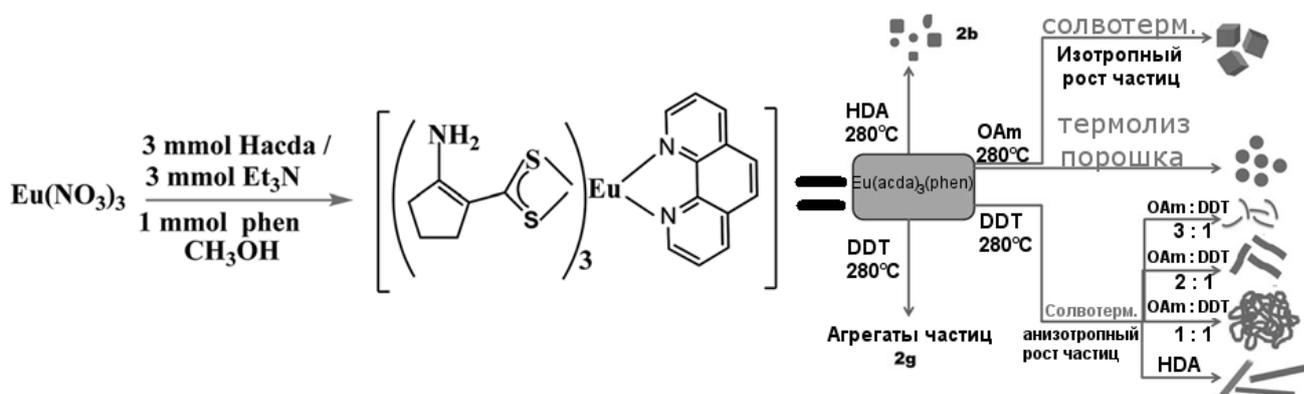


Рис. 4. Схема синтеза НЧ EuS. OAm – олеиламин, HDA – гексадециламин, DDT – 1-додекантиол.

EuQ демонстрируют различные типы магнитного упорядочения – от ферромагнетизма в случае EuS до ферримагнетизма EuSe и антиферромагнетизма EuTe. Есть несколько обзорных работ, в которых показано влияние размерного эффекта на магнитные свойства EuS и EuSe [12]. Так, было продемонстрировано, что температура Кюри – один из важнейших параметров, определяющих магнитные характеристики вещества – для НЧ EuS изменяется от 16,6К для объемного образца до ~6К для сферических наночастиц диаметром < 5нм [38, 39].

НЧ EuTe проявляют более сложное изменение магнитных свойств, в связи с чем теория зависимости их антиферромагнитных свойств все еще не разработана. Для НЧ EuTe сферической формы размером ~6,5 нм были измерены магнитные кривые намагниченности в диапазоне 2-50 К при охлаждении в нулевом и ненулевом поле. На данных кривых не было обнаружено перехода из парамагнитного состояния в антиферромагнитное, (температура Нееля объемного образца  $T_N = 9,6\text{К}$  [11]), но для данных НЧ было показано наличие перехода из суперпарамагнитного в суперантиферромагнитное состояние в интервале температур 2-20К [40].

НЧ EuQ проявляют люминесцентные свойства. Было показано, что сферические наночастицы EuSe размером 20 нм при облучении длиной волны 350 нм демонстрируют интенсивную эмиссию в синей области спектра (403 нм) [41]. Максимум длины волны

излучения монодисперсных сферических частиц EuSe сдвинут в синюю область относительно максимума люминесценции НЧ EuS такого же размера [18, 19]. Анализируя ряд работ, касающихся оптических свойств EuS [18, 19, 42], можно сказать, что с уменьшением размера частиц до суб-2нм, максимум люминесценции также претерпевает сдвиг в синюю область спектра. Оптические свойства НЧ EuTe не изучены.

Одним из возможных путей улучшения магнитных и оптических является допирование. Было показано, что температура Кюри НЧ  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  возрастает при увеличении концентрации гадолиния, достигая максимума 29,4К при 5,3 ат.% [43]. Было обнаружено, что при высоких уровнях допирования ( $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ,  $x > 0.5$ ) константа Вейса меняет знак, что говорит об изменении магнитного взаимодействия с ферромагнитного на антиферромагнитное [44, 45]. Группой китайских исследователей были получены гетероструктуры EuSe-Ag и продемонстрировано увеличение интенсивности люминесценции таких наночастиц [46].

Спиновая конфигурация иона  $\text{Eu}^{2+}$  и наличие  $4f-5d$  переходов приводят к наличию у EuQ эффекта Фарадея, заключающегося в том, что при распространении линейно-поляризованного света через оптически неактивное вещество, находящееся в магнитном поле, наблюдается вращение плоскости поляризации света. Это делает данные материалы перспективными кандидатами для разработки будущих магнитно-оптических устройств, таких как, например, устройства памяти с высокой плотностью записи информации [47]. Магнитно-оптические свойства наночастиц сульфидов и селенида европия, изученные на пленках, состоящих из частиц различного размера, сильно зависят от этого размера, формы и наличия/отсутствия модификации поверхности [48]. В работе [38] было продемонстрировано изменение максимума на спектре удельного фарадеевского вращения от 580 до 640 нм при изменении размера частиц в пределах 7-14 нм. Уменьшение размеров частиц сдвигает резонансную частоту в синюю область, что, как предполагается, может быть полезно при использовании данных материалов как оптических изоляторов и магнитно-оптических элементов памяти, использующих зеленое и синее лазерное излучение. При этом наличие агрегатов частиц EuS сдвигает значение максимума в сторону больших длин волн [49]. Для наночастиц EuSe размером  $< 10$  нм максимум на спектре фарадеевского вращения также приходится на синюю область около 500 нм а константа Верде, характеризующая интенсивность эффекта Фарадея значительно возрастает по сравнению с объемным образцом [50].

### 1.1.3. Наночастицы $Ln_2Q_3$ ( $Ln = La-Nd$ , $Q = S, Se, Te$ )

Полупроводниковые квантовые точки, обладая хорошо контролируемой шириной запрещенной зоны и высокой эффективностью люминесценции, привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для солнечной энергетики. На данный момент эффективность подобных устройств невелика, поэтому продолжается поиск путей ее увеличения. Для эффективного преобразования солнечной энергии необходимо, чтобы границы зоны проводимости у двух полупроводников (донора и акцептора) в составе устройства были как можно ближе друг к другу [51, 52]. Группой китайских ученых, методом гидротермального синтеза были получены квантовые точки  $Nd_2Q_3$  и  $Pr_2Q_3$  ( $Q = S, Se, Te$ ) [1, 15].

Полученные наночастицы имеют форму, близкую к сферической и размеры  $<10$  нм. В обоих случаях самые маленькие частицы наблюдались для сульфидов, но средние размеры селенидов и теллуридов отличаются для разных Ln:  $\sim 3$  нм для  $PrTe_3$  и 6 нм для  $Pr_2Se_3$ , в то время как для  $Nd_2Te_3$  и  $Nd_2Se_3$  наоборот, 4 и 6 нм соответственно. Соответствие фазам  $Ln_2Q_3$  доказано методами порошковой дифрактометрии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Были измерены спектры фотолюминесценции пленок квантовых точек  $Ln_2Q_3$ . В случае неодима максимумы эмиссии всех халькогенидов расположены около 500 нм и сами пики достаточно широкие. Была обнаружена зависимость интенсивности и положения максимума люминесценции и от соотношения реагентов в синтезе. Для празеодима же в зависимости от Q можно выделить синюю ( $Pr_2S_3$ ), зеленую ( $Pr_2Te_3$ ) и красную ( $Pr_2Se_3$ ) полосы эмиссии. При этом пленка, составленная из всех трех изучаемых квантовых точек  $Pr_2Q_3$ , проявляет максимум люминесценции при 480 нм, что несколько больше, чем  $Pr_2S_3$  и меньше, чем  $Pr_2Te_3$  и  $Pr_2Se_3$ . Авторы работы [15] связывают данный факт с эффективным переносом заряда от селенидных квантовых точек к теллуридным, а затем и к сульфидным.

Для изучения возможности применения данных квантовых точек как материалов для солнечных батарей были изготовлены прототипы устройств. Для этого на покрытое оксидом индия-олова стекло при помощи спин-коутинга (прикапывания на вращающуюся подложку) наносили пленку  $TiO_2$ , затем ее отжигали при  $450^\circ C$  30 минут. Следующий слой пленки был составлен или из квантовых точек отдельных халькогенидов, или из их смеси, нанесенной послойно (только  $Pr_2Q_3$ ). Затем итоговую пленку покрывали

проводящим полимером (поли(3,4-этилендиоксилтиофен)полистирол сульфонат, PEDOT:PSS), на который прикрепляли платиновые электроды. Эффективность таких устройств при облучении светом со стороны стеклянной подложки составляла 3-4%, что сравнимо с величинами, полученными для других основанных на квантовых точках устройств [53].

Еще один пример люминесцирующих НЧ такого состава был синтезирован в работе [54]. Получаемый в данной работе осадок малинового цвета состоит из наночастиц  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  размером 2-5 нм, инкапсулированных в аморфную полимерную матрицу. Данный композит является парамагнитным за счет ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , а также проявляет люминесценцию в красной области спектра (675 нм) при облучении лазером с длиной волны 514 нм [54].

Для наночастиц  $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$  размером несколько десятков нм сферической формы, полученных в [55] было показано изменение ширины запрещенной зоны до 2,97 эВ по сравнению с объемным образцом (2,91 эВ). В работе [56] для  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  похожей морфологии также показано увеличение ширины запрещенной зоны  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  в наноструктурном состоянии.

Для наностержней  $\text{La}_2\text{Te}_3$ , получаемых в работе [21], было показано, что соотношение длины к толщине итоговой частицы зависит от такового у темплата – наностержня Te. Для допированных серебром наночастиц, получаемых таким образом, была показана возможность использования их в качестве субстрата для поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии (SERS) с метиленовым фиолетовым в качестве аналита [21].

#### *1.1.4. Нанотрубки мисфит-соединений $[\text{LnQ}]_{1+x}\text{MQ}_2$ ( $M = \text{Cr}, \text{Ta}, \text{V}; Q = \text{S}, \text{Se}$ )*

Некоторые слоистые неорганические соединения с Ван-дер-Ваальсовой связью между слоями ( $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ , BN,  $\text{SnS}_2$ ), подобно графиту способны образовывать нанотрубки при определенных условиях синтеза [57-59]. Аналогичный эффект наблюдается в несоразмерных (misfit) соединениях  $[\text{LnQ}]_{1+x}\text{MQ}_2$ , строение которых представляет собой чередование двух подсистем LnQ и  $\text{MQ}_2$ , имеющих различное строение. Слой  $\{\text{LnQ}\}_{\infty}$  имеет искаженную структуру NaCl, такой структурный фрагмент (слой Флао) часто встречается среди соединений лантаноидов, например,  $\text{LnTe}_3$ ,  $\text{La}_4\text{NiS}_7$ ,  $\text{CeAsS}$  и др. В слое  $\{\text{MQ}_2\}_{\infty}$  атом металла имеет октаэдрическое или тригонально-

призматическое окружение в зависимости от природы переходного металла (рис. 5). Слои упакованы вдоль кристаллографической оси  $c$ , при этом отношение параметров кристаллической решетки  $a$  и/или  $b$  двух подсистем является иррациональным числом, в связи с чем выделить общую ячейку всей структуры в трехмерном пространстве невозможно. Известные опубликованные примеры нанотрубок  $\text{LnQ-MQ}_2$  приведены в табл. 1.

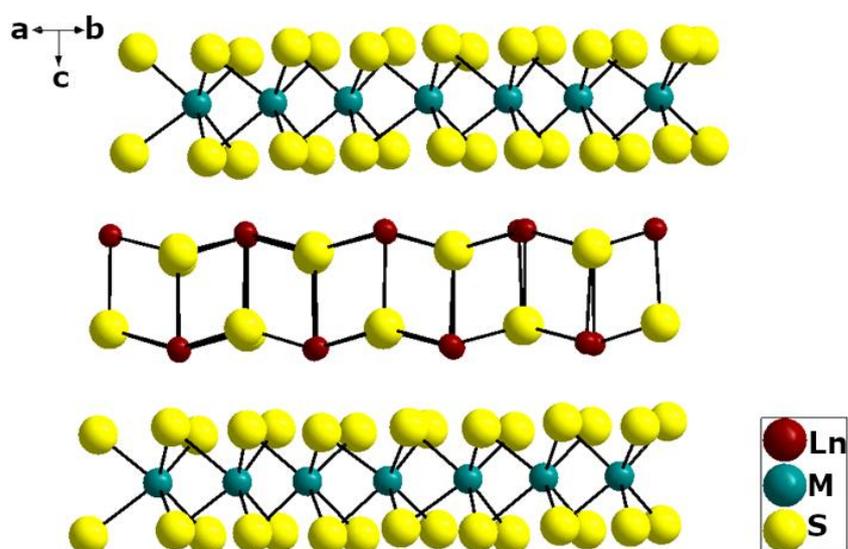


Рис. 5. Структура мисфит-соединений  $\text{LnQ-MQ}_2$ .

Т а б л и ц а 1

Известные данные, касающиеся синтеза и структуры нанотрубок  $\text{LnQ-MQ}_2$

Соединение	Метод синтеза	Исходные вещества	Параметры решетки			
				$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$
$\text{LaS-CrS}_2$	$I^*$	$\text{La(OH)}_3 + \text{Cr(OH)}_3$ или $\text{LaCrO}_3$	LaS	6,02	6,02	11,3
			$\text{CrS}_2$	3,44	6,02	11,3
$\text{CeS-CrS}_2$	$I$	$\text{Ce(OH)}_3 + \text{Cr(OH)}_3$	CeS	6,0	6,0	11,2
			$\text{CrS}_2$	3,44	6,0	11,2
$\text{GdS-CrS}_2$	$I$	$\text{Gd(OH)}_3 + \text{Cr(OH)}_3$	GdS	5,82	6,26	11,0
			$\text{CrS}_2$	3,7	6,26	11,0
$\text{TbS-CrS}_2$	$I$	$\text{Tb(OH)}_3 + \text{Cr(OH)}_3$	TbS	5,66	5,28	10,5
			$\text{CrS}_2$	3,34	5,28	10,5
$\text{YS-CrS}_2$	$I$	$\text{Y(OH)}_3 + \text{Cr(OH)}_3$	YS	5,34	5,34	10,7
			$\text{CrS}_2$	3,39	5,82	10,7
$\text{LaS-VS}_2$	$I$	$\text{La(OH)}_3 + \text{VOSO}_4$	LaS	6,02	6,02	11,4

			VS <sub>2</sub>	3,44	6,02	11,4
La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> S-CrS <sub>2</sub>	I	La(OH) <sub>3</sub> + Sr(OH) <sub>2</sub> + Cr(OH) <sub>3</sub>	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> S	5,82	5,82	11,1
			CrS <sub>2</sub>	3,44	5,82	11,1
La <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> S-CrS <sub>2</sub>	I	La(OH) <sub>3</sub> + Ce(OH) <sub>3</sub> + Cr(OH) <sub>3</sub>	La <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> S	6,0	6,0	11,3
			CrS <sub>2</sub>	3,5	6,0	11,3
La <sub>1-x</sub> Gd <sub>x</sub> S-CrS <sub>2</sub>	I	La(OH) <sub>3</sub> + Gd(OH) <sub>3</sub> + Cr(OH) <sub>3</sub>	La <sub>1-x</sub> Gd <sub>x</sub> S	5,94	5,94	11,2
			CrS <sub>2</sub>	3,48	5,94	11,2
La <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> S-CrS <sub>2</sub>	I	La(OH) <sub>3</sub> + Eu(OH) <sub>3</sub> + Cr(OH) <sub>3</sub>	La <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> S	5,86	5,86	11,3
			CrS <sub>2</sub>	3,42	5,86	11,3
Ce <sub>1-x</sub> Gd <sub>x</sub> S-CrS <sub>2</sub>	I	Ce(OH) <sub>3</sub> + Gd(OH) <sub>3</sub> + Cr(OH) <sub>3</sub>	Ce <sub>1-x</sub> Gd <sub>x</sub> S	5,93	5,93	11,2
			CrS <sub>2</sub>	3,47	5,93	11,2
LaS-TaS <sub>2</sub>	II	Ta+La+ S+TaCl <sub>5</sub>	LaS	5,72	5,62	11,3
			TaS <sub>2</sub>	3,26	5,62	11,3
CeS-TaS <sub>2</sub>	II	Ta+Ce+ S+TaCl <sub>5</sub>	CeS <sub>2</sub>	5,69	5,66	--
			TaS <sub>2</sub>	3,28	5,68	--
NdS-TaS <sub>2</sub>	II*	Ta+Nd+ S+TaCl <sub>5</sub>	NdS	5,56	5,64	--
			TaS <sub>2</sub>	3,26	5,64	--
HoS-TaS <sub>2</sub>	II	Ta+Ho+ S+TaCl <sub>5</sub>	HoS	5,22	5,60	--
			TaS <sub>2</sub>	3,22	5,60	--
ErS-TaS <sub>2</sub>	II	Ta+Er+ S+TaCl <sub>5</sub>	ErS	5,18	5,60	--
			TaS <sub>2</sub>	3,24	5,60	--
LaSe-TaSe <sub>2</sub>	II	Ta+La+ Se+TaBr <sub>5</sub>	LaSe	6,04	5,96	--
			TaSe <sub>2</sub>	3,42	5,96	--
LaS(Se)-TaS <sub>2</sub> (Se)	II	Ta+La+ S+Se+TaCl <sub>5</sub>	LaS(Se)	5,98	5,90	11,8
			TaS <sub>2</sub> (Se)	3,42	5,90	11,8
CeS(Se)-TaS <sub>2</sub> (Se)	II	Ta+Ce+ S+Se+TaCl <sub>5</sub>	CeS(Se)	5,78	5,88	11,6
			TaS <sub>2</sub> (Se)	3,38	5,88	11,6
NdS(Se)-TaS <sub>2</sub> (Se)	II	Ta+Nd+ S+Se+TaCl <sub>5</sub>	NdS(Se)	5,80	5,68	11,7
			TaS <sub>2</sub> (Se)	3,34	5,68	11,7
HoS(Se)-TaS <sub>2</sub> (Se)	II	Ta+Ho+ S+Se+TaCl <sub>5</sub>	HoS(Se)	5,62	5,70	11,3
			TaS <sub>2</sub> (Se)	3,30	5,70	11,3
LaS(Te)-TaS <sub>2</sub> (Te)	II	Ta + La + S + TaCl <sub>5</sub> + LaS-TaS <sub>2</sub>	LaS(Te)	6,14	6,14	12,1
			TaS <sub>2</sub> (Te)	3,34	5,72	12,1

\*Методы синтеза : I – сульфидирование сероводородом при  $T > 900^\circ\text{C}$ , II – транспортная реакция в запаянных ампулах.

Размеры нанотрубок варьируются в достаточно широком диапазоне – внешний диаметр составляет 35-1200 нм, длина от несколько сотен нм до нескольких мкм [60, 61]. По данным микроскопии известно, что образуется смесь скрученных спиралью «наносвитков», нанотрубок и некоторое количество пластинок [61]. Предполагается, что движущей силой, заставляющей данные слоистые соединения сворачиваться в трубчатые структуры, являются напряжения, возникающие между соседними слоями различной структуры. При сворачивании структуры в спираль, эти напряжения уменьшаются, кроме того, если на краях наночастицы есть атомы с оборванными связями, они сшиваются между собой, образуя полые трубчатые структуры [23]. В случае сульфидирования при высокой температуре дополнительные напряжения возникают еще и из-за сильного изменения объема образца при переходе от оксидов к сульфидам, а также разницы скорости этого процесса для различных подсистем [61].

Известно, что объемные соединения мисфит-соединений  $\text{LnQ-MQ}_2$  демонстрируют интересные термоэлектрические, сверхпроводящие, магнитные свойства [62-65]. Для нанотрубок  $\text{LnQ-MQ}_2$  свойства еще не изучены.

#### *1.1.5. Наночастицы $\text{NaLnS}_2$ ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ), $\text{LnSe}_2$ ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Eu}$ )*

В работах [13, 14] было показано получение наночастиц указанного состава. Наночастицы имели форму нанокубов в случае  $\text{NaLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La-Pr}$ ), наностержней в случае  $\text{EuSe}_2$  или нанопластинок во всех остальных. Размер частиц  $\text{NaLnS}_2$  варьируется от нескольких десятков до ~200 нм в зависимости от Ln (в случае более тяжелых Ln получают нанопластины большего размера) и соотношения реагентов в процессе синтеза (более крупные нанокубы – в случае большего количества Ln(acac)). В случае  $\text{CeSe}_2$  были получены квадратные нанопластинки стороной  $400 \pm 30$  нм, а в случае  $\text{PrSe}_2$  и  $\text{NdSe}_2$  эти нанопластинки дополнительно сворачиваются в нанотрубки длиной до нескольких микрометров. Поверхность нанопластин  $\text{LaSe}_2$  оказалась не плоской, а спирально закрученная – новые слои в процессе роста несколько смещаются и поворачиваются.

В качестве одного из возможных применений наночастиц  $\text{NaLnS}_2$  авторами работы [13] было предложено использование НЧ  $\text{NaCeS}_2$  в качестве пигментов красного цвета. Было показано, что можно контролировать цветовую координату и яркость цвета при

допировании данных НЧ лантаном, а замена Na на K приводит к получению наноструктурного пигмента желтого цвета.

В этой же работе были получены гибридные наночастицы декорированные золотыми НЧ или  $Ag_2S$ , а также core-shell НЧ, в которых золото окружено оболочкой из  $NaLaS_2$ . Так как  $NaLaS_2$  прозрачно в ИК области, [66], наличие оболочки  $NaLaS_2$  в  $Au@NaLaS_2$  приводит к сдвигу плазмонного резонанса частиц золота [67] с 525 нм до 615 нм. Наличие дополнительного слоя оболочки  $Ag_2S$  в  $Au@NaLaS_2@Ag_2S$  еще больше сдвигает максимум резонансного поглощения в красную область до 622 нм.

Известно, что полихалькогениды лантаноидов содержат в своей структуре двумерные слои селена или теллура и обладают интересными электронтранспортными свойствами. В работе [14] для измерения проводимости были приготовлены две пленки  $LaSe_2$  прикапыванием циклогексановой дисперсии на  $SiO_2$  подложки. Для удаления адсорбированных на поверхности частиц органических лигандов, подложки отжигали на воздухе при 300 °С. Величина сопротивления пленок, измеренного при протекании тока с силой 0,1-10 мА, составила 1,1-3,4 Ом-см, что близко к значениям, опубликованным для монокристалла  $LaSeTe_2$  [68]. Сочетание достаточно крупных латеральных размеров (>1 мкм) и относительно низкого сопротивления, делает такие пленки потенциально перспективными для применения в качестве наноструктурных полевых транзисторов или суперконденсаторов [14].

#### *1.1.6. НЧ халькогенидов лантаноидов, получаемые методами подхода «сверху-вниз»*

Все приведенные выше в данном разделе литературного обзора примеры наночастиц получали методами подхода «снизу-вверх»; противоположный подход практически не представлен в литературе.

Одна работа посвящена получению механически эксфолированных (scotch-tape метод) нанопластин  $EuSbTe_3$ , которые при комнатной температуре являются фоточувствительными при облучении в диапазоне от ультрафиолета до тетрагерцовых волн [25]. Жидкофазная эксфолиация – метод используемый в данной работе, – описан только в случае слоистого мисфит-соединения  $SmNb_2S_5$  ( $NbS_2$ - $SmS$ - $NbS_2$ ) [26], однако ни о каких свойствах таких наночастиц не сообщается.

### 1.1.7. Пленки $Ln_2Q_3$ ( $Ln = La, Sm; Q = S, Se, Te$ )

В ряде работ показано получение пленок указанного состава. Пленки  $La_2Se_3$  и  $La_2Te_3$  полученные методом спрей-пиролиза в работах [27, 28], обладают  $p$ -типом проводимости с сопротивлением  $\sim 10^5$  Ом и  $10^4$  Ом соответственно.

Свойства пленок  $Ln_2Q_3$  были исследованы на предмет возможного применения их в качестве суперконденсаторов. Результаты измерений емкости пленок, полученных методами SILAR и гидрохимического осаждения, приведены в табл. 2. Из представленных данных видно, что наибольшего значения емкость достигает для пленок  $La_2Te_3$ , полученных в работе [69].

Т а б л и ц а 2

Емкость пленок  $Ln_2Q_3$ .

Состав	Метод синтеза	Емкость, Ф/г	Электролит	Ссылка
$\alpha-La_2S_3$	SILAR	256	$LiClO_4$ -PC*	[32]
$\alpha-Sm_2S_3$	SILAR	294	$LiClO_4$ -PC	[70]
$La_2Se_3$	SILAR	363	$LiClO_4$ -PC	[71]
$La_2Te_3$	SILAR	194	$LiClO_4$ -PC	[72]
$Sm_2Te_3$	SILAR	144	$LiClO_4$ -PC	[73]
$La_2S_3$	SILAR	358	$Na_2SO_4$ -вода	[74]
$Sm_2S_3$	CBD**	213	$LiClO_4$ -PC	[75]
$La_2Se_3$	CBD	332	KOH-вода	[33]
$La_2Te_3$	CBD	469	KOH- вода	[69]

\*PC – пропиленкарбонат

\*\* CBD – гидрохимический метод (англ. Chemical Bath Deposition).

### 1.2. Жидкофазная эксфолиация

Данный метод получения наночастиц известен достаточно давно, но наиболее широкое распространение получил в последние годы в связи с возросшим интересом к графену и подобным ему 2D-материалам [3]. Главными преимуществами данного метода являются относительная простота, масштабируемость и универсальность – было показано, что он работает для достаточно большого количества слоистых соединений. Данный метод предполагает получение малослойных наноллистов с помощью механического воздействия [76] или ультразвука [77], которое прикладывается к веществам со слоистой кристаллической структурой, находящихся в определенных жидкостях, стабилизирующих получаемые наночастицы в коллоидном состоянии. Такими жидкостями могут быть как растворители [78], так и растворы поверхностно-активных веществ [79] или полимеры [80]. Получаемые таким образом дисперсии обычно достаточно устойчивы и в ряде случаев могут быть получены с концентрацией, превышающей 1г/л [81]. Жидкофазная эксфолиация была успешно применена для очень широкого круга

2D-материалов, включая графен [82, 83], BN [84], дихалькогениды [77, 85] и оксиды [86, 87] переходных металлов, GaS [88], Ni(OH)<sub>2</sub> [89], слоистые двойные гидроксиды [90], фазы Цинтля [91] и некоторые другие; так как это весьма популярный способ получения наноматериалов, список постоянно растет. Необходимо отметить, что при помощи данного метода получаются, как правило, малослойные частицы (~1-10 монослоев), при этом доля монослоев невелика. К недостаткам также можно отнести и тот факт, что распределение по латеральным размерам получаемых частиц также часто бывает достаточно широким (например, 40-400 нм для MoS<sub>2</sub>) [77]. Среднее значение размеров получаемых наночастиц сильно зависит от используемого слоистого соединения, так MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub>, как правило, дают наноллисты значительно меньшего размера, чем графен или черный фосфор [92]. Описано несколько способов сепарации наночастиц по размерам и увеличения выхода монослойного продукта [93, 94].

В самом простом случае, жидкофазная эксфолиация может быть проведена с использованием кухонного блендера и ПАВ, которые используются в быту [95]. Подобные эксперименты подчеркивают, что LPE – очень простой и недорогой процесс. Тем не менее, для успеха требуется контролировать достаточно большое количество параметров процесса.

Ряд параметров LPE, кардинальным образом влияющих на итоговый выход эксфолиации включает в себя выбор растворителя или стабилизатора (и его концентрации), начальную концентрацию исходных объемных веществ, время обработки и объем получаемых коллоидных растворов. Кроме того, необходимо учитывать в зависимости от способа обработки также мощность и амплитуду ультразвукования, или скорость вращения лезвий в случае роторов/миксеров. Еще одним важным параметром является температура, при которой происходит эксфолиация. Было замечено, что нагрев в процессе эксфолиации негативно влияет на итоговую концентрацию коллоидных растворов и может повлечь за собой химическое взаимодействие и деградацию получаемых наночастиц.

В целом, LPE может рассматриваться как трехступенчатый процесс. Сначала необходимо, чтобы приложенные извне силы преодолели слабые взаимодействия между соседними слоями. Затем, чтобы не допустить обратной агрегации и «залечивания» микротрещин, по которым разламывается слоистое соединение, полученные наночастицы должны быть стабилизированы взаимодействием с подходящим растворителем или

поверхностно-активным веществом. Роль этих взаимодействий как минимум двойная – во-первых, развитие микротрещин на поверхности твердого тела происходит значительно легче при адсорбции ионов или молекул из среды (предполагается, что результате нелокализованной адсорбции на поверхности образуется двумерный газ, под давлением которого адсорбированные частицы проникают в устья микротрещины и стремятся ее раздвинуть, способствуя силам, приложенным извне [96]); во-вторых, адсорбированные на поверхности микротрещины частицы экранируют силы сцепления между краями щели. И последним этапом эксфолиации может считаться сепарация частиц по размерам.

В типичном примере получения наночастиц с помощью LPE исходный объемный образец погружается в подходящий растворитель, или раствор ПАВ или полимера и подвергается обработке при помощи ультразвуковой бани/диспергатора или механических роторов/миксеров. После обработки полученные дисперсии подвергают центрифугированию для удаления неэксфолированных частиц и/или разделения частиц по размерам. Длительность ультразвуковой обработки обычно несколько часов, в то время как для механического разрезания необходимо больше времени для достижения той же концентрации. Тем не менее, последний способ удобнее, если необходимо получить большой объем дисперсии (порядка нескольких литров).

Стабилизация при отсутствии каких-либо поверхностно-активных веществ может быть описана в рамках термодинамики растворов, которая предсказывает, что эффективная стабилизация (или растворение) происходит, когда минимизируется энергетическая цена смешивания. Так как наноматериалы достаточно крупные по сравнению с молекулами, вкладом энтропии в данном случае можно пренебречь, что означает, что стабилизация происходит, когда энтальпия смешивания минимальна. В работе [77] было показано, что это происходит, когда параметры растворимости (грубо их можно оценить через поверхностное натяжение, более точно – через параметры растворимости Хансена [97]) растворителя и частиц совпадают. Типичными растворителями, в которых получают стабильные дисперсии с высокой концентрацией в случае многих изученных слоистых соединений, являются N-метил-2-пирролидон (NMP), N-цикло-2-пирролидон, диметилформамид (DMF), диэтилсульфоксид, и изопропиловый спирт (iPrOH). Вода, будучи наиболее распространенным растворителем, также находит применение в данном методе; в ряде случаев описано применение смесей органических растворителей (этанола, изопропанола и т.д.) с водой, в которых удалось добиться большей концентра-

ции, чем в компонентах смеси по отдельности. Другим способом стабилизации коллоидных растворов является добавление ПАВ, которые адсорбируются при помощи нековалентных взаимодействий на поверхности наночастиц. В этом случае голова ПАВ взаимодействует с жидкой средой и предотвращает слипание наночастиц при помощи электростатического и/или стерического отталкивания [98]. Популярные водорастворимые ПАВ включают в себя холат натрия, додецилбензолсульфонат натрия, додецил сульфат натрия в качестве анионных, цетилметиламмоний бромид как катионный и Triton X100 или Brij как неионогенные ПАВ. Комплексных исследований влияния концентрации ПАВ на концентрацию получаемых дисперсий еще не проводилось, тем не менее в работе [95] показано изменение толщины и размера наночастиц, полученных при разных концентрациях ПАВ.

В общем случае, более высокая начальная концентрация исходного вещества приводит к более высокой концентрации эксфолиированного материала, как минимум до некоторого предела. Более длительная обработка также приводит к более высокому выходу наночастиц, но эта зависимость не линейна [76, 77, 87]. Хотя длительная обработка и может также повлиять на распределение по размерам получаемых НЧ [76], этот эффект может быть нивелирован соответствующими методами сепарации. На данный момент остается открытым вопрос, увеличивает ли более длительная обработка количество дефектов в итоговом продукте.

В большинстве случаев прямой ультразвуковой или механической обработке подвергаются слоистые вещества с Ван-дер-Ваальсовой связью между слоями – графен, BN, MoS<sub>2</sub> [3] и т.д. или с цепочечной структурой, такие как VS<sub>4</sub> [99]. В случае фаз с заряженными слоями, таких как двойные слоистые гидроксиды или слоистые силикаты, чаще используют немного другую тактику. В составе таких соединений обычно есть межслоевые катионы, которые можно заменить сначала на протон, поместив вещество в кислую среду, а затем протон заместить на какой-либо крупный органический катион, например, третбутиламмоний. Такое замещение приводит к раздвиганию слоев и значительно упрощает эксфолиацию. Однако в случае халькогенидов лантаноидов такой путь неприменим, так как в кислой среде они разлагаются. Еще одним способом можно считать интеркаляцию [3], при которой также происходит раздвигание слоев. Ряд последних работ [100, 101] показывает, что ультразвуковая обработка соединений с заряженными слоями в растворителях без ПАВ может приводить к эффективной эксфолиации.

Точный механизм такого процесса еще до конца не понятен, но предполагается, что молекулы правильно подобранного растворителя способны обратимо интеркалироваться или замещать межслоевые ионы, что и приводит к разрыву связей между слоями [102].

Предположение о том, что можно относительно просто эксфолировать соединения с электростатическим взаимодействием между слоями (количество которых достаточно велико), открывает возможность получения новых 2D-материалов, свойства которых еще предстоит исследовать.

### *1.3. Слоистые халькогениды РЗЭ*

В разделе 1.2 было показано, что использование жидкофазная эксфолиация как метода синтеза НЧ наиболее эффективна в случае слоистых соединений. В данном разделе кратко описан синтез и структуры слоистых халькогенидов – бинарных, тройных и четверных соединений лантаноидов как возможных кандидатов для получения НЧ методом эксфолиации.

#### *1.3.1. Общие методы синтеза халькогенидов лантаноидов*

Все известные методы получения слоистых халькогенидов лантаноидов можно условно разбить на две группы. Первая из них включает ампульный синтез из простых веществ или смеси халькогенидов лантаноидов/других металлов. Как правило, к прямому синтезу из простых веществ прибегают, когда не удается подобрать условия для других методов, например, в случае бинарных полихалькогенидов лантаноидов. Следует отметить, что реакция взаимодействия халькогенов с Ln экзотермична, из-за чего используется ступенчатый нагрев. Стандартные температуры взаимодействия – 700-1000°C и выше, в таких условиях металлический лантаноид может активно взаимодействовать с кварцем ампулы, образуя оксиды, оксосиликаты или другие нежелательные побочные продукты. Несмотря на все перечисленные недостатки, достаточно большое количество соединений было впервые получено именно по такой методике [103]. Для ускорения взаимодействия элементов можно использовать газотранспортные реакции с использованием йода или TeI<sub>4</sub> в качестве транспортного агента [104]. Для получения тройных и четверных соединений лантаноидов удобным является синтез в расплаве полихалькогенидов щелочных металлов, которые имеют относительно низкую температуру плавления (200-600 °C) и высокую реакционную способность. Это позволяет вести синтез при более низких температурах (270-700 °C) [105]. Взаимодействие халькогени-

дов лантаноидов с халькогенидами металлов других групп также описано в литературе, однако в таком случае температуры синтеза выше и составляют 600 – 1500°C [103].

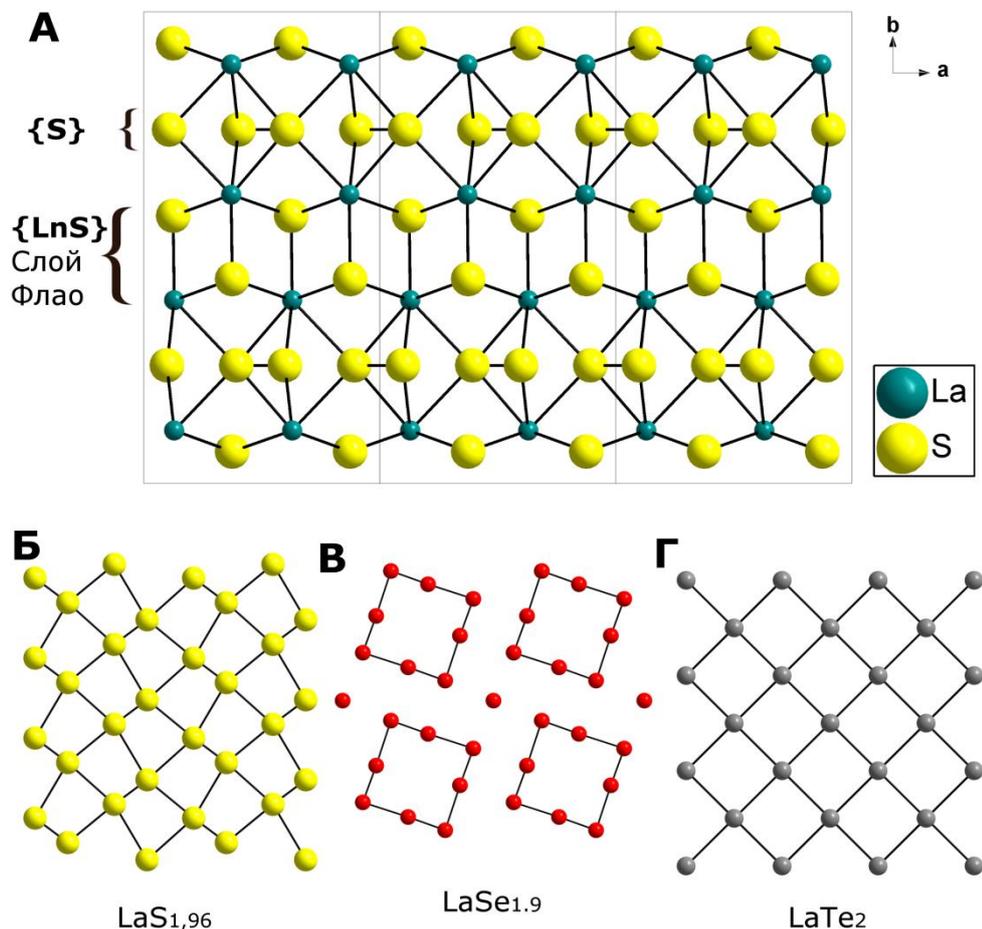
Вторая группа методов включает в себя получение изучаемых халькогенидов с использованием различных кислород или галогенсодержащих соединений лантаноидов, ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LnCl}_3$  и др.) через реакции замещения кислорода/галогена на халькоген. К этой группе методов можно отнести сульфидирование и селенирование различными газообразными агентами ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{CS}_2$ ). Такой метод хорошо зарекомендовал себя в случае получения мисфит-соединений  $\text{LnQ-MQ}_2$ . Например,  $\text{LnS-NbS}_2$  могут быть получены обработкой смеси исходных оксидов лантаноида и ниобия газообразной смесью  $\text{CS}_2/\text{Ar}$  при 1050 °C в течение нескольких часов [106]. Кроме того, описаны реакции ионного обмена (метатезиса) между безводными хлоридами лантаноидов и халькогенидов щелочных металлов  $\text{A}_2\text{Q}_x$  с получением в зависимости от условий как бинарных  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  [104], так и тройных  $\text{ALnS}_2$  [107].

В целом, несмотря на большое количество работ, далеко не для всех соединений известны методики количественного получения, в некоторых работах пишут о примеси других фаз в образцах [108, 109] или публикуют только данные рентгеноструктурного анализа на нескольких кристаллах [110] без всесторонней характеристики; фазовые диаграммы или хотя бы их разрезы более-менее изучены только для небольшого количества двойных систем ( $\text{LnS-CuS}$  и некоторые другие [104]). Таким образом, разработка методик синтеза халькогенидов лантаноидов, несмотря на долгую историю изучения, представляет интерес для исследователей. Разработка препаративных методик синтеза исходных слоистых халькогенидов лантаноидов составляет важную часть настоящей работы.

### 1.3.2. Бинарные соединения

Редкоземельные элементы образуют соединения  $\text{LnQ}_{2-x}$ ,  $x = 0-0,3$   $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ . Исключение составляют скандий; для европия, описано получение только  $\text{EuSe}_2$  [111]. Структура близка для всех  $\text{LnQ}_{2-x}$  соединений, обычно ее описывают как производную от структурного типа  $\text{ZrSSi}$ . Строение данных полихалькогенидов представляет собой перемежающиеся слои Флао  $\{\text{LnQ}\}_{\infty\infty}$  и полихалькогенидной сетки  $\{\text{Q}\}_{\infty\infty}$ . Эти соединения обладают тетрагональной, ромбической или моноклинной симметрией, наиболее многочисленные тетрагональные примеры представлены тремя пространственными группами:  $P4/nmm$ ,  $P4b2$ ,  $P4_2/n$  и соответствуют нестехиометричным соединениям [112].

В структуре таких соединений нет Ван-дер-Ваальсовой щели. Эта сетка часто искажена, особенно в нестехиометрических соединениях  $\text{LnQ}_{2-x}$ , где присутствуют вакансии в слое полихалькогенидной сетки. В зависимости от состава в структурах реализуются разные мотивы расположения атомов халькогенов в сетке [113] (рис. 6, Б-Г).



**Рис. 6.** Структура соединений  $\text{LnQ}_{2-x}$  на примере  $\text{LaS}_{1.96}$  (А). Строение полихалькогенидной сетки  $\{Q\}_{\infty\infty}$  соединений  $\text{LaS}_{1.96}$  (Б),  $\text{LaSe}_{1.9}$  (В) и  $\text{LaTe}_2$  (Г).

Для теллуридов наряду с дителлуридами описанного строения существуют более сложные слоистые структуры, которые удобно описывать как производные структуры дихалькогенидов. Можно представить ячейку структуры  $\text{LnTe}_3$  как чередование слоев  $\{\text{LnTe}\}_{\infty\infty}-\{\text{Te}\}_{\infty\infty}\{\text{Te}\}_{\infty\infty}-\{\text{LnTe}\}_{\infty\infty}$ , аналогичных таковым в структуре  $\text{LnQ}_2$ , с Ван-дер-Ваальсовой связью между соседними слоями сеток теллура (Ван-дер-Ваальсова щель  $\sim 3.6 \text{ \AA}$ ). Таким образом, один слой как бы составлен из фрагмента структуры  $\text{LnQ}_2$ . Сетки могут быть сдвинуты относительно друг друга или находится строго одна над другой. На данный момент опубликованы данные рентгеноструктурного анализа на монокристаллах только для  $\text{LnTe}_3$ , где  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Ce}$  [114, 115]. Для остальных РЗЭ,

кроме европия, иттербия и скандия, существование трителлуридов подтверждено порошковой дифракцией.

Структура  $\text{Ln}_2\text{Te}_5$  отличается немного другим чередованием слоев:  $\{\text{Te}\}_{\infty\infty}-\{\text{LnTe}\}_{\infty\infty}-\{\text{Te}\}_{\infty\infty}-\{\text{LnTe}\}_{\infty\infty}-\{\text{Te}\}_{\infty\infty}-\{\text{LnTe}\}_{\infty\infty}-\{\text{Te}\}_{\infty\infty}-\{\text{LnTe}\}_{\infty\infty}-\{\text{Te}\}_{\infty\infty}$ . Можно сказать, что один слой в данной структуре – это спаренный слой структуры  $\text{LnTe}_3$ . Между слоями полителлуридной сетки существует Ван-дер-Ваальсова связь длиной  $\sim 4.1 \text{ \AA}$ . Существование соединений с такой стехиометрией подтверждено для всех РЗЭ, кроме Sc, Y, Eu и Yb. Структуры всех описанных полителлуридов лантаноидов приведены на рис. 7.

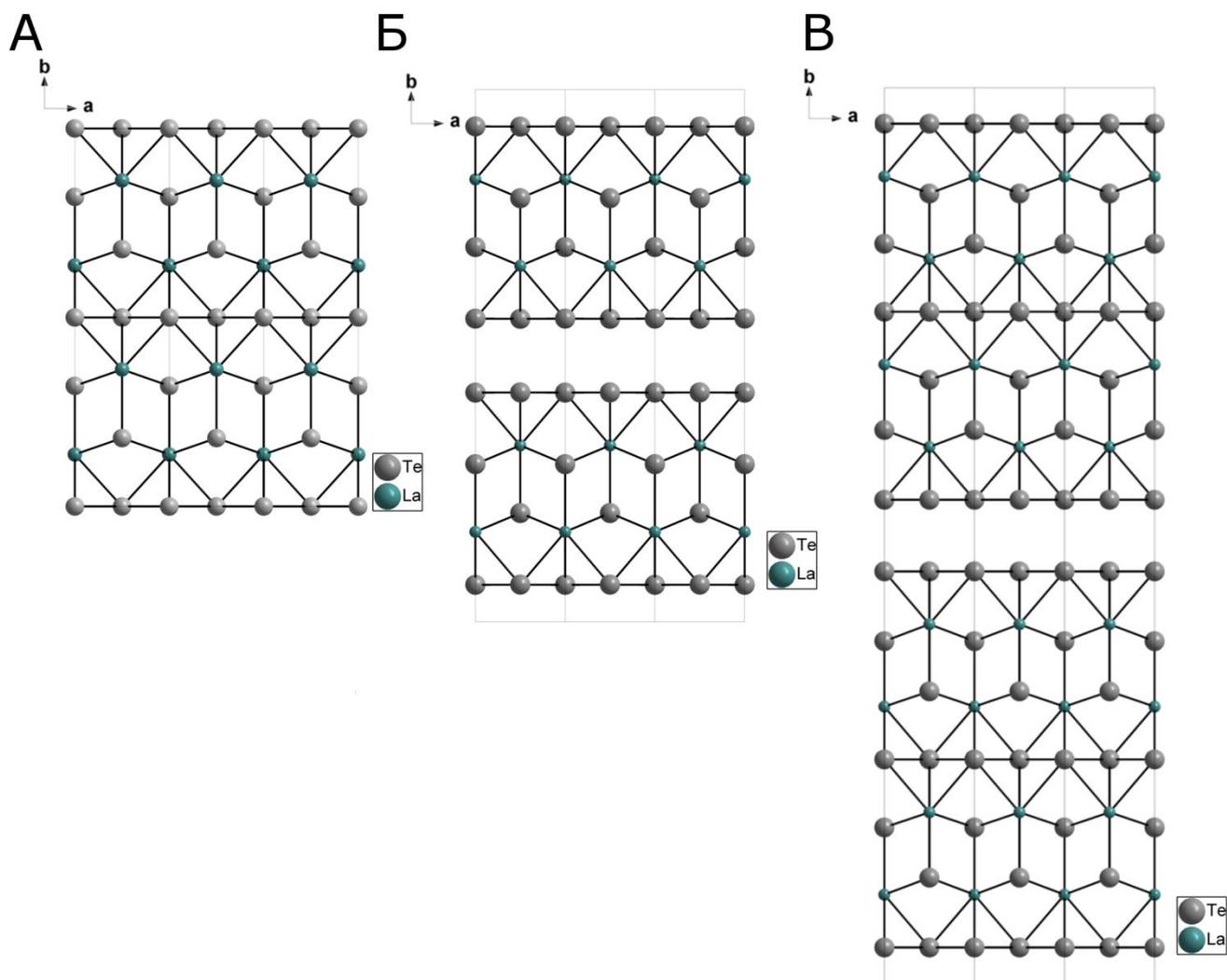


Рис. 7. Кристаллические структуры полителлуридов на примере  $\text{LaTe}_2$  (А)  $\text{LaTe}_3$  (Б) и  $\text{La}_2\text{Te}_5$  (В).

Описан слоистый твердый раствор  $\text{LaS}_{2-x}\text{Se}_x$ , содержащий в составе одновременно серу и селен [116], а также соединения  $\text{Ln}_2\text{Te}_{1+x}\text{S}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Tb-Tm}$ ) со структурой типа  $\text{LnQ}_{2-x}$ . В этих соединениях сера входит в слои Флао  $\{\text{LnS}\}_{\infty\infty}$ , а селен или теллур –

в слои сетки полианиона. Известно о смешанных селенидах-теллуридах  $\text{LnSeTe}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ), которые изоструктурны  $\text{LnTe}_3$ , при этом селен занимает позиции внутри слоя  $\{\text{LnSe}\}_{\infty}$ , а теллур расположен исключительно в сетках [117].

В целом, можно видеть, что в случае смешанных слоистых халькогенидов лантаноидов, полихалькогенидную сетку образуют атомы менее электроотрицательного элемента, в то время как более электроотрицательные входят вместе с лантаноидом в состав слоев Флао.

### 1.3.3. Тройные соединения

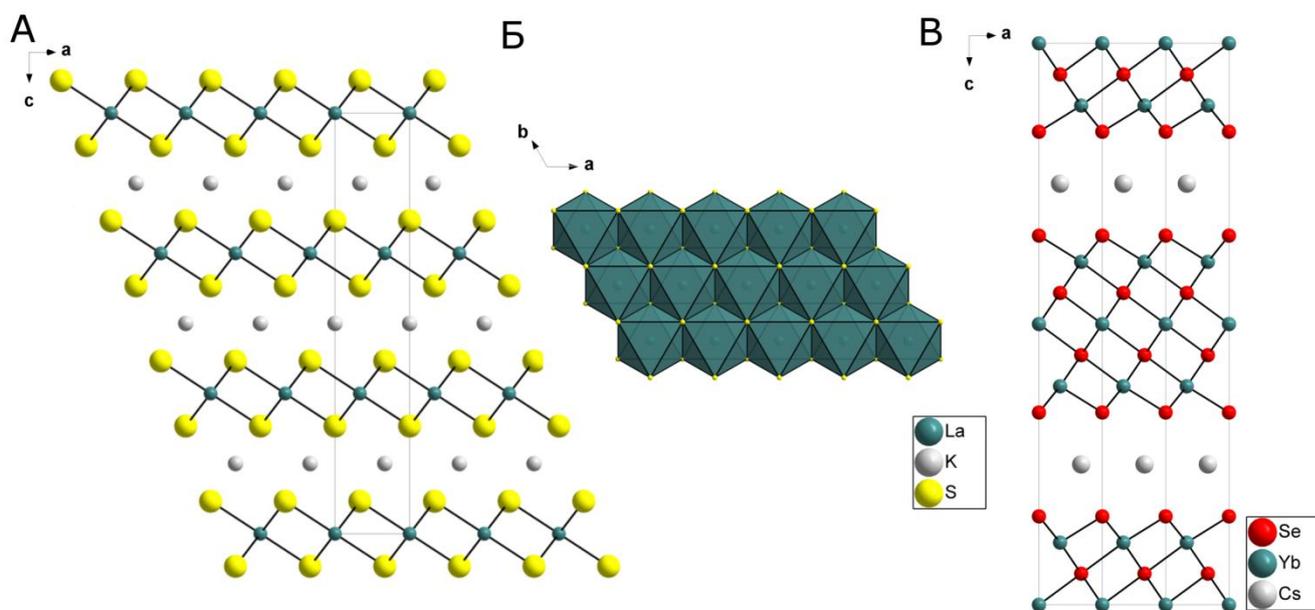
Среди тройных соединений лантаноидов с халькогенами достаточно много слоистых фаз. Приведенный ниже список включает в себя большинство таких соединений; при этом он не является исчерпывающим, так как, даже несмотря на то, что некоторые тройные системы хорошо изучены, в литературе до сих пор появляются сообщения о новых фазах.

Наибольшее количество слоистых соединений лантаноидов с халькогенами и другим металлом кристаллизуется в структурном типе  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (группа  $R\bar{3}m$ , тригональная сингония). К таким халькогенидам относятся  $\text{LiLnS}_2$ ,  $\text{Ln} = \text{Ho-Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$ ;  $\text{NaLnS}_2$   $\text{Ln} = \text{Nd-Lu}, \text{Sc}$ ;  $\text{ALnS}_2$ ,  $\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$ ,  $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ ;  $\text{CsLnS}_2$ ,  $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ;  $\text{NaLnSe}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}, \text{Yb}$ )  $\text{KLaSe}_2$ ,  $\text{KYbSe}_2$ ,  $\text{RbLnSe}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La-Sm}, \text{Gd-Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ );  $\text{CsYbSe}_2$ ,  $\text{KLnTe}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr-Sm}, \text{Gd}, \text{Er}$ );  $\text{RbLaTe}_2$ ,  $\text{RbYbTe}_2$ ,  $\text{CsNdTe}_2$ ;  $\text{TlLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Pr-Lu}$ );  $\text{TlLnSe}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Lu}$ );  $\text{TlLnTe}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Pr-Tm}$ );  $\text{Ca}_{0.5}\text{LnSe}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Ho-Lu}$ , позиции щелочного металла заполнены наполовину),  $\text{Ca}_{0.5}\text{LnTe}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Dy-Lu}$ ) и  $\text{Yb}_{0.5}\text{LnSe}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho-Lu}$ ) Для  $\text{CsLnS}_2$  есть данные о второй модификации типа  $\beta\text{-RbScO}_2$  (группа  $R\bar{6}_3/mmc$ , гексагональная сингония),  $\text{Ln} = \text{Pr-Lu}$ , несколько отличающейся симметрией, но общий мотив структуры остается прежним.

Структура  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  представляет собой чередование анионных слоев  $\{\text{LnQ}_2\}_{\infty}$ , составленных из октаэдров  $\{\text{LnQ}_6\}$ , каждый из которых имеет общее ребро с 6 соседними в плоскости  $ab$ , перпендикулярной направлению упаковки слоев (рис. 8, А) и слоя ионов калия. [118].

Строение соединения  $\text{CsYb}_3\text{Se}_4$  имеет похожий мотив, однако в данной структуре анионный слой составлен из трех слоев октаэдров  $\{\text{YbSe}_6\}$ , соединенных по ребру,

в которых часть иттербия имеет степень окисления 2+, а часть 3+. Ионы цезия, составляют катионный слой (рис. 8, В) [110].



**Рис. 8.** Структура  $ALnS_2$  на примере  $KLaS_2$ , вид вдоль кристаллографической оси  $b$  (А), строение слоя  $\{LnS_2\}_\infty$ , вид вдоль кристаллографической оси  $c$  (Б). Структура соединения  $CsYb_3Se_4$  (В).

Для селенидов и теллуридов лантаноидов и щелочных металлов существуют семейства слоистых фаз, содержащих полихалькогенидные группы. Описано строение изоструктурных соединений  $KCeSe_4$ ,  $KLnTe_4$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd$ ),  $RbNdTe_4$ ,  $RbPrTe_4$  и  $CsNdTe_4$ , в которых атомы  $Ln$  находятся в квадратно-антипризматическом окружении, образованном как халькогенидными так и дихалькогенидными группами. Каждая из квадратных антипризм  $\{LnQ_8\}$  соединена по боковому ребру с четырьмя соседними, при этом каждый атом халькогена в этом ребре образует связь с халькогенидными атомами, лежащими в общем ребре соседних пар антипризм [119] (рис 9, А, Б). Ионы щелочного металла находятся между слоями. Известны изоструктурные полителлуриды  $KLn_3Te_8$  ( $Ln = Pr, Nd$ ),  $RbCe_3Te_8$  и  $CsCe_3Te_8$ , строение которых представляет собой последовательность слоев Флао  $\{LnTe\}_\infty$  и дефектных квадратных сеток теллура. Заряд таких слоев компенсируется ионами  $K^+$ , расположенными между слоями полителлуридных сеток. [120]. Похожее строение имеет соединение состава  $Rb_{0.324}DySe_{2.656}$ . отличие заключается в расположении дефектов в слое полихалькогенида. (рис. 9, В).

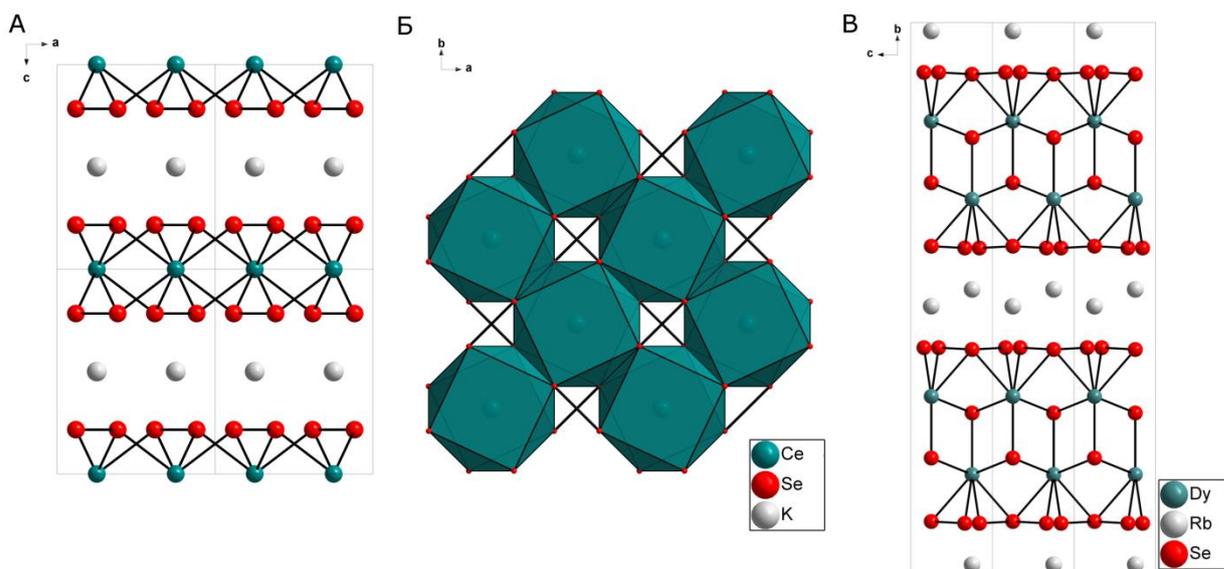


Рис. 9. Структура  $\text{KCeSe}_4$  – вид вдоль оси  $b$  (А) и строение анионного слоя (Б).  
Структура  $\text{Rb}_{0.324}\text{DySe}_{2.656}$  (В).

Халькогениды лантаноидов с переходными металлами, таким как Ti, V, Nb, Cr, Ta, образуют несоразмерные мисфит-соединения, строение которых рассмотрено в разделе 1.1.4. Известно большое число таких фаз [24, 106, 121] (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

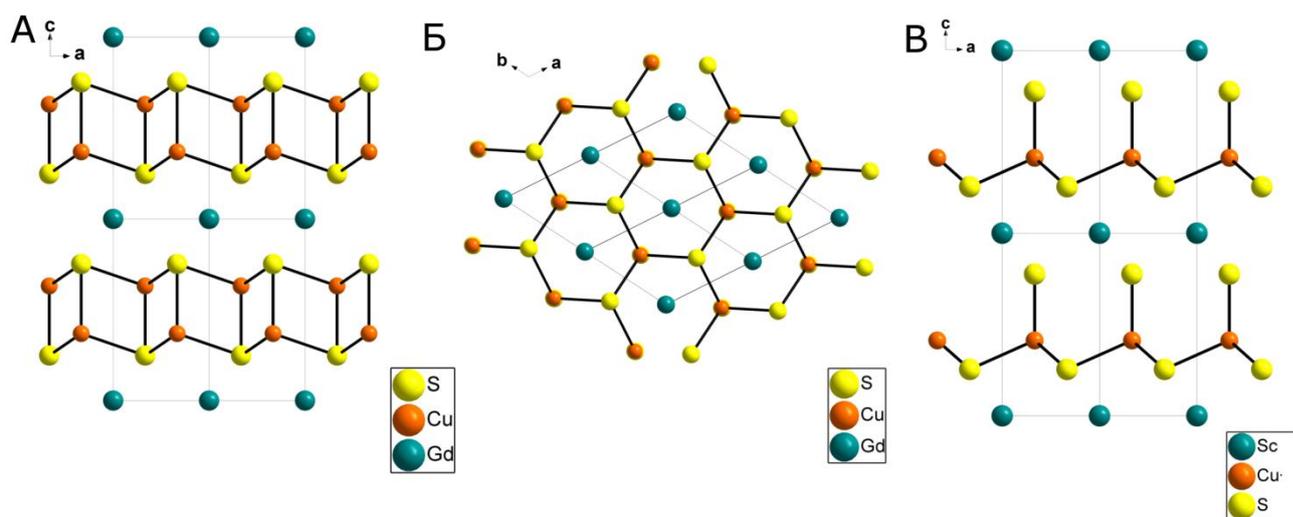
Известные мисфит-соединения  $(\text{LnQ})_{1+x}\text{MQ}_2$

Q = S	M	Ln
	Ti	Ce, Sm
	V	La, Sm
	Cr	La, Ce, Nd, Gd, Tb, Y, $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x$ , $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x$ , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$ , $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x$
	Nb	La, Ce, Nd-Er, Yb, Y
	Ta	La-Sm, Gd-Er, Yb
Q = Se	Ti	La
	Ta	La, Ce, Nd, Ho
	Nb	La, Ce, Gd, Yb

Еще один структурный тип, присущий смешанным халькогенидам лантаноидов с переходными металлами – это тетрагональный  $\text{La}_4\text{NiS}_7$  (группа  $I4/mmm$ ), в котором слои Флао перемежаются со слоями, в которых Ni и S разупорядочены. К этому типу структуры относятся  $\text{La}_4\text{CoS}_7$  и  $\text{Ln}_4\text{NiS}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd}$ ) [122].

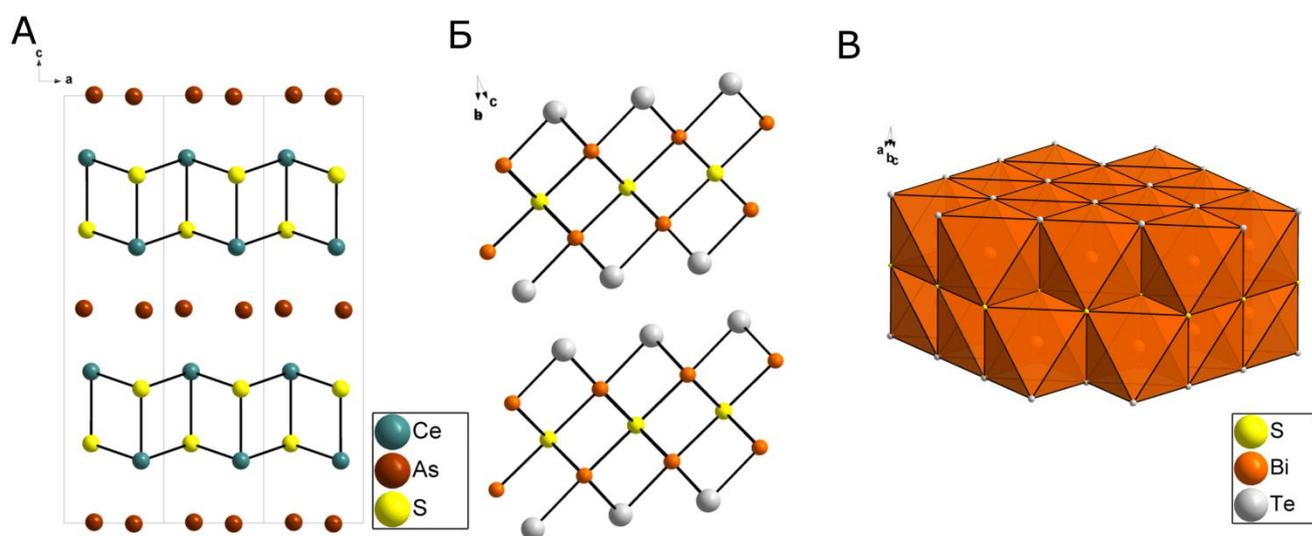
Известно большое количество халькогенидов лантаноидов, содержащих медь [103]. Среди них слоистыми являются соединения  $\text{Cu}_5\text{LnS}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Gd-Lu}$ ),  $\text{Cu}_5\text{GdTe}_4$ ,

$\text{CuLnSe}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$ ),  $\text{Cu}_3\text{LnQ}_3$  ( $\text{Q} = \text{Se}, \text{Ln} = \text{Tb, Dy-Lu}; \text{Q} = \text{Te}, \text{Ln} = \text{Sm, Tm}$ ), имеющие структуру, близкую к структурному типу  $\text{Ce}_2\text{SO}_2$ . Структурный тип  $\text{Ce}_2\text{SO}_2$  можно представить, как слои серы, перемежающиеся со слоями  $\{\text{Ce}_2\text{O}_2\}_{\infty}$ , расположенными в виде сетки из слегка искаженных шестиугольных призм, в которых атомы Ce и O чередуются. Так в случае описанных халькогенидов лантаноидов, медь и халькоген занимают часть позиций в искаженных слоях  $\{\text{Ce}_2\text{O}_2\}_{\infty}$ , а лантаноиды расположены в позициях серы (рис. 10, А, Б), в некоторых случаях ( $\text{Cu}_5\text{LnQ}_4$ ) они занимают общие позиции с медью или часть позиций заполнена не полностью ( $\text{Cu}_3\text{LnQ}_3$ ). К данному структурному типу можно отнести и соединение  $\text{Ce}_2\text{SeN}_2$ ; производным от этого структурного типа является тип  $\text{CuScS}_2$  (тригональная,  $P3m$ ), в котором отсутствует каждая позиция меди в одном из оснований шестиугольной призмы (рис. 10, В). К структурному типу  $\text{CuScS}_2$  относятся соединения  $\text{AgLnTe}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Gd, Dy, Ho, Tm, Lu}$ ).



**Рис. 10.** Структура соединения  $\text{Cu}_3\text{GdS}_3$ : вид вдоль кристаллографической оси  $a$  (А) и  $c$  (Б).  
Структура соединения  $\text{CuScS}_2$  (В). Связи Ln-S опущены для упрощения восприятия.

Некоторые халькогенидные тройные соединения лантаноидов с сурьмой и мышьяком имеют структуру типа  $\text{CeAsS}$  (моноклинная,  $P2/m$ ), при которой слои Флао  $\{\text{CeS}\}_{\infty}$  перемежаются со слоями ионов мышьяка (рис. 11, А). К такому структурному типу относятся  $\text{LnSbS}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd}$ ),  $\text{LnSbTe}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Sm}$ ),  $\text{LnAsS}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Tm}$ ),  $\text{LnAsSe}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Sm, Gd-Tm, Lu}$ ). Похожую структуру также имеют  $\text{LnPS}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Nd, Gd-Er, Tm, Y}$ ), основное отличие в расположении групп фосфора, лежащих между слоями – они образуют дифосфидные «гантели», и как следствие несколько смещаются [103].



**Рис. 11.** Структура соединения CeAsS (А) и Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S (Б). Фрагмент слоя в структуре Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S (В).

Описаны соединения со структурой Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S (тригональная,  $R\bar{3}$ -) – GdSbTe<sub>3</sub>, LnBiTe<sub>3</sub> (Ln = La-Eu, Dy, Er) и La<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>I. Структура исходного типа представляет собой слои из октаэдров гран-{BiTe<sub>3</sub>S<sub>3</sub>}, соединенных по ребру с 6 соседними в плоскости слоя как в структуре  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, которые затем соединяются через ребра по два подслоя октаэдров в один слой структуры таким образом, чтобы все атомы теллура остались на поверхностях слоя, а сера – внутри (рис. 11). Слои связаны Ван-дер-Ваальсовой связью между атомами теллура, находящимися на расстоянии  $\sim 3.6$  Å. Структура LnBiTe<sub>3</sub> и GdSbTe<sub>3</sub> решена по данным порошковой дифракции, поэтому точное расположение атомов по позициям структуры Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S неизвестно.

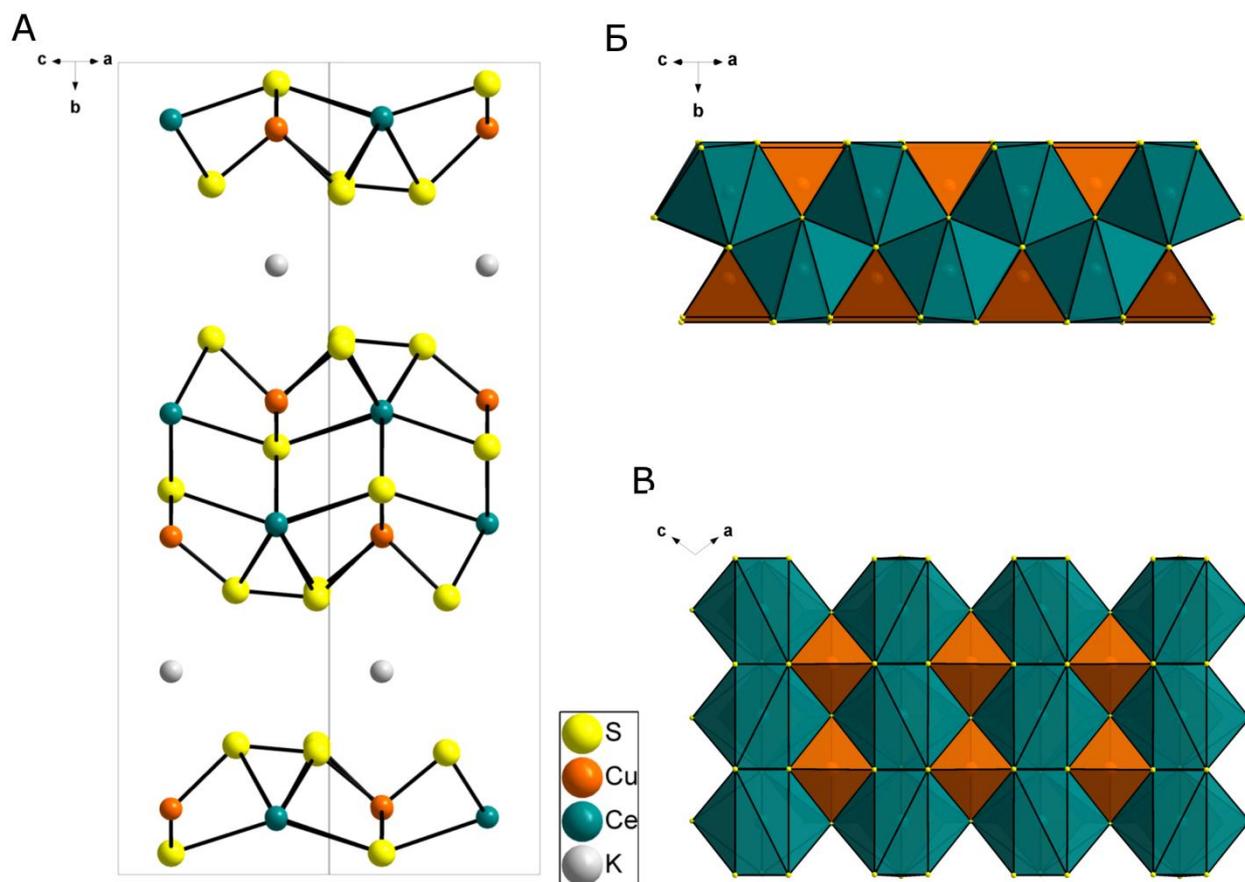
#### 1.3.4. Четверные соединения

Так как потенциально количество сочетаний элементов в халькогенидах, содержащих лантаноиды и два других элемента, достаточно велико, ограничимся рассмотрением только слоистых четверных соединений лантаноидов с щелочными металлами.

Наибольшее количество таких соединений известно для меди, однако многие из них (особенно с тяжелыми лантаноидами) имеют туннельное строение. Среди слоистых примеров можно выделить структуры ALn<sub>2</sub>CuQ<sub>6</sub>, KCe<sub>2</sub>CuS<sub>4</sub>, ALnCuTe<sub>4</sub> и ACuLnS<sub>3</sub>, где А – атом щелочного металла.

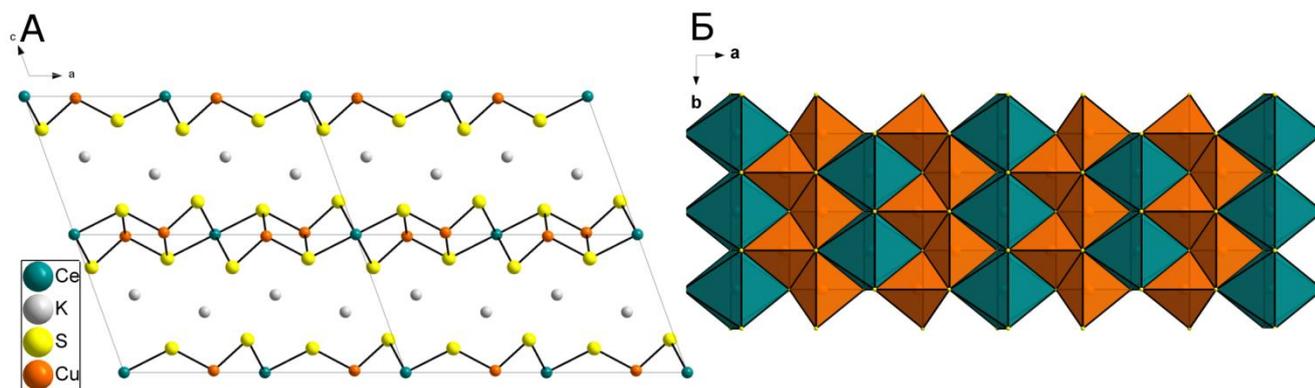
Для стехиометрии ALn<sub>2</sub>CuQ<sub>6</sub> известны следующие соединения: KLn<sub>2</sub>CuS<sub>6</sub> (Ln = La, Ce, Eu), KCe<sub>2</sub>CuSe<sub>6</sub> и CsCe<sub>2</sub>CuS<sub>6</sub>. Структура этих соединений имеет похожий мотив – слои составлены из цепочек искаженных тригональных призм {LnQ<sub>8</sub>}, соединенных по

основаниям. Цепочки связаны друг с другом через общие грани у шапок, образуя протяженный слой. При этом образуются тетраэдрические пустоты между цепочками, заполненные ионами меди. Отличие строения данных соединений заключается в заселенности позиций меди. В случае  $\text{KCe}_2\text{CuS}_6$  (моноклинная сингония, группа  $C2/c$ ) 2 позиции меди заполнены на 15 и 85%, в случае  $\text{CsCe}_2\text{CuS}_6$  и  $\text{KCe}_2\text{CuSe}_6$  (ромбическая сингония, группа  $Immm$ ) заселенности этих позиций равны и составляют 50%. В структуре  $\text{KEu}_2\text{CuS}_6$  пустые и полностью заполненные позиции меди чередуются, что приводит к повышению симметрии структуры до ромбической  $Fddd$ . Ионы щелочных металлов в этих соединениях лежат в межслоевом пространстве [109, 123, 124] (рис. 12).



**Рис. 12.** Структура соединения  $\text{KCe}_2\text{CuS}_6$  (А), фрагмент анионного слоя структуры  $\text{KCe}_2\text{CuS}_6$ , вид вдоль плоскости  $ac$  (Б) и перпендикулярно ей (В).

В соединении  $\text{K}_2\text{CeCu}_2\text{S}_4$  (моноклинная сингония, группа  $C12/m1$ ) анионные слои состоят из октаэдров  $\{\text{CeS}_8\}$ , соединенных между собой по ребру в цепочки. Эти цепочки связываются в слой через тетраэдры  $\{\text{CuS}_4\}$ , каждый из которых имеет 2 общих ребра с октаэдром одной цепочки, и общую вершину с другой (рис. 13). Между собой тетраэдры также связаны через общее ребро. Ионы калия лежат в межслоевом пространстве [123]. Указанное соединение – единственный известный пример такой структуры.



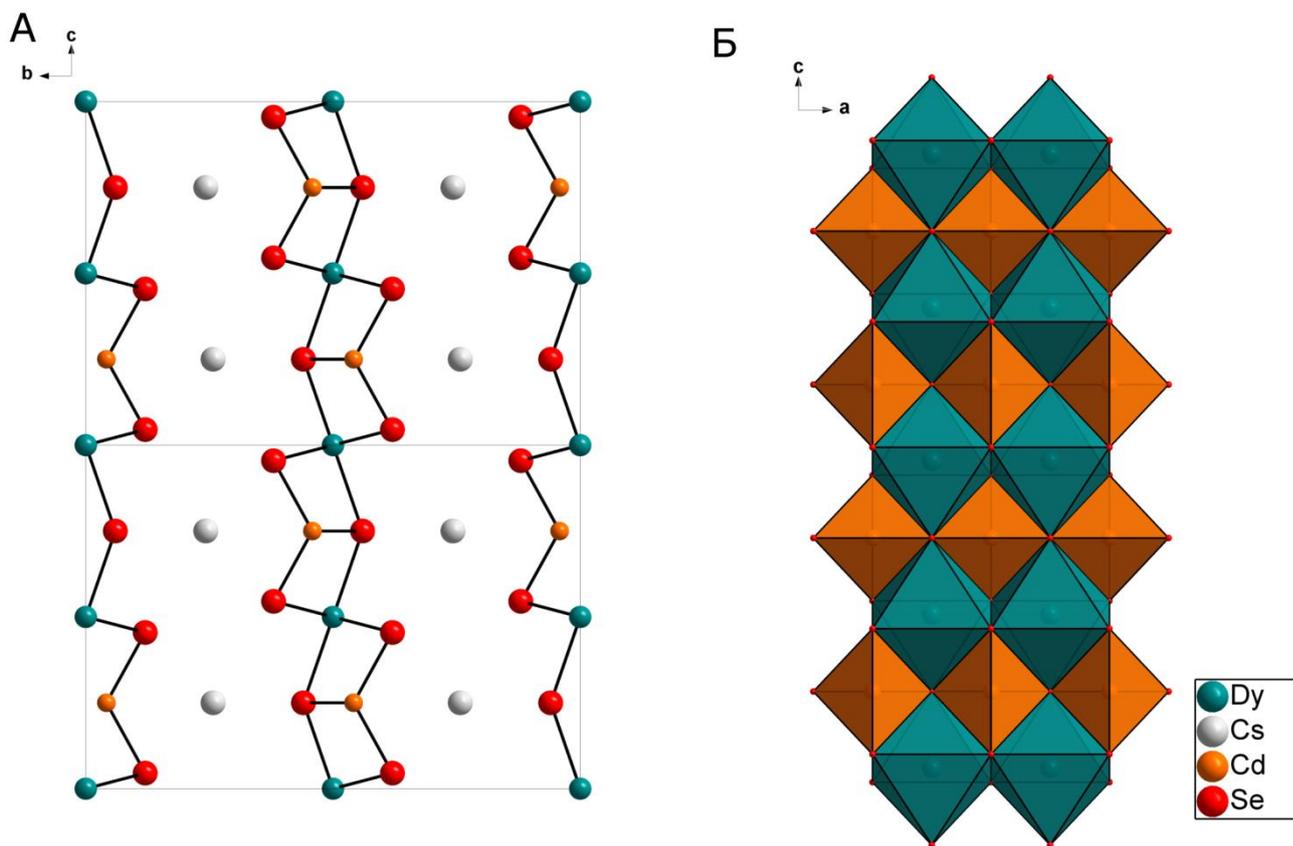
**Рис. 13.** Структура соединения  $K_2CeCu_2S_4$  (А) и строение анионного слоя данной структуры (Б).

Наибольшее количество описанных слоистых четверных соединений лантаноидов с халькогенами кристаллизуется в структурном типе  $KZrCuS_3$  (ромбическая, группа  $Cmcm$ ). Структура может быть описана как чередующиеся слои  $\{LnMQ_3\}_{\infty}$  и слои ионов щелочных металлов. Слой  $\{LnMQ_3\}_{\infty}$  состоит из немного искаженных октаэдров  $\{LnQ_6\}$ , соединенных по ребру с двумя соседними вдоль направления  $(100)$  и через общие вершины вдоль оси  $c$ . Каждая цепочка связана с двумя соседними через тетраэдры  $\{CuQ_4\}$ , в которых медь связана с двумя атомами халькогена в одной цепочке и двумя в соседней (рис. 14). Почти все соединения данной структуры содержат в своем составе цезий (кроме  $RbYbZnS_3$  и  $RbYbZnTe_3$ ). Список известных фаз  $CsLnMQ_3$  описанной структуры приведен в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

**Известные соединения  $CsLnMQ_3$  со структурой типа  $KZrCuS_3$**

Q = S	M	Ln	ссылка
	Cu	Ce	[109]
	Zn	Yb	[125]
	Co	Tm, Yb	[126]
Q = Se	Zn	Y, Sm-Yb	[125]
	Cd	Ce, Pr, Sm, Gd-Yb	[127]
	Mn	Y, Sm, Gd-Yb	[125]
	Hg	Y, La-Sm, Gd	[127]
	Co	Ho, Yb	[126]
Q = Te	Zn	Y, La, Pr-Sm, Gd-Yb	[128]



**Рис. 14.** Структура соединения  $\text{CsDyCdSe}_3$ : вид вдоль кристаллографической оси  $a$  (А) и строение анионного слоя (Б).

Семейство фаз близких по структуре полителлуридов  $\text{ALnMTe}_4$  включает в себя составы  $\text{Na}_{0.60}\text{LaCu}_{1.40}\text{Te}_4$ ,  $\text{Na}_{0.78}\text{CeCu}_{1.22}\text{Te}_4$ ,  $\text{Na}_{0.70}\text{LaAg}_{1.30}\text{Te}_4$ ,  $\text{Na}_{0.78}\text{CeAg}_{1.22}\text{Te}_4$ ,  $\text{KCeCuTe}_4$ ,  $\text{KLaCuTe}_4$ ,  $\text{K}_{0.71}\text{LaAg}_{1.29}\text{Te}_4$ ,  $\text{KCeAgTe}_4$  и  $\text{KEuCuTe}_4$ . Структура этих соединений представляет собой чередование слоев  $\{\text{LnTe}_3\}_{\infty}$ , строение которых аналогично слоям в  $\text{LnTe}_3$ , описанным ранее и  $\{\text{CuTe}\}_{\infty}$ , где медь имеет тетраэдрическое окружение, и каждый тетраэдр связан с четырьмя соседними по ребру в плоскости  $ab$  (рис. 15, А). Между указанными слоями находятся ионы щелочных металлов. В случае натриевых соединений и  $\text{K}_{0.71}\text{Ag}_{1.29}\text{LaTe}_4$  часть позиций щелочного металла занято ионами серебра или меди [129].

Слоистой структурой обладают изоструктурные соединения  $\text{KLnMQ}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}$ ;  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ),  $\text{RbEuGeS}_4$  и  $\text{CsSmGeS}_4$ . Анионные слои в данной структуре состоят из сильно искаженных тригональных призм  $\{\text{LnQ}_7\}$  с одной шапкой, каждая из которых соединена по двум боковым ребрам с двумя другими призмами в цепочку. Еще одно боковое ребро является общим с тетраэдром  $\{\text{CuS}_4\}$ , который в свою очередь связан через две общие вершины с двумя призмами в соседней цепочке. Кроме

того, эти цепочки связаны еще и через вершину, которая для одной призмы является шапкой, а для другой лежит в основании призмы (рис. 15, Б, В). Ионы щелочных металлов лежат межслоевом пространстве [130].

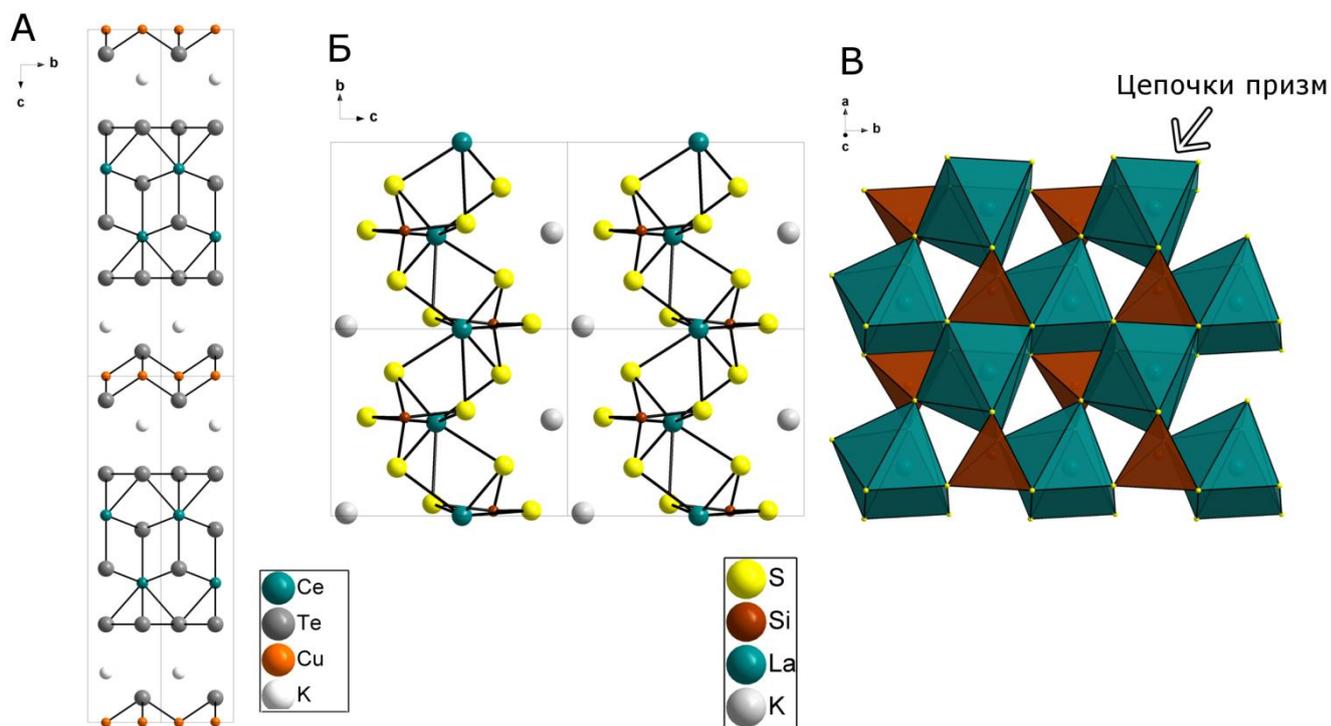


Рис. 15. Структура соединения  $\text{KCeCuTe}_4$  (А) и  $\text{KLaSi}_4$  (Б). Анионный слой структуры  $\text{KLaSi}_4$  (В).

#### 1.4. Заключение и постановка задач исследования

Обобщая приведенные в настоящем литературном обзоре данные, следует отметить, что число полученных примеров НЧ халькогенидов лантаноидов невелико по сравнению с многообразием НЧ кислородсодержащих соединений РЗЭ. Далеко не все бинарные халькогениды лантаноидов получены в наноструктурном состоянии, подбор параметров для получения конкретной фазы определенного размера и формы достаточно сложен. Синтез зачастую ведется с привлечением сложных органических комплексов, которые не всегда можно получить *in situ* и требуется готовить отдельно, что увеличивает общее время проведения синтеза. Поэтому разработка универсальной методики в данной области является актуальной задачей.

Метод жидкофазной эксфолиации, описанный в данном разделе, обладает рядом преимуществ – простота эксперимента, масштабируемость, универсальность в случае применения к соединениям со слоистой структурой, в которой слои связаны как силами Ван-дер-Ваальса, так и электростатическим взаимодействием. Среди халькогенидов

лантаноидов имеется достаточное количество слоистых фаз, но применение жидкофазной эксфолиации в случае таких соединений еще не исследовалось.

В соответствии с целями данного исследования и проведенным обзором литературы были поставлены следующие задачи диссертационной работы:

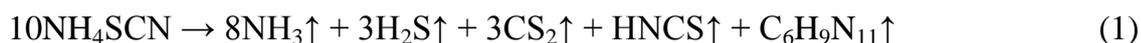
- оптимизация методик синтеза исходных слоистых бинарных, тройных и четверных соединений лантаноидов состава  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ),  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) 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.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Материалы и методы

Стартовыми соединениями для получения халькогенидов лантаноидов служили следующие реактивы:  $K_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Cs_2CO_3$  (марки «ч.д.а.»); La металлический марки «ЛаМ-1», Ho металлический марки «ГоМ-1»; Te, RbCl и KI марки «о.с.ч»;  $La_2O_3$  (ЛаО-1),  $Sm_2O_3$  (СмО-1),  $Gd_2O_3$  (ГдО-1)  $CeO_2$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Pr_2S_3$ ,  $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ;  $Cu_2S$  марки «х.ч».

Для получения сульфидов лантаноидов из их оксидов а также сульфидов щелочных металлов из карбонатов использовали методику сульфидирования (**Методика 1**) парами разложения роданида аммония, детально изложенную в [131, 132]. Схема установки представлена на рис. 16. При кипении роданид аммония разлагается согласно уравнению [131]:



Газообразные продукты разложения вместе с током аргона поступают в реактор, в котором в лодочке находится исходные кислородсодержащие соединения лантаноидов или других переходных металлов. Реактор затем нагревают до 600-1000°C и выдерживают при такой температуре. Время выдержки зависит от сульфидируемого материала. Часто процесс требует нескольких стадий сульфидирования, между которыми образец гомогенизируют. Контроль над полнотой протекания процесса осуществляется при помощи порошковой дифрактометрии. Если на дифрактограмме присутствуют линии, соответствующие исходным оксидам или промежуточным фазам оксосульфидов ( $Ln_2O_2S$ ,  $Ln_2O_2S_2$  в случае лантаноидов), то реакционная смесь вновь подвергается сульфидированию при повышенной температуре до тех пор, пока дифрактограмма продукта не соответствует дифрактограмме желаемого сульфида из базы ICSD [133].

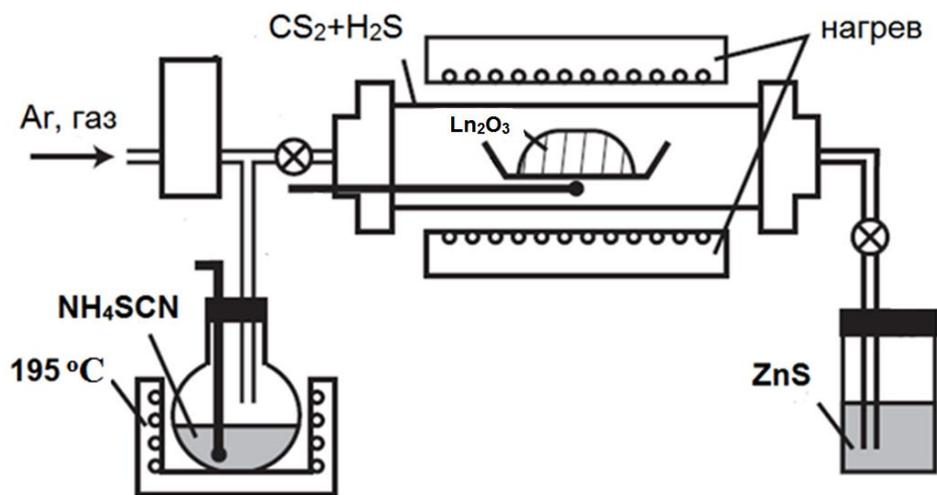


Рис. 16. Схема сульфидирующей установки.

Для получения суспензий в качестве дисперсионной среды применяли следующие органические растворители: изопропанол (**iPrOH**) (о.с.ч.), ацетонитрил (о.с.ч.) (**ACN**), диметилформамид (х.ч.) (**DMF**), N-метилформамид (Sigma Aldrich) (**NMF**), N-метил-2-пирролидон (х.ч.) (**NMP**), пиридин (**Py**) (о.с.ч.), этиловый спирт (**EtOH**) ректификат, амиловый спирт (**iAOH**) (ч.д.а), ацетон (о.с.ч.). Используемые растворители предварительно осушали с использованием известных методик [134]. Так изопропанол перегоняли над Mg, ацетонитрил над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, этанол над Na, пиридин и диметилформамид над BaO при пониженном давлении, N-метил-2-пирролидон над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при пониженном давлении, ацетон выдерживали над молекулярными ситами 4Å. N-метил-формамид и изоамиловый спирт использовали без осушения. Обработку ультразвуком для получения коллоидных растворов проводили в ультразвуковой бане Сапфир УЗВ 5,7 (мощность ультразвукового генератора 150 Вт, частота 35 кГц). Температура в бане поддерживалась на уровне 20-22 °С при помощи водяного охлаждения для предотвращения термической коагуляции коллоидных растворов. Для фильтрования дисперсий использовали фильтрующую систему Wheaton оснащенную мембранными фильтрами «Владипор» типа МФАС-Б1 с размером пор 50 нм или Whatman Anodisc 25 с размером пор 20 нм.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) поликристаллов соединений проводили на дифрактометрах XRD-7000 фирмы «Shimadzu» и ДРОН-3 (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр). Образцы для исследования готовили следующим образом: поликристаллы растирали в агатовой ступке в присутствии этанола, полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После испарения этанола образец

представлял собой тонкий ровный слой. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов соединений (РСТА) проводили на автоматическом дифрактометре Buker-Nonius X8Apec с детектором 4К CCD при комнатной температуре (MoK<sub>α</sub> (λ = 0,71073 Å) излучение, графитовый монохроматор). Структуры расшифровали прямым методом и уточняли полноматричным МНК по программе SHELXS-97/SHELXL-97 [135]. Спектры комбинационного рассеяния соединений получали на спектрометре Spex Triplemate. Электронные спектры поглощения дисперсий получали на спектрометре UV-3101 PC Shimadzu в диапазоне 190-800 нм. Для измерений использовали кварцевые кюветы с длиной светового пути 1 см. Концентрацию лантаноида для оценки содержания халькогенидов лантаноидов в коллоидных растворах определяли атомно-эмиссионным спектральным методом анализа с использованием спектрометра фирмы «Thermo Scientific», iCAP-6500.

Исследования магнитных свойств образцов были проведены на установке для измерения магнитной восприимчивости типа «Весы Фарадея». Чувствительность кварцевых крутильных весов с электромагнитной компенсацией, используемых в установке ~5 мкг. Напряженность магнитного поля при исследовании температурных зависимостей  $\chi(T)$  составляла 7,3 кЭ. Точность стабилизации напряженности поля составляла ~2%. Температурная стабилизация образца с точностью не хуже 1К во время измерения осуществлялась с помощью терморегулятора ДТВ 9696. Для проведения исследований образцы помещались в открытую кварцевую ампулу и вакуумировались в экспериментальном объеме установки до 10<sup>-2</sup> Торр, затем создавалась инертная атмосфера гелия при давлении 5 мм. рт. ст. Калибровка установки была осуществлена с использованием HgCo(CNS)<sub>4</sub>. Учет диамагнитного вклада в магнитную восприимчивость был осуществлен по аддитивной схеме Паскаля:

$\chi_d = \sum n_i \lambda_i$ , где  $n_i$  – число атомов химического элемента в молекуле,  $\lambda_i$  – диамагнитная восприимчивость атома по данным [136-139].

Форму и размер наночастиц изучали при помощи просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Jeol JEM- 2200FS с разрешением 1.9 Å и ускоряющем напряжении 200 кВ. Анализ локального элементного состава (ат.%) проводили при помощи энергодисперсионного спектрометра. Для оценки толщины наночастиц использовали атомно-силовую микроскопию. Исследования проводились на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro (NT-MDT) в полуконтактном режиме и режиме латеральных сил. Обработка и анализ получаемых АСМ-изображений выполнялись при помощи

Image Analysis 3.5.0.2069. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДС) проводили на микроскопе Hitachi TM3000 TableTop SEM, оснащенном Bruker QUANTAX 70 EDS equipment.

Гидродинамический диаметр частиц ( $D_h$ ) определяли методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Измерения проводили в 1 см стеклянных кюветах на спектрометре динамического рассеяния света NanoBrook Omni (Brookhaven, США). Угол рассеяния составлял  $90^\circ$ , время накопления фотонов для одного измерения было равным 10 с, температура измерения  $20^\circ\text{C}$  поддерживалась с точностью  $0.1^\circ\text{C}$ . Автокорреляционная функция обрабатывалась программным обеспечением спектрометра с использованием алгоритма NNLS (non-negatively constrained least squares). Гидродинамический радиус рассчитывался по формуле Стокса-Энштейна для сферических частиц [140]. По данным ПЭМ частицы во всех изученных случаях имеют пластинчатую форму. Так как теория, описывающая светорассеяние частиц сложной формы еще не предложена, целесообразно аппроксимировать форму нанопластинок формой диска. Из данных АСМ определяли толщину пластинок, и из значений  $D_{hn}$  оценивали диаметры  $d$  дискообразных частиц с использованием следующего уравнения [141]:

$$D_{hn} = \frac{3}{2}d \left( \left[ 1 + \left( \frac{h}{d} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{d}{h} \ln \left[ \frac{h}{d} + \left[ 1 + \left( \frac{h}{d} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] - \frac{h}{d} \right)^{-1} \quad (2)$$

Электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал) частиц в дисперсиях определяли с помощью того же прибора (spectrometer NanoBrook Omni, Brookhaven Inst., USA) методом лазерного электрофореза с использованием фазового анализа рассеянного света (phase analysis light scattering, **PALS**). Рассеянные частицами фотоны детектировались под углом  $15^\circ$ . Измерения проводили при  $20^\circ\text{C}$  в специальной ячейке SRR2 (Brookhaven, США), устойчивой к действию органических растворителей, с плоскопараллельными палладиевыми электродами площадью  $\approx 45 \text{ мм}^2$ , зазор между которыми составлял 3.45 мм. Измерения проводили в ручном режиме,  $\zeta$ -потенциал определялся по модели Смолуховского, значения рассчитывали из 15-20 измерений. Измерения проводили без обеспыливания растворов. Ошибка метода не превышала 5%.

Удельную поверхностную энергию наночастиц оценивали методом Оуенса-Вендта из величин краевых углов смачивания, измеренных с помощью прибора Drop Shape Analyzer DSA-100E, KRÜSS, Германия. Образцы готовили следующим образом: по 0,5 л коллоидных растворов  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ) фильтровали, затем полученные

пленки снимали с фильтра, при этом они разрушались. Полученный таким образом порошок прессовали в таблетки и их поверхность полировали перед съемкой. Хранили таблетки до момента измерений под аргоном. Для сравнения аналогичным образом были получены таблетки исходных порошков. В качестве рабочих жидкостей использовали воду и диiodметан.

## 2.2. Синтез исходных халькогенидов

### 2.2.1 Получение $A_2S_x$ ( $A = Li, K, Cs$ )

Стандартные методики [105, 109, 142] получения безводных сульфидов и полисульфидов щелочных металлов предполагают реакцию элементов в жидком аммиаке. В связи с сильной чувствительностью щелочных металлов к воздуху и влаге, этот метод достаточно трудоемок, особенно в случае цезия. Поэтому нами была разработана методика получения полисульфидов лития, калия и цезия из карбонатов, основанная на уже описанной методике 1. Температурный режим сульфидирования (табл. 5) подбирался таким образом, чтобы исключить плавление получающейся смеси, т.к. расплав сульфидов щелочных металлов при нагревании реагирует с кварцем лодочки. Для уменьшения загрязнения получающего продукта роданидом щелочного металла проводили очистку газовой сульфидирующей смеси от HNCS пропусканием через склянку, наполненную раствором KOH. Таким образом, в случае лития был получен чистый  $Li_2S$ , а в случае K и Cs – смесь полисульфидов. Сульфидирование проводили многократно, охлаждая и перетирая продукт на ступке для гомогенизации. Полноту протекания реакции оценивали по количеству оставшихся карбонатов, используя качественную реакцию с  $BaCl_2$ . Для этого небольшое количество продукта сульфидирования растворяли в воде и приливали несколько капель раствора  $BaCl_2$ . Отсутствие белого осадка карбоната бария ( $IP = 5,1 \times 10^{-9}$ ) говорит о том, что доля исходных непрореагировавших веществ в смеси пренебрежимо мала и сульфидирование прошло до конца. Контроль над окончательными продуктами реакции осуществляли при помощи порошковой дифрактометрии (рис. 17). В табл. 5 приведены эмпирически подобранные условия синтеза и получаемые продукты. Жирным выделен основной компонент полисульфидной смеси. Во всех дальнейших синтезах для упрощения расчет исходных веществ проводился с использованием только этого компонента.

Условия и результаты синтеза сульфидов щелочных металлов

A	Условия (на 5 г исходного $A_2CO_3$ )	Получаемый продукт
Li	4г $Li_2CO_3$ , 800 °С, 3×2ч.	$Li_2S$ Желтый порошок
K	8г $K_2CO_3$ , 300 °С - 3×1ч, 200 °С - 3×4ч	$K_2S_5$ + $K_2S_4$ + $K_2S_6$ Оранжевый порошок
Cs	16г $Cs_2CO_3$ , 300 °С - 2×1ч, 200 °С - 5×1ч	$Cs_2S_6$ + $Cs_2S_3$ Красно - оранжевый порошок

Полученные гигроскопичные сульфиды щелочных металлов хранили в эксикаторе над  $CaCl_2$ .

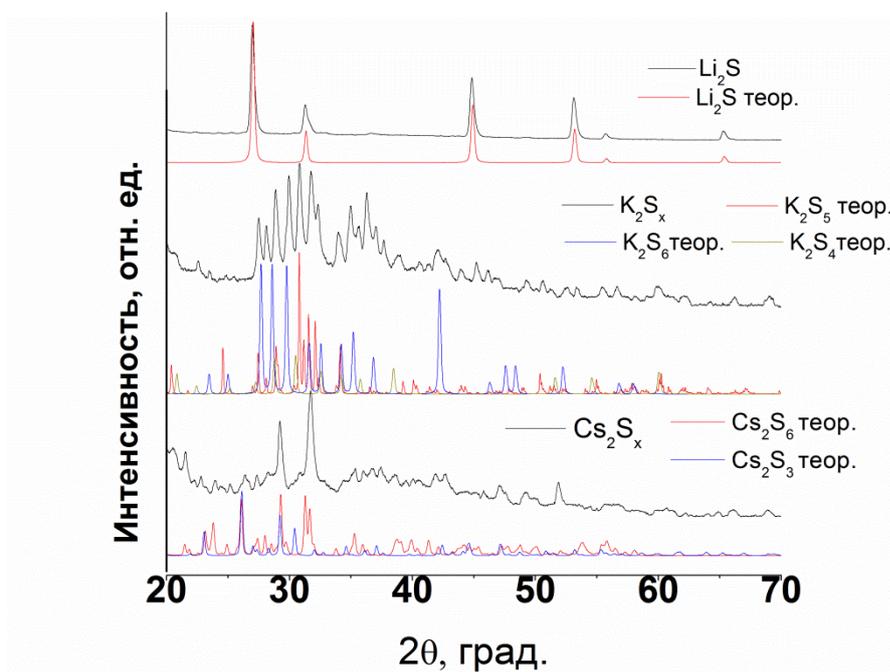


Рис. 17. Дифрактограммы продуктов сульфидирования карбонатов щелочных металлов.

### 2.2.2 Получение $KLnS_2$ ( $Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu$ )

По методике 1 получали сульфиды лантаноидов из соответствующих оксидов. Затем 0,8 ммоль  $Ln_2S_3$  и 2 ммоль  $K_2S_x$  загружали в стеклоуглеродную лодочку, которую помещали в кварцевый реактор. Через реактор пропускали аргон в течение 10-15 минут, его нагревали до 1000 °С при постоянном токе аргона, и выдерживали при этой температуре в течение 30 минут. Охлаждали реактор со скоростью 25-30°С/ мин до комнатной температуры. Продукт быстро отмывали водой на воронке Бюхнера от остатков полисульфидов и сушили спиртом. Выход ~97%. Полноту протекания реакции определяли по данным рентгенофазового анализа для соответствующих  $KLnS_2$  из базы ICSD [133] ( $KCeS_2$ ,  $KGdS_2$ ,  $KYbS_2$ ; дифрактограммы  $KLaS_2$  и  $KLuS_2$  соответствуют уточненным в [143]) (рис. 18).

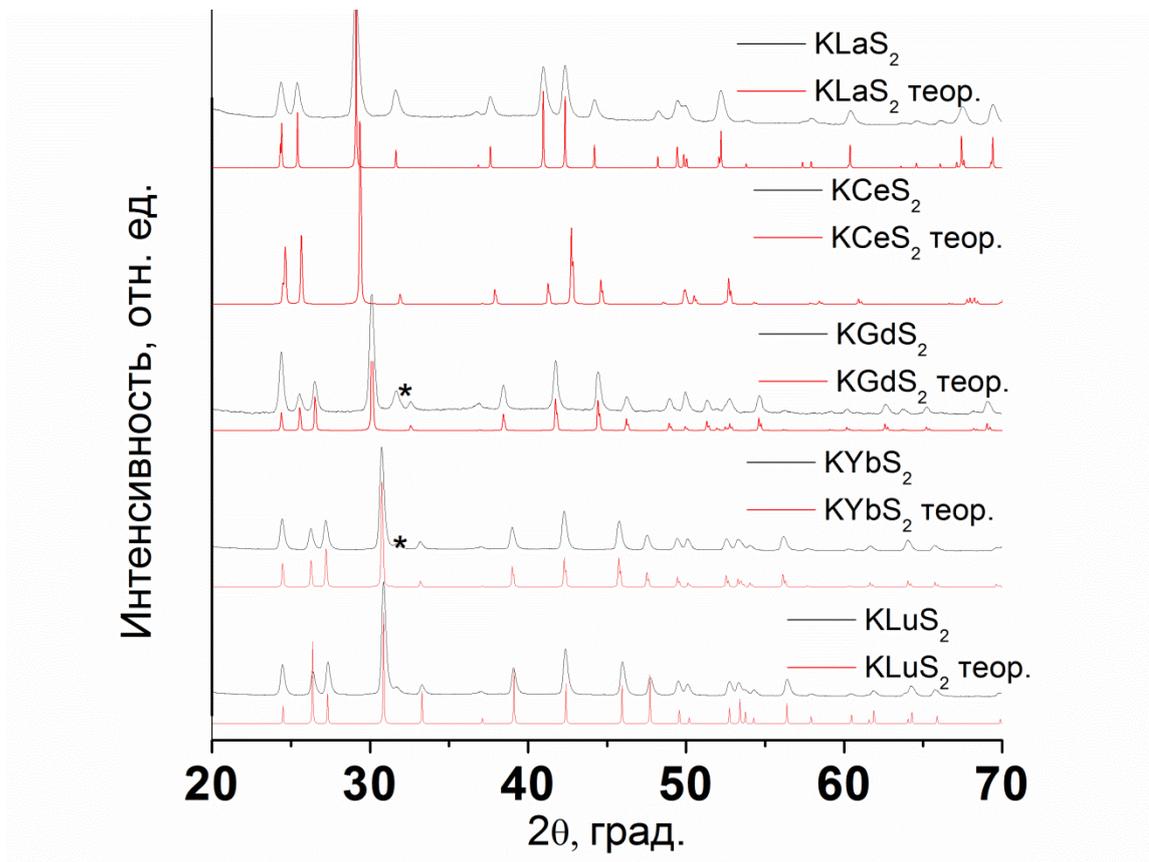


Рис. 18. Дифрактограммы  $\text{KLnS}_2$ .

Для получения допированных образцов  $\text{KLaS}_2:\text{Ln}'$  ( $\text{Ln}' = \text{Sm}, \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu}$ ) 7 г  $\text{La}_2\text{O}_3$  и рассчитанное количество  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  растворяли в 20 мл концентрированной азотной кислоты. Раствор упаривали примерно наполовину и добавляли 20 мл дистиллированной воды. Затем добавляли при перемешивании концентрированный раствор аммиака до прекращения выделения осадка. Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера (двойной фильтр «синяя лента») и переносили в тигли. Осадок отжигали в муфельной печи на воздухе при  $700^\circ\text{C}$  4 часа. Полученный таким образом порошок белого или слегка желтоватого цвета перекладывали в стеклоуглеродную лодочку и сульфидировали по методике 1 при  $1000^\circ\text{C}$ . Реакцию вели до полного исчезновения рефлексов  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  [133] на порошковой дифрактограмме. Дальнейшее взаимодействие полученного допированного сульфида с полисульфидом калия происходило аналогично случаю недопированного  $\text{La}_2\text{S}_3$ . Продукты охарактеризовали методами РФА, КР- и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

### 2.2.3 Получение $KLn_2CuS_6$ ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ) и $CsLn_2CuS_6$ ( $Ln = Ce, Pr, Nd$ )

Четверные соединения получали ампульным синтезом. Для этого 0,26 ммоль  $Ln_2S_3$  и 0,13 ммоль  $Cu_2S$  перетирали на агатовой ступке, пересыпали в стеклянную ампулу, добавляли 1,3 ммоль элементарной серы и 0,52 ммоль полисульфида щелочного металла. В случае самария во избежание протекания побочной реакции образования  $KSm_2CuS_4$  количество серы и  $K_2S_x$  было увеличено вдвое. Ампулу запаивали, нагревали в муфельной печи до  $380^\circ C$ , выдерживали в течение 96 часов и охлаждали со скоростью  $10^\circ C/ч$  до  $240^\circ C$  и далее в режиме выключенной печи. Продукт отмывали водой на воронке Бюхнера (фильтр «синяя лента») и сушили спиртом. Полученный таким образом продукт представлял собой микрокристаллический порошок желтого ( $KLa_2CuS_6$ ,  $CsPr_2CuS_6$ ), красно-коричневого ( $KCe_2CuS_6$  и  $CsCe_2CuS_6$ ), оранжевого ( $KPr_2CuS_6$ ,  $KSm_2CuS_6$ ) или желто-зеленого ( $KNd_2CuS_6$ ,  $CsNd_2CuS_6$ ) цвета. Продукты охарактеризовали методами РФА, КР- и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

### 2.2.4 Получение $LnTe_3$ ( $Ln = La, Ho$ )

0,472 г (3.4 ммоль) лантана и 1,302 г (10.2 ммоль) теллура или 0,398 г (2,4 ммоль) гольмия и 0,924 г (7.2 ммоль) теллура загружали в кварцевую ампулу. Ампулу откачивали и затем заполняли аргоном. Процедуру откачки-заполнения повторяли 3 раза. Затем в ампулу, заполненную аргоном, добавляли 0,004 г ( $1,5 \times 10^{-2}$  ммоль) йода и погружали ее в жидкий азот, откачивали и запаивали. Ампулу нагревали до  $700^\circ C$  в муфельной печи и выдерживали при этой температуре 72 часа, затем медленно ( $5^\circ C/ч$ ) охлаждали до  $540^\circ C$  и выключали нагрев. Полученный продукт представлял собой бронзовый микрокристаллический порошок. Выход: 99% в обоих случаях. Продукт охарактеризовали методами РФА, КР- и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

### 2.2.5 Выращивание кристаллов для рентгеноструктурных исследований

Кристаллы  $LnTe_3$  получали раствор-расплавным методом. Для этого в кварцевую ампулу загружали элементарные лантан (0,7 ммоль) или гольмий (0,7 ммоль), теллур (2,1 ммоль), а также  $RbCl$  (800 мг) или  $KI$  (800 мг) для  $La$  и  $Ho$  соответственно. Ампулу откачивали до остаточного давления  $10^{-2}$  торр и запаивали. Ампулу нагревали в муфельной печи со скоростью 65-70 град/ч и выдерживали  $700-750^\circ C$  в течение 4 суток. Охлаждали со скоростью 4 град/ч до  $500^\circ C$ , затем печь выключали. Полученный продукт отмывали водой, затем спиртом, сушили на воздухе. Вещество представляет собой пла-

стинки квадратной огранки, цвет бронзово-оранжевый с металлическим блеском. Монокристаллы для структурного анализа выбирали из массы вещества. EDS показал соотношение элементов La:Te = 1:3,1 и 1:2,9, Ho:Te = 1:3,0 и 1:2,5. Выход 99,5% (La) и 99,1% (Ho).

Для получения кристаллов  $KLn_2CuS_6$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ ) и  $CsPr_2CuS_6$  0,26 ммоль порошка  $Ln_2S_3$  и 0,13 ммоль  $Cu_2S$  перетерли в агатовой ступке. В стеклянную ампулу загружали перетертую смесь, а также 5,2 ммоль элементарной серы и 1 ммоль  $K_2S_x$  или  $Cs_2S_x$ . Ампулы запаивали, нагревали в муфельной печи до  $400^\circ C$ , выдерживали при такой температуре в течение 120 часов, затем охлаждали до  $150^\circ C$  со скоростью  $2^\circ C/ч$ . Дальнейшее охлаждение до комнатной температуры проводили в режиме выключенной печи. Полученный продукт промывали водой от остатков полисульфидов и сушили спиртом. Полученное вещество представляет собой микрокристаллический порошок оранжевого (Pr, Sm) или зелено-желтого (Nd), а также иголки и тонкие пластинки кристаллов. Соотношение элементов, согласно EDS анализу: K:La:Cu:S = 1.0:2.0:1.2:6.2, K:Pr:Cu:S = 1.0:2:1.3:6.2, K:Nd:Cu:S = 1.0:2:1.4:6.1, K:Sm:Cu:S = 1.1:2:1.1:6.1, Cs:Pr:Cu:S = 1.1:2:1.2:6. Выход кристаллов 70-95%, в некоторых образцах обнаружено небольшое количество примеси фазы  $LnS_2$ .

### 2.3 Получение суспензий халькогенидов лантаноидов

Для оценки концентрации дисперсий в различных растворителях 20 мг исследуемого вещества, предварительно тщательно перетертого на ступке, и 20 мл растворителя помещали в стеклянный сосуд объемом 25 мл с плотно закрывающейся крышкой. В случае с  $LnTe_3$  через растворитель дополнительно пропускали аргон в течение 15 минут для уменьшения концентрации кислорода в нем. Сосуд ставили в ультразвуковую баню и подвергали воздействию ультразвука в течение длительного времени. Режим диспергирования для каждой исследуемой системы указан в табл. 6. В рамках данной работы мы не применяли каких-либо поверхностно-активных веществ. Полученные дисперсии центрифугировали при 2000-3500 об/мин 10 минут для осаждения крупных частиц. Если после центрифугирования раствор оказывался неокрашенным, прозрачным и при пропускании через него лазерного луча не наблюдался эффект Тиндаля, считали, что раствор неустойчив; в противном случае проводили его характеризацию.

Условия получения суспензий

$\text{KLnS}_2$	4×11 часов, через 13 часов без ультразвука
$\text{LnTe}_3$	3×8 часов через 16 часов без ультразвука
$\text{KLn}_2\text{CuS}_6$	4×8 часов через 16 часов без ультразвука

Фильтрованием коллоидных растворов были получены пленки халькогенидов лантаноидов. Раствор для этого готовили следующим образом: в коническую колбу объемом 100, 250 или 300 мл помещали 100-300 мл растворителя и предварительно растертый порошок халькогенида в количестве 1 мг/1 мл растворителя. Колбу подвергали воздействию ультразвука в режиме аналогичном уже описанному случаю. Для предотвращения растрескивания пленок из-за неравномерного удаления растворителя их до сушки промывали ~15 мл изопропанола. Сушили при комнатной температуре. Характеризацию пленок проводили методами РФА и КР-спектроскопии.

#### 2.4 Характеризация коллоидных растворов и наночастиц

Для определения концентрации использовались два метода. Концентрацию дисперсий  $\text{KLnS}_2$  оценивали весовым методом. Для этого определенный объем дисперсии фильтровали через предварительно взвешенный мембранный фильтр «Владипор» с размером пор 50 нм или фильтр Whatman Anodisc с размером пор 25 нм. Результат усредняли по трем отфильтрованным пленкам. Для остальных изучаемых систем применяли другой метод. Для этого 1-3 мл дисперсии растворяли в царской водке, раствор упаривали вдвое и разводили водой до 50 мл. Аналогично готовили холостую пробу с чистым растворителем. В полученных растворах определяли концентрацию лантаноида методом атомно-эмиссионного спектрального анализа. Необходимо заметить, что данные, полученные при помощи двух разных методов, хорошо согласуются друг с другом в пределах ошибок.

Для коллоидных растворов были измерены электрофоретическая подвижность и удельная электропроводность. Вычислены величины электрокинетических потенциалов ( $\zeta$ -потенциалы).

Для определения видимых коэффициентов экстинкции коллоидных растворов по уравнению Бугера-Ламберта-Бера их последовательно разбавляли и снимали электрон-

ные спектры поглощения. Затем определяли концентрацию исходного раствора и строили калибровочные прямые. Полученный таким образом коэффициент можно использовать для экспрессного определения концентрации дисперсий, получаемых в том же растворителе и сравнительно сходных условиях.

Для определения размеров частиц была использована просвечивающая микроскопия. Образцы готовили следующим образом: на пористую углеродную сетку при помощи ультразвука распыляли несколько капель дисперсии и затем сушили на воздухе. Для оценки толщины частиц применялась атомно-силовая микроскопия. Для приготовления образцов, на кремниевую подложку, вращающуюся при 500-1000 об/мин капали несколько капель дисперсии и затем сушили на воздухе при комнатной температуре. Для каждого изученного халькогенида выбирали по 150-300 частиц на микрофотографиях ПЭМ и АСМ и измеряли их латеральные размеры (наибольшая сторона прямоугольника, в который можно вписать частицу) и толщину. Эти данные использовали для сравнения с результатами ФКС.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Выбор соединений слоистых халькогенидов лантаноидов

Как было отмечено в разделе 1.3, среди бинарных, тройных и четверных соединений лантаноидов с халькогенами имеется большое число слоистых фаз. Выбор конкретных объектов для эксфолиации базировался на следующих критериях: во-первых, существование изоструктурных аналогов для разных лантаноидов, во-вторых, наличие методик, позволяющих получать вещества в препаративных количествах. Предварительные эксперименты показали, что не все слоистые халькогениды лантаноидов подходят для получения наночастиц методом LPE.

Например,  $\text{LaS}_2$  или  $\text{LaTe}_2$  при обработке ультразвуком не образуют коллоидные растворы ни в одном из использованных растворителей. Черный  $\text{LaSe}_{2-x}$  образует коллоидный раствор красного цвета, содержащий, по данным порошковой дифракции отфильтрованной пленки, значительное количество элементарного селена. По-видимому, в процессе обработки ультразвуком, даже при предварительном продувании аргоном через раствор, происходит диспропорционирование диселенидных групп, поэтому работы в данном направлении были прекращены.

Таким образом, среди бинарных соединений были выбраны трителлуриды, образующие устойчивые дисперсии в нескольких органических растворителях.

В случае тройных соединений наилучших результатов удалось добиться в случае семейства  $\text{ALnS}_2$  (A – щелочной металл), кристаллизующихся в структурном типе  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (см. раздел 1.3.3). Из всего ряда нами были выбраны соединения с калием. Причин этому несколько: в случае  $\text{KLnS}_2$ , в отличие от  $\text{LiLnS}_2$  и  $\text{NaLnS}_2$ , соединения со всеми Ln обладают слоистым строением с одинаковым структурным типом, кроме того, предварительные эксперименты показали, что слоистый  $\text{LiHoS}_2$  не образует устойчивых коллоидных растворов при обработке ультразвуком. Также необходимо отметить, что соединения  $\text{CsLnS}_2$  значительно менее стабильны на воздухе, чем  $\text{KLnS}_2$  [144].

Разработка простой методики получения полисульфидов щелочных металлов как прекурсоров для синтеза во многом определила и выбор четверных соединений. Наиболее длинные ряды соединений с разными лантаноидами имеют селениды и теллуриды, содержащие катионы цезия, однако удобной методики получения  $\text{Cs}_2\text{Te}$  и  $\text{Cs}_2\text{Se}$  – необходимых прекурсоров получения таких халькогенидов, нам на данном этапе разработать

не удалось.  $\text{CsCeCuS}_3$  и  $\text{K}_2\text{CeCuS}_4$  в случае обработки ультразвуком или длительного хранения достаточно быстро окисляются до  $\text{CeO}_2$ , а для  $\text{KLnMS}_4$  ( $M = \text{Si, Ge}$ ) не удалось подобрать условия получения однофазного продукта. Для настоящей работы нами были выбраны сульфиды состава  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ , как наиболее простые в синтезе и устойчивые на воздухе.

Таким образом, по результатам предварительных исследований были выбраны следующие классы соединений, обладающих слоистым строением и способных к эксfolиации в органических растворителях:  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Gd, Yb, Lu}$ ) и  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La-Sm}$ ).

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

Как было указано в литературном обзоре (раздел 1.3.2), 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 [145, 146] при температурах меньших, чем выбранная температура синтеза. Уменьшение температуры приводит к серьезному замедлению протекания реакции и необходимости поиска других растворителей для выращивания кристаллов методом раствор-расплавной кристаллизации.

#### 3.2.1 Кристаллическая структура $\text{LnTe}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La, Ho}$ )

Из всего ряда лантаноидов структура трителлурида неодима была описана первой [147], и долгое время предполагалось, что остальные  $\text{LnTe}_3$  кристаллизуются в этом же структурном типе с пространственной группой  $Srct$ . Позже данные РСА на монокристаллах показали, что пространственная группа  $Srct$  характерна для трителлуридов лантаноидов при температуре выше температуры перехода в состояние с волнами зарядовой плотности ( $T_n$ ). Этот переход понижает симметрию соединения и, соответственно, изменяет пространственную группу [114, 115]. Последние исследования [148, 149] показывают, что для тяжелых лантаноидов переход в состояние с волнами зарядовой

плотности происходит ниже 300К, в то время как для трителлуридов цериевой подгруппы (кроме самария) при комнатной температуре такой переход в среднем происходит при более высоких температурах и они кристаллизуются в менее симметричной группе *Ama2* (идентична *C2cm*). Эти данные согласуются с результатами, полученными в рамках данной работы. Кристаллографические данные, полученные для  $\text{LaTe}_3$  и  $\text{HoTe}_3$  приведены в табл. 7

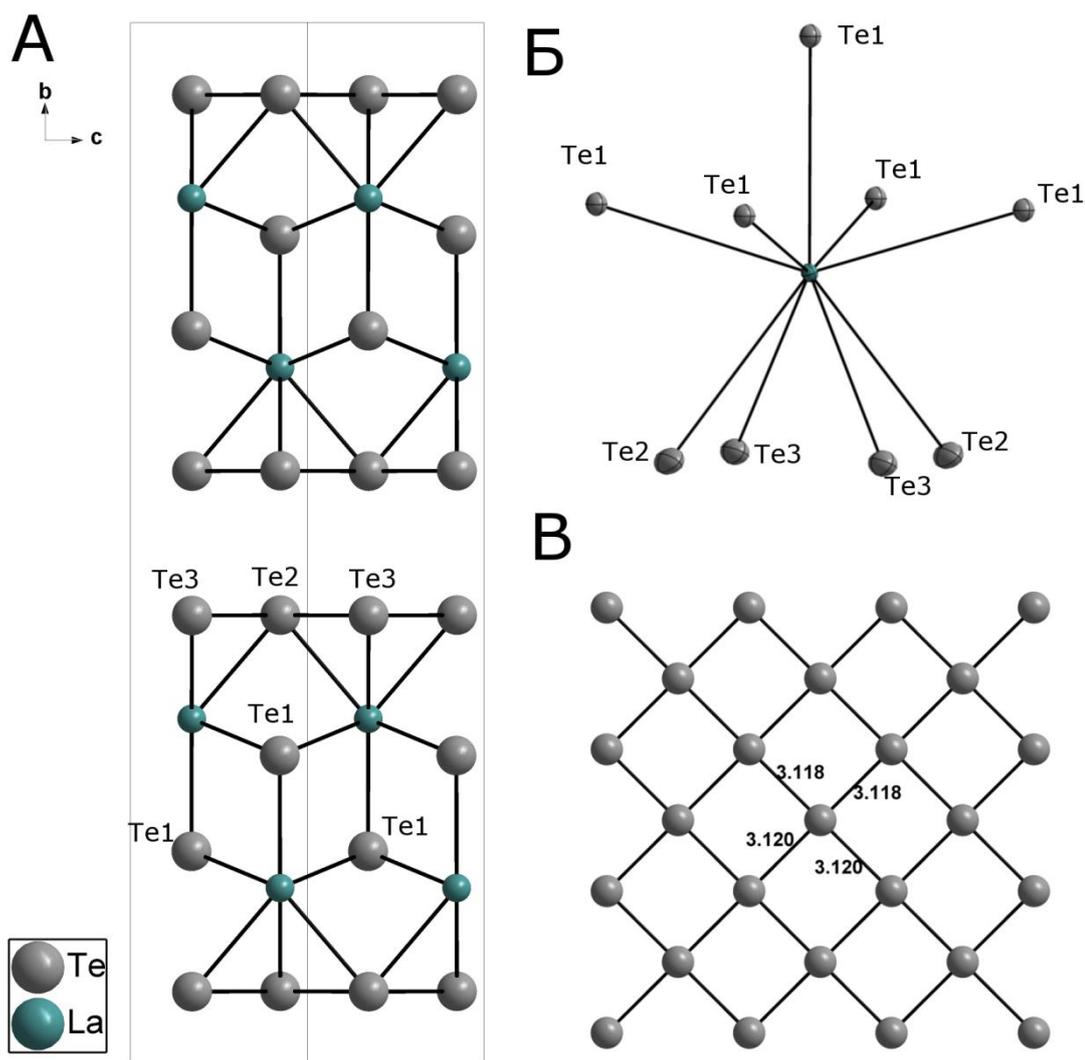
Т а б л и ц а 7

**Кристаллографические данные и детали эксперимента для соединений  $\text{LnTe}_3$**

Брутто-формула	$\text{LaTe}_3$	$\text{HoTe}_3$
Молярная масса, г/моль	521,71	547,73
Сингония	Ромбическая	Ромбическая
Пространственная группа, <i>Z</i>	<i>Ama2</i> , 4	<i>Cmcm</i> , 4
Параметры ячейки: a, b, c, Å	4,4195(2), 26,2644(11), 4,4028(2)	4,2994(18), 25,393(10), 4,3021(17)
Объем, Å <sup>3</sup>	511,06(3)	469,7(3)
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	6,781	7,746
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	24,952	34,900
F(000)	852	892
Размер кристалла, мм	0,07×0,03×0,01	0,08×0,02×0,01
Область сбора данных по $\Theta$ , град	4,66–30,47	4,81–27,36
Интервалы индексов отражений	$-6 \leq h \leq 5, -37 \leq k \leq 37, -6 \leq l \leq 3$	$-5 \leq h \leq 5, -21 \leq k \leq 31, -5 \leq l \leq 5$
Измер./ независ. отражений	2758 / 674	1418 / 316
$R_{\text{int}}$	0,0376	0,0562
$T_{\text{max}} / T_{\text{min}}$	0,7885 / 0,2740	0,8448 / 0,1667
Уточняемых параметров	26	18
GOOF (все <i>Fhkl</i> )	1,091	1,095
$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0,0191, wR2 = 0,0498$	$R1 = 0,0626, wR2 = 0,1461$
$R$ (все <i>Fhkl</i> )	$R1 = 0,0192, wR2 = 0,0498$	$R1 = 0,0715, wR2 = 0,1500$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	2,422 и -1,099	10,031 и -5,444

Несмотря на разные пространственные группы, изученные соединения имеют однотипное строение (рис. 19). Координационное окружение атомов лантана и гольмия в структурах представляет собой квадратную одношапочную антипризму, КЧ = 9 (рис. 19, Б). Расстояния Ln-Te приведены в табл. 8 и хорошо коррелируют с длинами, найденными для других теллуридов РЗЭ [150]. 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  $\{\text{Te}_4\}_{\infty}$  (рис 19, В) снизу и сверху слоя, содержащего редкоземельный элемент. На основании межатомных расстояний и баланса зарядов, можно предположить кристаллографическую формулу соединений:

$\text{Ln}_2(\text{Te}^{-2})_2(\text{Te}^{-0.5})_4$ . В структуре между двумя квадратными сетками присутствует Ван-дер-Ваальсова щель шириной 3,63 Å для  $\text{LaTe}_3$  и 3,65 Å для  $\text{HoTe}_3$  (рис. 19,А).



**Рис. 19.** Фрагменты структуры  $\text{LnTe}_3$  на примере  $\text{LaTe}_3$ : расположение атомов в ячейке (А), кристаллографическое окружение атома La, тепловые эллипсоиды для 75% вероятности (Б), анионный слой  $\{\text{Te}_4\}_{2\infty}$  с указанием длин связей Te-Te в ангстремах (В).

По структурным данным, основным отличием  $\text{LaTe}_3$  от  $\text{HoTe}_3$  является заметное увеличение длин связей Ln-Te для структуры с лантаном, а также небольшое искажение квадратных сеток из атомов теллура. В структуре трителлурида гольмия длины связей Te-Te в сетке одинаковы, в структуре же трителлурида лантана найдены короткие и длинные связи (табл. 8) [151].

Длины связей в соединениях  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ )

Длины связей, Å	$\text{HoTe}_3$	$\text{LaTe}_3$
Ln(1)-Te(1)	3.152(3)	3.2524(12)
		3.2555(11)
	3.1727(12)	3.3398(4)
Ln(1)-Te(2)	3.291(2)	3.4075(9)
		3.4164(9)
Ln(1)-Te(3)	3.294(3)	3.4243(3)
Te(2)-Te(3)	3.0411(9)	3.1158(18)
		3.1225(18)
В-д-В щель $d$ , Å	3.65(2)	3.63(1)

### 3.2.2 Коллоидные растворы $\text{LnTe}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ )

При обработке ультразвуком трителлуридов лантаноидов в различных растворителях образуются коллоидные растворы [152]. Согласно имеющимся данным, растворитель играет важнейшую роль в стабилизации суспензий, и, как следствие, их концентрации [77]. Для исследования мы выбрали доступные растворители, в которых были успешно получены коллоидные растворы халькогенидов переходных металлов [77, 153]. Использование воды или смесей растворителей с водой приводит к быстрому гидролизу трителлурида без образования коллоидного раствора. Исследованные дисперсионные среды и достигнутые в них концентрации приведены в табл. 9. Наибольшие значения концентраций были достигнуты в изопропанол и этаноле, 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.

Электронные спектры поглощения растворов часто используются как быстрый способ определения концентрации растворов. Согласно закону Бугера-Ламберта Бера, концентрация  $C$  зависит от поглощения  $A$  как

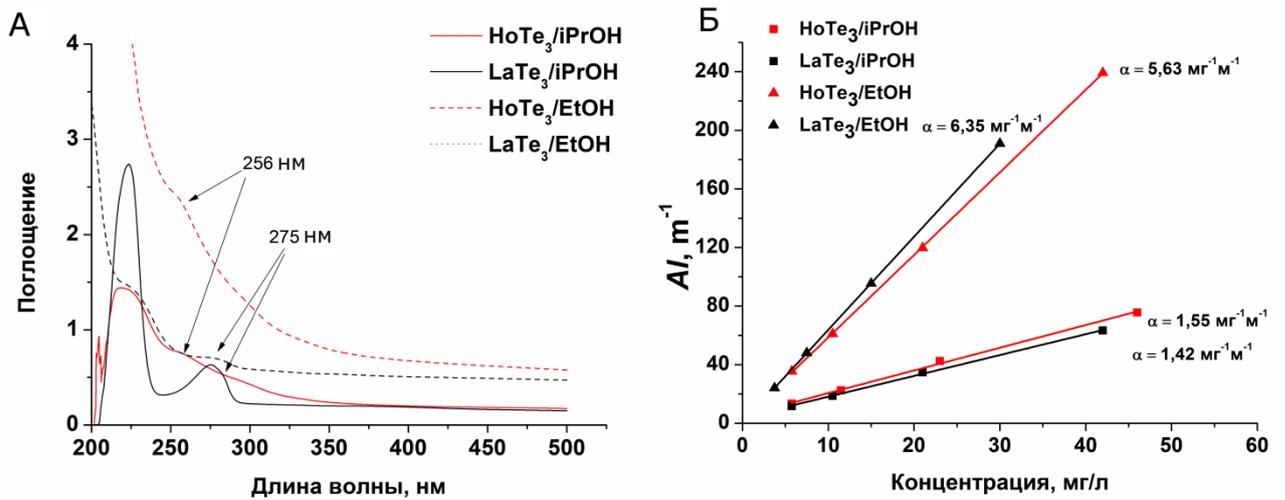
$$Al = \alpha C \quad (3),$$

где  $l$  – длина оптического пути,  $\alpha$  – коэффициент экстинкции.

Концентрация дисперсий  $\text{LnTe}_3$  в различных растворителях

Растворитель	Концентрация $\text{LaTe}_3$ мг/л	Концентрация $\text{HoTe}_3$ мг/л
iPrOH	80	65
EtOH	110	165
Py	50	80
iAOH	30	40
ACN	---	---
Ацетон	---	---
NMP	80	20
DMF	30	110
NMF	Реагирует	Реагирует

Кажущийся коэффициент экстинкции рассчитывали, снимая электронные спектры поглощения растворов, полученных разбавлением растворов известной концентрации. Для анализа были выбраны коллоидные растворы в этаноле и изопропанол. Как видно из спектров (рис. 20, А), растворы имеют полосы поглощения при 256 ( $\text{HoTe}_3$ ) и 275 ( $\text{LaTe}_3$ ) нм, – в этой области выбранные растворители практически не имеют собственного поглощения в отличие от пиридина, ДМФА или NMP. Определенные коэффициенты экстинкции (рис. 20, Б) оказались не равными для двух выбранных растворителей, по-видимому, из-за различия в рассеянии света коллоидными растворами.

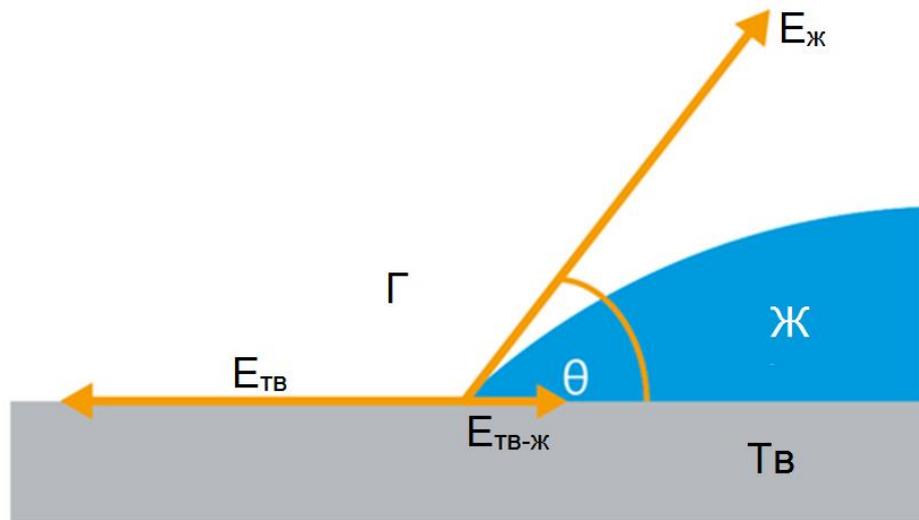


**Рис. 20.** Электронные спектры поглощения дисперсий  $\text{LnTe}_3/\text{iPrOH}$  и  $\text{LnTe}_3/\text{EtOH}$  (А). Калибровочные прямые для определения коэффициента экстинкции дисперсий  $\text{LnTe}_3/\text{iPrOH}$  и  $\text{LnTe}_3/\text{EtOH}$  (Б).

Как известно [77], наибольшая концентрация дисперсии достигается, когда поверхностная энергия наночастиц и растворителя совпадает. Эту энергию можно грубо оценить из величины поверхностного натяжения растворителя или более точно с использованием параметров растворимости Хансена (Hansen) или Гильдебранда (Hildebrand) растворителя, а также методом инверсионной газовой хроматографии [78, 89] на порошке наночастиц. 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 дииодметана по методу Оуенса – Вендта [154, 155]. Данный метод основывается на известном уравнении Юнга, характеризующем равновесное состояние капли на гладкой химически однородной поверхности:

$$E_{\text{ТВ}} = E_{\text{ТВ-ж}} + E_{\text{ж}} * \cos \theta , \tag{4}$$

где  $E_{\text{ТВ}}$  – удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела  $\text{тв-г}$ ,  $E_{\text{жс}}$  – удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела  $\text{жс-г}$ ,  $E_{\text{ТВ-жс}}$  – энергия межфазного натяжения на границе раздела фаз  $\text{тв-жс}$ ,  $\theta$  – краевой угол смачивания на гладкой химически однородной поверхности, который также называют равновесным краевым углом смачивания (рис. 21)[156].



**Рис. 21.** Схема смачивания на гладкой химически однородной твердой поверхности (на воздухе).  
 $\Gamma$  – газовая фаза,  $\mathcal{Ж}$  – жидкость,  $\mathcal{Tв}$  – твердая фаза.

Согласно методу Оуенса-Вендта,  $E_{тв}$  и  $E_{ж}$  подразделяются на полярную и дисперсионную компоненты:

$$E_{ТВ} = E_{ТВ}^D + E_{ТВ}^P \quad (5)$$

$$E_{Ж} = E_{Ж}^D + E_{Ж}^P \quad (6)$$

Полярная составляющая УСПЭ определяется электростатическим взаимодействием, водородными связями и кислотно-основным взаимодействием Льюиса, а дисперсионная составляющая – Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. В модели Оуенса-Вендта  $E_{тв-ж}$  представлена как среднее геометрическое значений полярных и дисперсионных составляющих  $E_{тв}$  и  $E_{ж}$ :

$$E_{ТВ-Ж} = E_{ТВ} + E_{Ж} - 2\sqrt{E_{ТВ}^D E_{Ж}^D} - 2\sqrt{E_{ТВ}^P E_{Ж}^P} \quad (7)$$

Подставляя уравнение (7) в уравнение Юнга (4), получаем

$$0,5E_{Ж}(1 + \cos \theta) = \sqrt{E_{ТВ}^D E_{Ж}^D} + \sqrt{E_{ТВ}^P E_{Ж}^P} \quad (8)$$

Так как уравнение (8) содержит две неизвестные величины -  $E_{ТВ}^D$  и  $E_{ТВ}^P$ , то для характеристики поверхности необходимо использовать как минимум две тестовые жидкости, сильно отличающиеся по полярности. В качестве полярных растворителей

используются: вода, глицерин и т.п., а в качестве слабополярных жидкостей – диодметан,  $\alpha$ -бромнафталин, формалин и др. В нашей работе мы использовали диодметан и воду.

К сожалению, пленки, получаемые фильтрованием, оказались неподходящими для измерений, т.к. пористая природа пленки и подложки (фильтра) приводила к заметному впитыванию капли жидкости, и как следствие, невозможности получения корректных значений углов смачивания. Поэтому пленки 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. 10. 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 10

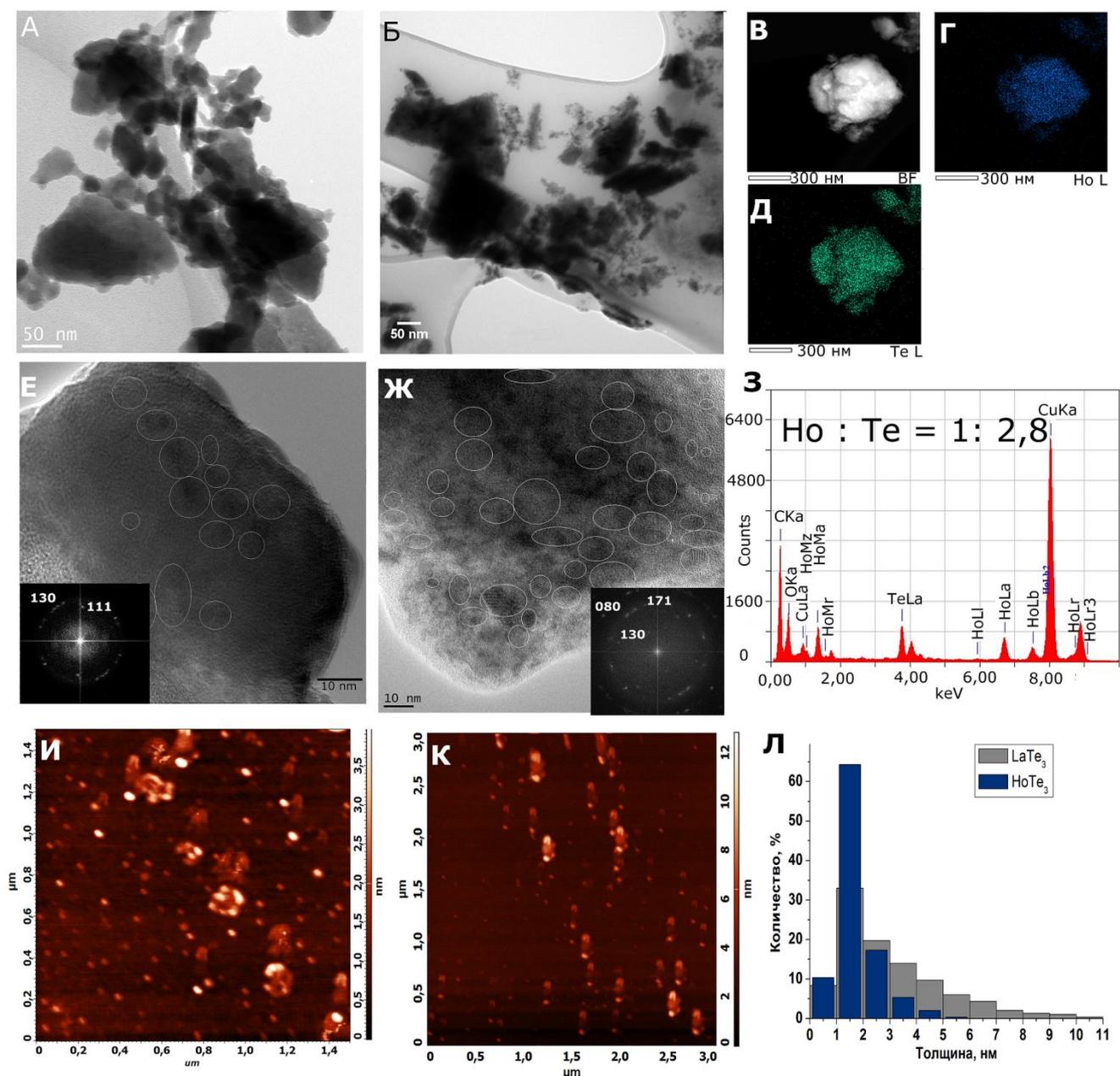
Значения краевых углов и УСПЭ для таблеток  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ )

	$\theta$ , вода, град.	$\theta$ , диодметан, град.	$E_{\text{ТВ}}^{\text{д}}$ , мН/м	$E_{\text{ТВ}}^{\text{п}}$ , 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.	$93 \pm 3,3$	$59 \pm 1,1$	$28 \pm 1,24$	$1,5 \pm 0,75$	$30 \pm 2$

Значения дисперсионной составляющей УСПЭ для  $\text{LnTe}_3$  оказались достаточно близки к величине 40-44 мН/м, полученной для  $\text{MoS}_2$  и  $\text{MoSe}_2$  методом инверсионной газовой хроматографии [78]. Таким образом, можно предположить, что исследуемые вещества должны, подобно дихалькогенидам молибдена, диспергироваться в различных производных пирролидона, таких как циклопирролидон или NMP. Для последнего обнаружена сравнительно неплохая концентрация  $\text{LaTe}_3$ , однако NMP обладает рядом неудобных свойств, таких как высокая температура кипения, токсичность, и частичное разложение растворителя в процессе ультразвуковой обработки [157]. Поэтому для дальнейшего анализа использовались дисперсии в этаноле и изопропанолем.

### 3.2.3 Размер и форма наночастиц $\text{LnTe}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ )

Для изучения размера и морфологии наночастиц, получаемых из коллоидных растворов использовались несколько методов. Как видно на микрофотографии ПЭМ (Рис 22 А, Б), частицы представляют собой тонкие пластинки неправильной формы.



**Рис. 22.** Микрофотографии ПЭМ наночастиц из дисперсий LaTe<sub>3</sub>/EtOH (А) и HoTe<sub>3</sub>/iPrOH (Б). Микрофотография ПЭМ в режиме темного поля частицы HoTe<sub>3</sub> (В) и распределение в ней элементов гольмия (Г), теллура (Д). Микрография ПЭМ высокого разрешения частиц LaTe<sub>3</sub> (Е), HoTe<sub>3</sub>(Ж) и соответствующие им Фурье-преобразованные изображения. Спектр EDS-анализа наночастиц HoTe<sub>3</sub> (З). АСМ-микрофотографии частиц LaTe<sub>3</sub>(И) и HoTe<sub>3</sub> (К). Гистограмма распределения частиц LaTe<sub>3</sub> и HoTe<sub>3</sub> по толщинам, согласно данным АСМ (Л).

Размеры пластинок около 50-70 нм, однако, присутствуют и более крупные агрегаты слипшихся частиц. Просвечивающая микроскопия высокого разрешения показывает, что частицы состоят из небольших кусочков около 10 нм величиной, находящихся на более крупной частице (рис 22, Е, Ж, выделены овалами). На Фурье-преобразованном изображении видны несколько точек, лежащих на одной окружности,

что означает, что межплоскостные расстояния, видимые на маленьких частичках, равны, но направлены в разные стороны. Эти межплоскостные расстояния соответствуют плоскостям (130) и (111) структуры  $\text{LaTe}_3$  (рис. 22, Е) и (130), (171), (080) структуры  $\text{HoTe}_3$  (рис. 22, Ж).

Толщину нанопластинок определяли из данных атомно-силовой микроскопии. Для анализа выбрали по 300 частиц, измерили их толщину. Как видно из гистограмм распределения (рис. 22, Л), значительное количество частиц имеет толщину 1-2 нм, но присутствуют и более крупные частицы. В случае  $\text{HoTe}_3$  распределение оказалось немного шире, однако максимум распределения все равно находится на величине 1-2 нм. Согласно кристаллической структуре, один слой  $\{\text{LnTe}\}_{\infty\infty}\text{-}\{\text{Te}\}_{\infty\infty}$  в  $\text{LnTe}_3$  составляет примерно 1 нм, таким образом, значительный процент частиц на подложке, а значит и в растворе состоит из двухслойного  $\text{LnTe}_3$ .

Методом фотонно-корреляционной спектроскопии был определен усредненный по светорассеянию гидродинамический диаметр наночастиц  $D_{hz}$ . Для дисперсий  $\text{LaTe}_3$  в изопропанолe и этанолe значения составили 187 и 248 нм соответственно, а для  $\text{HoTe}_3$  в этих же растворителях – 195 и 210 нм соответственно. Необходимо отметить, что данные значения получены в предположении сферических частиц, а также что, в случае распределения по размерам частиц с несколькими модами, усреднение по интенсивности ( $Z$ -усреднение) лучше описывает частицы с большими диаметрами, т.к. они дают больший вклад в рассеяние света.

Для уточнения полученных результатов провели полимодальный анализ данных ФКС, который показал, что для всех исследованных систем (табл. 11) для  $Z$ -усредненного 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. Поскольку для сравнения с данными ПЭМ логично использовать  $N$ -усредненный гидродинамический диаметр  $D_{hn}$ , то для дальнейшего рассмотрения размера частиц и их устойчивости использовали  $D_{hn}$ . Учитывая данные микроскопии, форма частиц была аппроксимирована диском и были рассчитаны диаметры дисковых частиц  $d$  по формуле (2) в предположении толщины диска в 2 нм. Результаты приведены в табл. 11.

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

	$D_{hz}$ , нм, моно- дальный анализ	Полимодалный анализ				Вычисленный диа- метр 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
$\text{LaTe}_3/\text{iPrOH}$	187	46	271	45	–	59
$\text{HoTe}_3/\text{iPrOH}$	195	52	274	51	–	67

Рассчитанные по формуле (2) значения  $d$  (табл. 11) находятся в пределах 60-80 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ.

### 3.2.4 Устойчивость дисперсий $\text{LnTe}_3$ ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ )

Полученные дисперсии сохраняют стабильность в течение нескольких недель. Результаты исследования методом ФКС размеров частиц в дисперсиях  $\text{LnTe}_3$  и их электрокинетического потенциала приведены в табл. 11 и 12. Полученные данные использовали для оценки устойчивости дисперсий  $\text{LnTe}_3$  в этиловом и изопропиловом спиртах по теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (теории ДЛФО) [158].

Согласно теории ДЛФО, из электрокинетического потенциала, электропроводности, размеров и формы частиц можно рассчитать высоту потенциального барьера (или глубину потенциальной ямы) и оценить устойчивость полученных дисперсий. Поскольку заряд и концентрация ионов, определяющих электропроводность дисперсий и структуру двойного электрического слоя частиц, неизвестны, мы считали, что электрический ток в дисперсиях переносят однозарядные ионы, аналогичные образующимся при диссоциации соли  $\text{KCl}$  в водных растворах. Это позволило из удельной электропроводности  $\sigma$  рассчитать молярную ( $C$ , моль/л) и численную ( $n_{ion}$ ,  $1/\text{м}^3$ ) концентрации ионов в дисперсии:

$$C = 0.854\sigma \quad (9)$$

$$n_{ion} = 5.14\sigma * 1025 \quad (10)$$

Из концентрации ионов мы оценили приведенную толщину двойного электрического слоя ( $\delta$ ) частиц:

$$\delta = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}{2e^2 n_{ion}}} \quad (11)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума ( $8,85418782 \times 10^{-12}$  Ф/м),  $k_B$  – константа Больцмана ( $1,380662 \times 10^{-23}$  Дж/К),  $T$  – температура,  $e$  – заряд электрона ( $1.60217662 \times 10^{-19}$  Кл).

Поверхностный заряд ( $Z^*$ ) был рассчитан, используя следующее выражение:

$$Z^* = \left| \frac{e\zeta^*}{k_B T} \right| \frac{r \left(1 + \frac{r}{\delta}\right)}{\lambda_B} \quad (12)$$

где  $r$  – радиус частицы:  $r = D_{hm}/2$ ,  $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}$

Из данных табл. 12 видно, что наночастицы  $\text{LnTe}_3$  несут отрицательный поверхностный заряд в этиловом спирте и положительный – в изопропиловом спирте, однако, происхождение заряда неизвестно. Электропроводность дисперсий и концентрация фонового электролита выше в этиловом спирте, в результате двойные электрические слои частиц в EtOH более сжаты ( $\delta = 17$  нм для  $\text{HoTe}_3$  и 22 нм для  $\text{LaTe}_3$ ) по сравнению с iPrOH ( $\delta = 35$  нм для  $\text{HoTe}_3$  и 31 нм для  $\text{LaTe}_3$ ).

Т а б л и ц а 12

Электроповерхностные характеристики наночастиц в дисперсиях  $\text{LnTe}_3$

$\text{LnTe}_3$	Среда ( $\varepsilon$ при 25°C)	$D_{hm}$ , нм	$d$ , нм	$\zeta$ , мВ	$\sigma$ , мСм/см	$C^*$ , $10^5$ , М	$\delta$ , нм	Поверхностный заряд $Z^*$	Сфера		Диск	
									$E_{max}/kT$	$l_{max}$ , нм	$E_{max}^* S^l / kT$	$l_{max}$ , нм
La	EtOH (24,3)	57	75	-26,7	0,0069	5,9	22	41	2,5	7	1,0	16
Ho		61	80	-34,0	0,0115	9,8	17	53	4,6	5	3,6	10
La	iPrOH (18,3)	45	59	36,9	0,0027	2,3	31	18	3,4	6	1,7	14
Ho		51	67	45,3	0,0021	1,8	35	26	6,3	5	4,1	14

<sup>1</sup>S – площадь круга диаметром  $d$  (круглой поверхности диска).

Расчеты межчастичных взаимодействий по теории ДЛФО мы провели для частиц сферической формы с размерами, равными эффективному гидродинамическому диаметрам  $D_{hm}$  (полимодалный анализ), и, поскольку было установлено, что частицы имеют пластинчатую форму, для дискообразных частиц толщинами  $h = 2$  нм и диаметрами дисков  $d$  (табл. 11), рассчитанными по уравнению (2).

Для частиц сферической формы, энергия электростатического взаимодействия рассчитывается по формуле:

$$E_{el} = \pi \varepsilon \varepsilon_0 \frac{r^2}{2r+l} 4\zeta^2 \ln(1 + e^{-\frac{l}{\delta}}) \quad (13)$$

где  $r$  – радиусы взаимодействующих частиц,  $l$  – расстояние между ними,  $\zeta$ - их электрокинетические потенциалы (при этом используется следующее приближение: поверхностные потенциалы частиц принимаются равными их электрокинетическим потенциалам). Следует отметить, что данная зависимость для оценки энергии электростатического взаимодействия применима только при условии  $r/\delta < 5$ .

Для Ван-дер-Ваальсового взаимодействия справедливо следующее выражение:

$$E_{vdW} = -\frac{(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2}{12\pi} \left( \frac{1}{l^2} + \frac{1}{(2h+l)^2} - \frac{2}{(h+l)^2} \right) \quad (14)$$

где  $A_{11}$  и  $A_{33}$  – константы Гамакера сульфидов ( $1,3 \times 10^{-19}$  Дж) и растворителей ( $4,3 \times 10^{-20}$  Дж), соответственно. Так как в литературе отсутствуют данные по константам Гамакера для изученных теллуридов, в качестве приближения мы использовали значения, полученные усреднением констант Гамакера сульфидов переходных металлов, приведенные в классической работе [159]. Константы Гамакера для спиртов незначительно отличаются от соответствующего значения для воды [153], поэтому последнюю использовали для всех растворителей. Так как в системе отсутствовали ПАВ-стабилизаторы, то стерическим и осмотическим взаимодействием адсорбционных слоев пренебрегали в обоих случаях.

Для дискообразных частиц электростатическое взаимодействие оценивали согласно уравнению:

$$E_{el} = 64CRT\delta\gamma^2 e^{-2h/l} \quad (15)$$

где  $\gamma = \frac{e^{zF\zeta/2RT} - 1}{e^{zF\zeta/2RT} + 1}$ ,  $F$  – постоянная Фарадея (96485,3389 Кл/моль),  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,3144 Дж/моль×К).

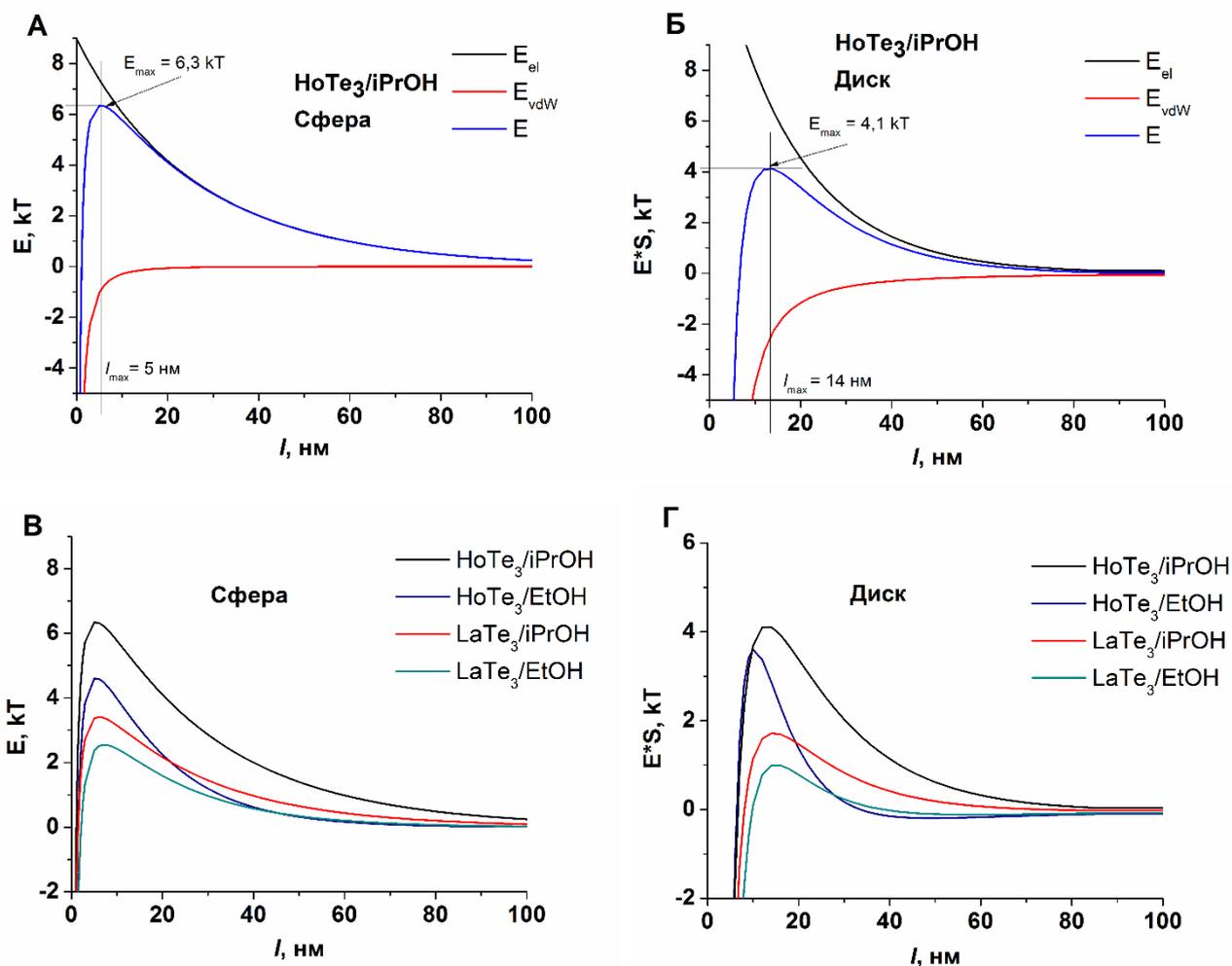
Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие рассчитывали по следующему выражению:

$$E_{vdW} = -\frac{(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2}{12\pi} \left( \frac{1}{h^2} + \frac{1}{(2d+h)^2} - \frac{2}{(d+h)^2} \right) \quad (16)$$

Полная энергия взаимодействия частиц рассчитывается как сумма электростатической и Ван-дер-Ваальсовой компонент.

$$E = E_{el} + E_{vdW} \quad (17)$$

На рис. 23 приведены рассчитанные электростатическая, Ван-дер-Ваальсова и суммарная энергии межчастичных взаимодействий частиц  $\text{HoTe}_3$  в зависимости от расстояния  $l$  между ними для дисперсий в изопропиловом спирте для сферы (А) и для диска (Б).



**Рис. 23.** Электростатическая (черный), Ван-дер-Ваальсова (красный) и полная энергия взаимодействия (синий) частиц в дисперсиях  $\text{HoTe}_3/\text{iPrOH}$  в зависимости от расстояния между ними ( $l$ ) в приближении сферических (А) и дискообразных (Б) частиц. Полная энергия взаимодействия частиц в  $\text{HoTe}_3/\text{iPrOH}$  (черный),  $\text{HoTe}_3/\text{EtOH}$  (синий),  $\text{LaTe}_3/\text{iPrOH}$  (красный) и  $\text{LaTe}_3/\text{EtOH}$  (голубой) дисперсиях в зависимости от расстояния между частицами.

Для обеих форм получены высокие значения высоты потенциального барьера  $E_{\text{max}}$ :  $6,3\text{ kT}$  ( $l_{\text{max}} = 5\text{ nm}$ ) для сферических частиц и  $4,1\text{ kT}$  ( $l_{\text{max}} = 14\text{ nm}$ ) для дискообразных частиц. Полученные значения близки к таковым для коллоидных растворов  $\text{NbSe}_2$  в изопропанолe или  $\text{NbS}_2$  в ацетонитриле, вычисленных в предположении сферических частиц [153]. Расчеты по теории ДЛФО также проведены и для других систем в предположении как сферической формы частиц, так и пластинчатой. Замечено, что значения

потенциального барьера несколько больше для частиц  $\text{HoTe}_3$  чем для  $\text{LaTe}_3$  в обоих изученных растворителях, при этом для обоих трителлуридов значения этого барьера выше в изопропанольных дисперсиях. Все полученные значения приведены в табл. 12.

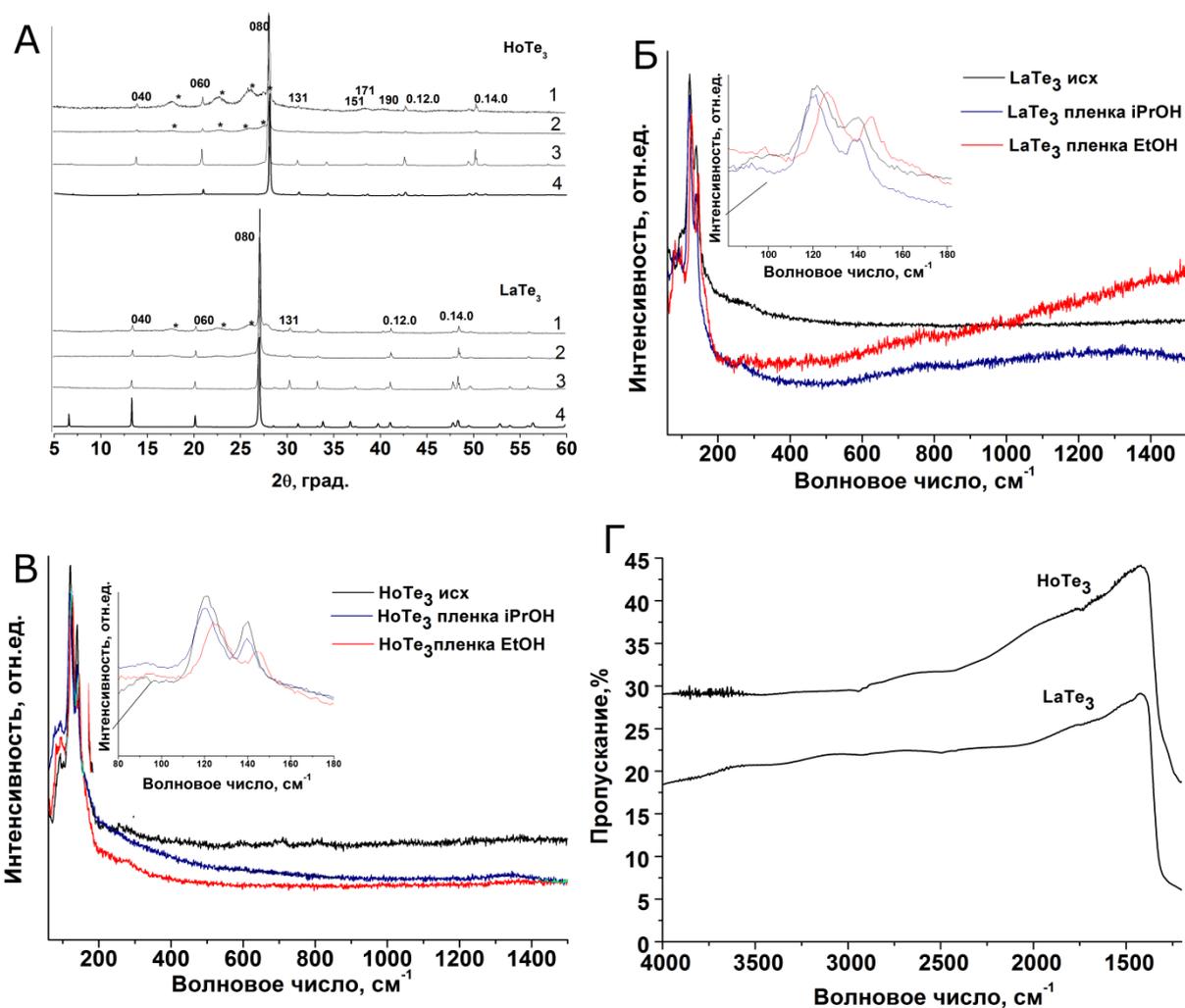
Отметим, что оценки по теории ДЛФО хорошо согласуются с визуально наблюдаемой устойчивостью дисперсий.

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

Для дальнейшей характеристики частиц в дисперсиях пленки  $\text{LnTe}_3$  были получены фильтрованием. В качестве подложки выступали фильтры из ацетата целлюлозы («Владипор») или оксида алюминия («Anodisc») диаметром 20-25 мм. Необходимо отметить, что получающиеся пленки невозможно снять ни с одного, ни с другого фильтра без их разрушения на отдельные фрагменты, так как они состоят из слабо связанных друг с другом наночастиц, и, как следствие, механическая прочность таких пленок невелика.

Толщина пленок, рассчитанная из изменения массы фильтра, площади поверхности пленки и плотности порошка (для расчетов использовалась рентгеновская плотность) составляла от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров.

Дифрактограммы пленок и объемных образцов представлены на рис. 24, А. Из данного рисунка видно, что дифрактограммы как исходных порошков, так и пленок не содержат рефлексов, не относящихся к 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. Подобный эффект описан для многих 2D-материалов, получаемых жидкостной эксфолиацией [77, 153, 160, 161].



**Рис. 24.** 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) и  $\text{HoTe}_3$  (В) пленок и исходных поликристаллических образцов. ИК-спектры  $\text{LnTe}_3$  после ультразвуковой обработки (В).

КР-спектры пленок и исходных поликристаллических образцов  $\text{LnTe}_3$  проявляют два пика в области  $110\text{--}150\text{ см}^{-1}$  (рис 24, Б, В). 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. Согласно имеющимся представлениям о процессе эксфолиации, между растворителем и наночастицами в коллоидном растворе существует некое взаимодействие. Однако отсутствие полос, характерных для растворителей в ИК- и КР-спектрах (рис. 24, Б, В, Г) говорит о том, что, даже если некоторая сольватация или/и сольволиз и происходит, то эти процессы обратимы. Пленки сохраняют фазовую идентичность.

### 3.3. $KLnS_2$ ( $Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu$ )

Соединения состава  $ALnS_2$  обладают слоистым строением, но слои в данном случае связаны не Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием, а более сильным электростатическим. Как правило, соединения с подобной структурой подвергают реакции обмена межслоевого катиона сначала на большой органический (например, третбутиламмоний), с последующей заменой его на протон [3]. К сожалению, для выбранных соединений такой путь неприемлем, т.к. протонирование сложных сульфидов лантаноидов приведет к их разложению с выделением  $H_2S$ .

В литературе описаны несколько способов получения соединений  $KLnS_2$ . Большинство методов предполагают сульфидирование сероводородом при высокой температуре (900-1200°C) различных соединений щелочных металлов и лантаноидов: оксидов, гидроксидов лантаноидов с хлоридами [162], карбонатами [144] или нитратами щелочных металлов в виде механической смеси или полученных соосаждением из растворов [103]; также возможен вариант взаимодействия хлоридов, оксохлоридов, оксохлоридов, оксосульфидов или сульфидов лантаноидов с сульфидом щелочного металла в сходных условиях [107]. Время сульфидирования варьируется в зависимости от исходных реагентов от получаса до 24 часов. Использование в качестве прекурсоров любых веществ, кроме сульфидов, зачастую приводит к необходимости подбирать условия синтеза во избежание загрязнения продукта кислород- и/или хлорсодержащими продуктами. Кроме того, большинство методов предполагает значительный избыток источника щелочного металла в связи с тем, что образующиеся в процессе полисульфиды щелочных металлов весьма летучи при температуре синтеза. Необходимо также подбирать материал реактора и контейнера, в котором происходит взаимодействие ввиду высокой реакционной способности полисульфидов щелочных металлов. Наиболее быстрым способом получения является взаимодействие  $LnCl_3$  с избытком  $A_2S$  в атмосфере сероводорода [107], однако в данном случае необходимо использовать безводный хлорид лантаноида, что, учитывая высокую гигроскопичность этих соединений, не всегда удобно.

В нашей лаборатории в качестве сульфидирующего агента успешно используется смесь сероуглерода и сероводорода, получаемая разложением роданида аммония. Исследования показывают, что данная смесь является более эффективной в реакциях сульфидирования чем сероводород, при этом увеличение скорости получения сульфидов сильно отличается для разных металлов. К сожалению, подобрать условия сульфидирования

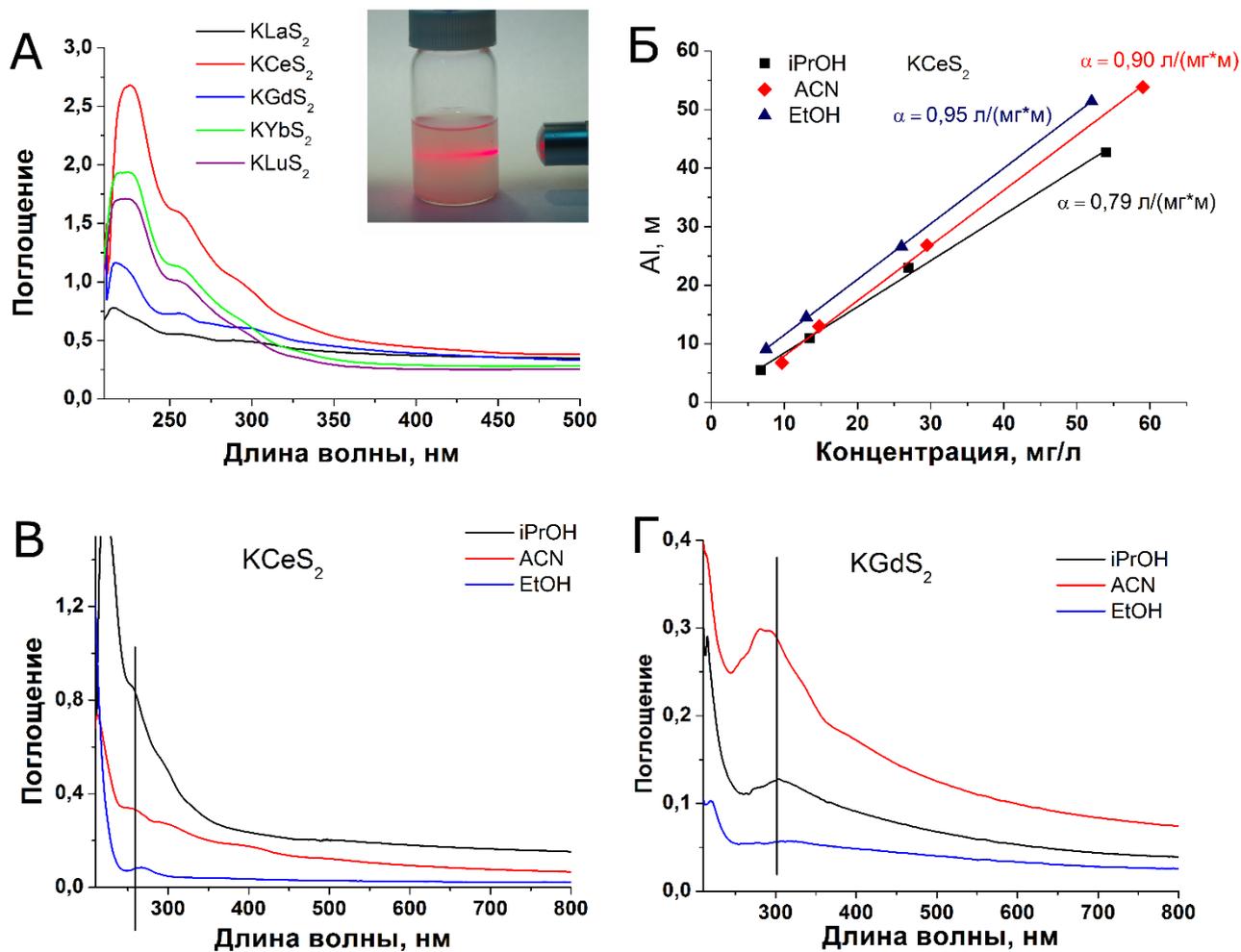
дирования смеси карбоната калия с оксидом лантаноида (особенно в случае тяжелых лантаноидов конца ряда, которые, как известно, сульфидируются медленнее) таким образом, чтобы получить  $KLnS_2$  без примесей оксосульфида не удалось. Поэтому было решено сначала получить отдельно сульфид калия и сульфид лантаноида и затем провести реакцию их взаимодействия в инертной атмосфере. Такой метод позволил успешно получить соединения с лантаноидами начала (La, Ce), середины (Gd) и конца ряда (Yb, Lu).

### 3.3.1 Коллоидные растворы $KLnS_2$ ( $Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu$ ).

Ультразвуковая обработка порошков  $KLnS_2$  в органических растворителях приводит к образованию коллоидных растворов, однако концентрация дисперсной среды не очень велика по сравнению с концентрацией, достигнутой для графена или  $MoS_2$  [77]. Полученные растворы устойчивы в течение нескольких дней (до двух недель) [163].

Для исследования мы выбрали набор доступных растворителей, опираясь на данные, полученные для диспергирования сульфидов переходных металлов [77, 99, 153, 160]. Ультразвуковая обработка в полярных растворителях приводила к образованию опалесцирующих растворов, демонстрирующих эффект Тиндаля (рис. 25, А, вставка), 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 DMF концентрация оказалась низка (хотя сами прозрачные растворы сразу после центрифугирования проявляли эффект Тиндаля, что говорит о наличии коллоидных частиц в растворе), и дисперсии  $KLnS_2$  в DMF оказались недостаточно стабильными, (оседают в течение нескольких часов или при увеличении скорости центрифугирования до 3000 об/мин). Дисперсии  $KYbS_2$  и  $KLuS_2$  в DMF полностью оседали после центрифугирования (2000 об/мин, 10 минут). Суспензии в NMF также оказались нестабильными. В данном случае под воздействием ультразвука происходит химическая реакция между исследуемым сульфидом и растворителем с образованием желтого истинного раствора. Наилучшие результаты получены в изопропанолe и ацетонитриле.

Электронные спектры поглощения дисперсий всех  $KLnS_2$  в изопропанолe (рис. 25, А) показывают наличие трех полос в области 200-320 нм. При сравнении спектров, полученных для различных растворителей заметно, наблюдается небольшой сдвиг полос поглощения в красную область для дисперсий в ряду ACN-iPrOH-EtOH (рис. 25, В, Г).



**Рис. 25.** Электронные спектры поглощения дисперсий KLaS<sub>2</sub> (черный), KCeS<sub>2</sub> (красный), KGdS<sub>2</sub> (синий), KYbS<sub>2</sub> (зеленый), KLuS<sub>2</sub> (фиолетовый) в изопропаноле (А). Вставка – демонстрация эффекта Тиндаля на дисперсии KLaS<sub>2</sub>/iPrOH. Калибровочные прямые для определения коэффициента экстинкции  $\alpha$  дисперсий KCeS<sub>2</sub> в различных растворителях (Б). Электронные спектры поглощения KCeS<sub>2</sub> (В) и KGdS<sub>2</sub> (Г) в различных растворителях.

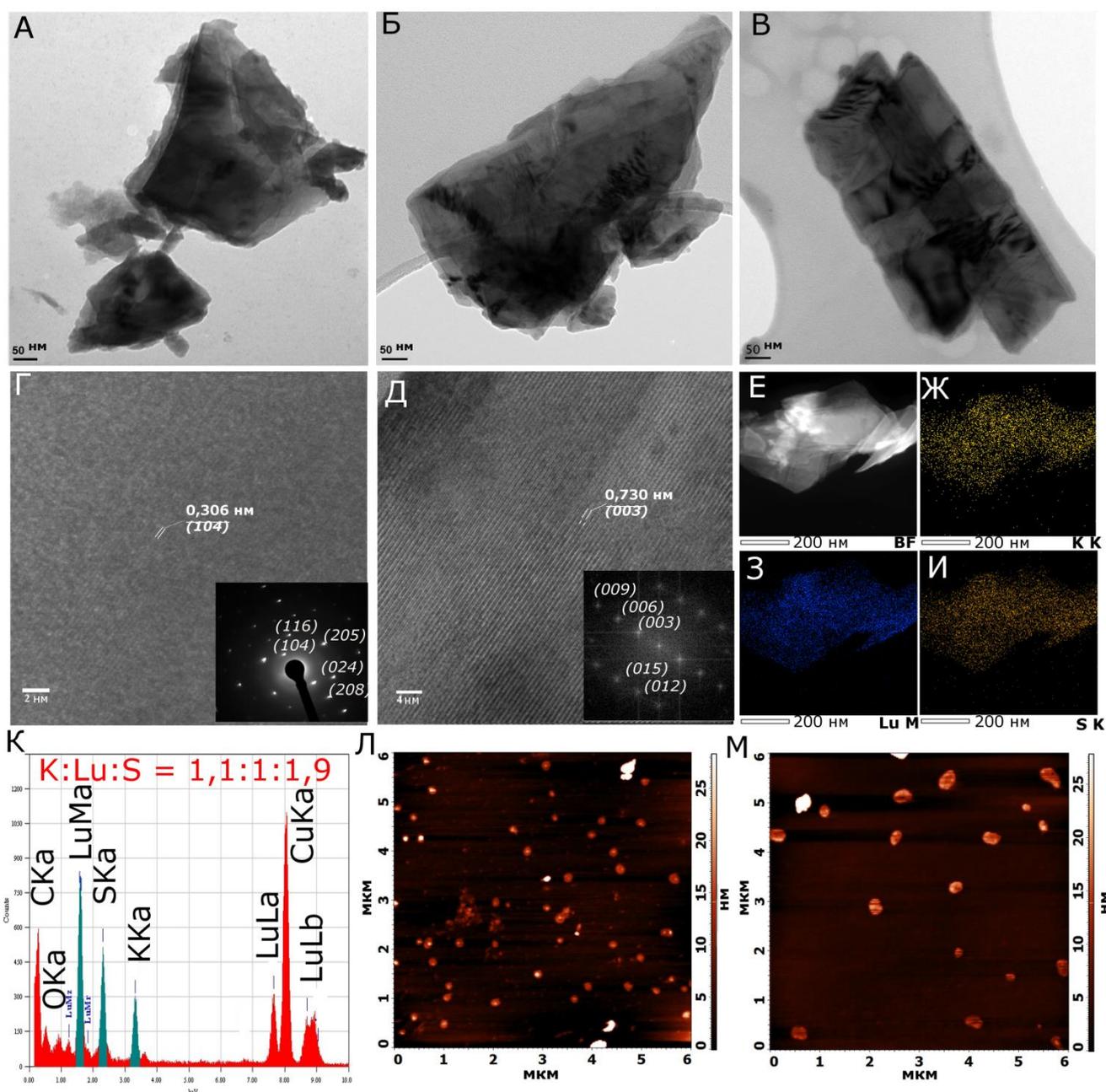
Зная концентрации дисперсий, мы определили кажущиеся коэффициенты экстинкции по закону Бугера-Ламберта-Бера для всех KLnS<sub>2</sub> в изопропанол, ацетонитриле и этаноле на полосах поглощения 290-300 нм (табл. 13). В случае различных растворителей они оказались близки, но не равны, что говорит о том, что напрямую сравнивать два спектра от дисперсий в разных растворителях и говорить о том, какой из них обладает большей концентрацией, (как это было сделано, например, в работе [77]) в данном случае нельзя.

Коэффициенты экстинкции и концентрации дисперсий  $KLnS_2$  в полярных растворителях

	DMF	ACN	EtOH	iPrOH	NMF
$KLaS_2$	Низкая концентрация	0,85 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 18 мг/л 1,0 · 10 <sup>-4</sup> моль/л	0,79 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 9 мг/л 2,5 · 10 <sup>-5</sup> моль/л	0,74 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 42 мг/л 1,8 · 10 <sup>-4</sup> моль/л	Реагирует
$KCeS_2$	Низкая концентрация	0,90 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 30 мг/л 6,0 · 10 <sup>-4</sup> моль/л	0,95 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 6 мг/л 1,4 · 10 <sup>-4</sup> моль/л	0,79 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 54 мг/л 2,2 · 10 <sup>-4</sup> моль/л	Реагирует
$KGdS_2$	Низкая концентрация	0,75 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 30 мг/л 1,4 · 10 <sup>-4</sup> моль/л	0,60 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 7 мг/л 2,6 · 10 <sup>-5</sup> моль/л	0,70 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 26 мг/л 1,0 · 10 <sup>-4</sup> моль/л	Реагирует
$KYbS_2$	Не устойчива	0,84 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 11 мг/л 9,0 · 10 <sup>-5</sup> моль/л	0,96 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 9 мг/л 3,3 · 10 <sup>-5</sup> моль/л	0,92 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 10 мг/л 3,9 · 10 <sup>-5</sup> моль/л	Реагирует
$KLuS_2$	Не устойчива	0,86 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 18 мг/л 9,0 · 10 <sup>-5</sup> моль/л	0,90 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 22 мг/л, 7,1 · 10 <sup>-5</sup> моль/л	0,75 л · мг <sup>-1</sup> м <sup>-1</sup> 25 мг/л, 9,0 · 10 <sup>-5</sup> моль/л	Реагирует

3.3.2 Размер и форма наночастиц  $KLnS_2$  ( $Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu$ )

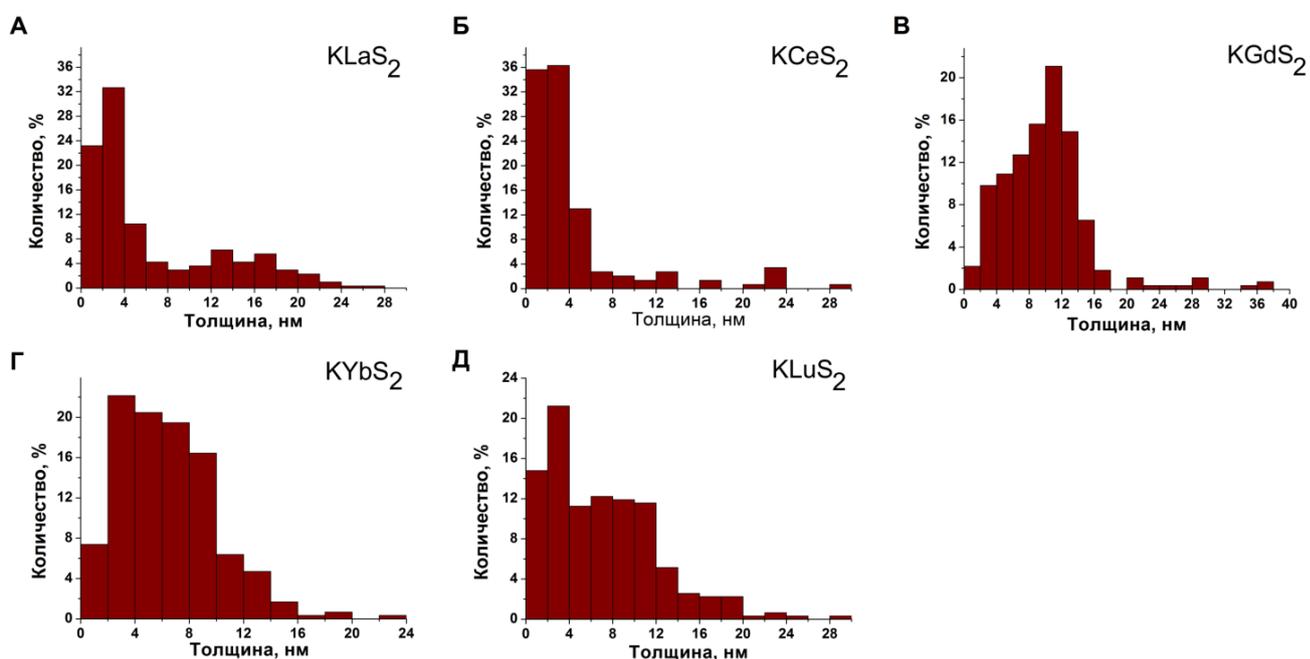
Морфологию и размер наночастиц, выделяемых из коллоидных растворов, определяли методами ПЭМ и АСМ. Для анализа использовали растворы в изопропанолe как наиболее концентрированные и устойчивые. Согласно микрофотографиям ПЭМ (рис. 26), наночастицы представляют собой нанопластинки различной формы, имеющие тенденцию несколько слипаться друг с другом при испарении растворителя. Размер нанопластинок варьируется от 50 до 600 нм. EDS-анализ, проведенный на частицах, (рис. 26, Е-К) показывает, что элементный состав наночастиц практически не меняется относительно исходного стехиометрического, все элементы распределены равномерно по частице. Еще одним доказательством сохранения исходной структуры  $KLnS_2$  в наноструктурном состоянии служат микрофотографии ПЭМ высокого разрешения, демонстрирующие кристаллические плоскости, расстояние между которыми соответствует межплоскостным расстояниям в слоистой структуре  $KLnS_2$ .



**Рис. 26.** Микрофотографии ПЭМ наночастиц из дисперсий  $\text{KLaS}_2/\text{iPrOH}$  (А),  $\text{KGdS}_2/\text{iPrOH}$  (Б) и  $\text{KLuS}_2/\text{iPrOH}$ . Микрография ПЭМ высокого разрешения частиц  $\text{KLaS}_2$  (Г) и дифракционная картина от выбранной области; микрография ПЭМ высокого разрешения частиц  $\text{KGdS}_2$  (Д) и соответствующее Фурье-преобразованное изображение. Микрофотографии ПЭМ в режиме темного поля частицы  $\text{KLuS}_2$  (Е) и распределение в ней элементов калия (Ж), лутеция (З), серы (И) и спектр EDS- анализа (К). АСМ-микрофотографии частиц  $\text{KLaS}_2$  (Л) и  $\text{KGdS}_2$  (М).

Толщина нанопластин определялась по данным атомно-силовой микроскопии. Результаты в виде гистограмм распределения по размерам приведены на рис. 27. 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  $\{K\}_{\infty}$ - $\{LnS_2\}_{\infty}$  в структуре. Для Yb и Lu были обнаружены относительно широкие распределения по размерам частиц и средние в исследуемой серии значения.



**Рис. 27.** Гистограммы распределения толщины наночастиц  $KLaS_2$  (А),  $KCeS_2$  (Б),  $KGdS_2$  (В),  $KYbS_2$  (Г) и  $KLuS_2$  (Д).

Согласно результатам анализа, данных ПЭМ и АСМ, получаемые наночастицы являются тонкими пластинками с большим соотношением латеральных размеров к толщине, что характерно для материалов, получаемых методом жидкофазной эксфолиации. Толщина получаемых в рамках данной работы наночастиц близка к таковой для  $NbS_3$  [160],  $MoS_2$  и  $WS_2$  [77] (в случае  $Ln = La, Ce$ ) или  $VS_4$  [99] и  $NbSe_3$  [153] (в случае  $Ln = Gd, Yb, Lu$ ), однако графен и слоистые двойные гидроксиды могут быть деламинированы до существенно более тонких нанопластин [82, 164, 165].

Эффективные гидродинамические диаметры наночастиц в коллоидных растворах в изопропанолe, определенные методом ФКС для разных Ln отличались слабо и составляли 250-400 нм. (табл. 14). 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.

Так как по результатам микроскопии форма наночастиц не сферическая, а ближе к диску, для уточнения значения эффективного гидродинамического диаметра была

использована формула (2). Результаты приведены в табл. 14. Полученные значения хорошо совпадают с определяемыми методами ПЭМ и АСМ размерами частиц.

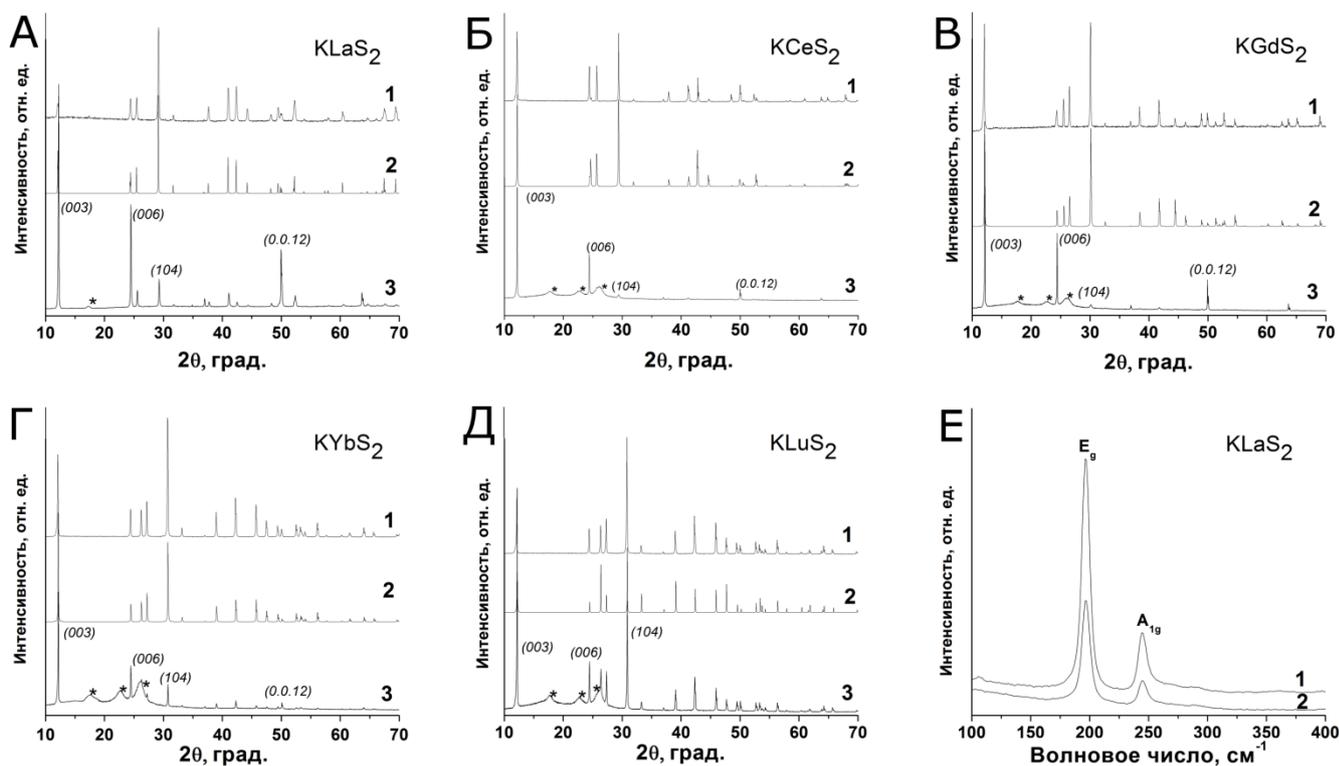
Т а б л и ц а 14

Результаты ФКС измерений для  $KLnS_2$  дисперсий в изопропанолe

	$KLaS_2$	$KCeS_2$	$KGdS_2$	$KYbS_2$	$KLuS_2$
Средний диаметр $D_{hz}$ , мономодальный (полиmodalный) анализ, нм	268 (262)	259 (247)	382 (367)	328 (315)	235 (228)
Толщина частиц $h$ (АСМ), нм	3	3	11	3	3
Вычисленный диаметр диска, $d$ , нм	355 (350)	345 (330)	505 (485)	435 (420)	310 (300)

### 3.3.3 Пленки $KLnS_2$ ( $Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu$ )

Дифрактограммы пленок, получаемых фильтрованием изопропанольных дисперсий (рис. 28), подтверждают, что фазовый состав не меняется в процессе диспергирования. Все пики соответствуют исходной фазе  $KLnS_2$ ; не обнаружено рефлексов, которые можно было бы отнести к  $Ln_2O_2S$  или другим возможным продуктам гидролиза  $KLnS_2$ . Заметное увеличение в интенсивности рефлексов  $(00l)$  а также уменьшение интенсивности остальных пиков говорит о текстурировании пленок; наночастицы в пленке ориентированы таким образом, что кристаллографическое направление  $c$  частицы лежит перпендикулярно подложке. Текстура проявляется больше для изучаемых сульфидов легких ( $La, Ce$ ) лантаноидов и гадолиния, в то время как пленки  $KYbS_2$  и  $KLuS_2$  значительно менее текстурированы.



**Рис. 28.** Дифрактограммы образцов  $\text{KLaS}_2$  (А),  $\text{KCeS}_2$  (Б),  $\text{KGdS}_2$  (В),  $\text{KYbS}_2$  (Г) и  $\text{KLuS}_2$  (Д): исходный объемный порошок (1), теоретическая дифрактограмма структуры  $\text{KLnS}_2$  (2) пленка, полученная фильтрованием (3). Звездочкой (\*) отмечены рефлексы фильтра. КР-спектр (Е) образцов  $\text{KLaS}_2$  до (1) и после диспергирования (2).

Литературный поиск показал, что работ, описывающих спектры комбинационно-го рассеяния соединений  $\text{KLnS}_2$ , нет, однако для изоструктурных  $\text{NaLnS}_2$  фаз описан колебательный спектр, состоящий из двух мод в области 200-300 нм [166]. КР-спектр  $\text{KLaS}_2$  (рис. 28, Е) состоит из двух мод, которые могут быть отнесены как  $A_{1g}$  и  $E_g$  по аналогии с  $\text{NaYbS}_2$  или другими соединениями со структурой  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Эти моды относятся к колебаниям анионного слоя  $\{\text{S}\}_{\infty\infty}$ , при этом  $A_{1g}$  мода отвечает колебаниям атомов относительно друг друга внутри слоя параллельно кристаллографическому направлению  $c$ , а мода  $E_g$  – перпендикулярно этому направлению. Характер спектров исходных веществ и пленок, а также положение полос остается неизменным. Таким образом, по результатам порошковой дифрактометрии и КР-спектроскопии пленки сохраняют химическую идентичность.

### 3.4. $KLn_2CuS_6$ ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ )

Халькогениды РЗЭ, содержащие одновременно  $d$ - и  $f$ -элементы в своем составе привлекают внимание исследователей уже достаточно давно. На данный момент известно большое количество тройных и четверных и более сложных соединений лантаноидов с серой, селеном или теллуrom [122, 167]. Предполагается, что такие соединения должны обладать интересными структурными и физическими свойствами за счет взаимного влияния ковалентно связанных атомов переходных металлов и атомов лантаноидов. Обзор литературы показал, что большинство известных таких соединений обладает туннельной или слоистой структурой; по своим электротранспортным свойствам такие соединения являются полупроводниками или полуметаллами в зависимости от состава и строения.

Анализ литературы показывает, что на момент написания этой работы примеров получения четверных соединений РЗЭ с халькогенами в наноструктурированном состоянии нет. Для исследования были выбраны соединения состава  $KLn_2CuS_6$ , обладающие слоистой структурой. В литературе описаны синтез и строение соединений с  $Ln = La, Ce, Eu$ , причем для лантанового соединения структура описана только по данным порошковой дифракции. Сходную структуру имеют соединения состава  $KCe_2CuSe_6$  и  $CsCe_2CuS_6$ . Нами были впервые получены соединения  $KLn_2CuS_6$  с лантаноидами, лежащими в ряду между церием и европием, а также соединения  $CsPr_2CuS_6$  и  $CsNd_2CuS_6$  и  $CsSm_2CuS_6$ . При этом подобрать условия количественного получения описанного в литературе бронзового  $KEu_2CuS_6$  не удалось.

Для синтеза исследуемых сульфидов применялся ампульный синтез. В качестве плава использовался взятый в избытке относительно стехиометрии получаемого соединения полисульфид щелочного металла, который также выступал в качестве реагента (так называемый reactive flux метод). Условия были оптимизированы для количественного получения монофазного порошка четверного соединения, и отдельно – для выращивания кристаллов. В условиях, описанных в разделе 2.2.3, были получены однофазные образцы сульфидов состава  $KLn_2CuS_6$  ( $Ln = La-Sm$ ), а также кристаллы указанных соединений.

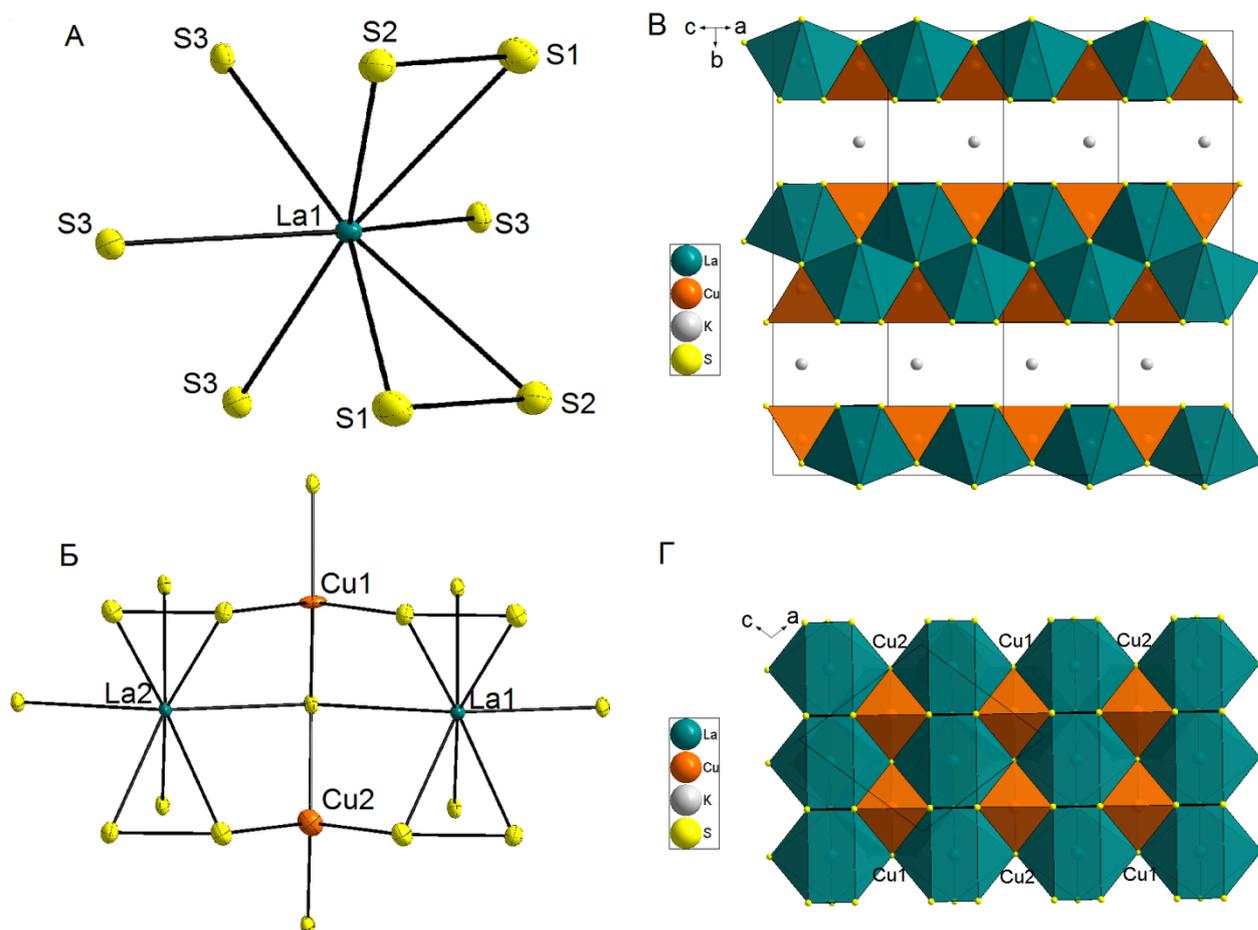
### 3.4.1 Кристаллическая структура $KLn_2CuS_6$ ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ ) и $CsPr_2CuS_6$

Анализ данных, полученных методом монокристалльной дифрактометрии, показывает, что структуры всех калиевых четверных соединений могут быть с достаточной точностью решены и уточнены в минимальной по симметрии кристаллографической группе  $C2/c$  с приблизительными параметрами  $a \sim 6.9 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 21.2 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 6.9 \text{ \AA}$  и  $\beta \sim 105^\circ$ . Для соединения с  $Sm$  мы наблюдали дополнительные сверхструктурные рефлексы небольшой интенсивности, относящиеся к учетверенной сверхячейке ( $a = a_{min} + c_{min}$ ,  $b = -a_{min} + c_{min}$ ,  $c = -2b_{min}$ ), относящейся к кристаллографической группе  $Fddd$ . Для соединения  $CsPr_2CuS_6$  были получены несколько другие параметры ячейки –  $a \sim 4,2 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 4,5 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 22,4 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  и структура решена в группе  $Immm$ . Таким образом, было обнаружено, что  $KLn_2CuS_6$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) изоструктурны  $KCe_2CuS_6$ , сульфид  $KSm_2CuS_6$  изоструктурен  $KEu_2CuS_6$ , а  $CsPr_2CuS_6$  –  $CsCe_2CuS_6$ .

Несмотря на разные пространственные группы и симметрию решетки, общий мотив структур отличается слабо. Рассмотрим его на примере  $KLa_2CuS_6$ . Структура состоит из анионных слоев, составленных из полиэдров  $LaS_8$  и  $CuS_4$ , и ионов  $K^+$  расположенных между этими слоями. В структуре две кристаллографически независимые позиции  $La$  со сходным координационным окружением. Координационное окружение каждого иона  $La^{3+}$  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  $S^{2-}$  занимают остальные позиции (рис. 29, А, Б). 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  $Cu^+$  находятся в тетраэдрических пустотах между цепочками призм. Каждый ион меди связан с двумя атомами от разных дисульфидных групп и двумя атомами  $S^{2-}$ . В моноклинной структуре две кристаллографически независимых позиции меди, которые заполнены по  $\sim 85\%$  и  $\sim 15\%$  для  $Ln = Pr, Nd$  (аналогично структуре  $KCe_2CuS_6$ ) и по  $\sim 50\%$  на позицию в случае  $KLa_2CuS_6$  и  $CsPr_2CuS_6$  (рис. 29, В, Г).

Для сульфидов  $KLn_2CuS_6$  степень искажения прямоугольной боковой грани призмы  $LnS_8$  увеличивается с уменьшением радиуса катиона лантаноида, таким образом, наиболее симметричная призма оказывается у  $KLa_2CuS_6$ . Для  $CsPr_2CuS_6$  характерна более симметричная структура, в которой призма  $PrS_8$  почти не искажена, а две позиции лантаноида превращаются в одну.

Основным отличием ромбической структуры  $Fddd$  является упорядочение пустых и заполненных тетраэдрических пустот. Таким образом, в структуре существует только одна позиция Cu1, расположенная в каждой второй пустоте (рис. 29, Г).



**Рис. 29.** Координация  $La^{3+}$  в  $KLa_2Cu_6$  (А). Фрагмент анионного слоя в структуре  $KLa_2Cu_6$ , показывающий координацию ионов  $Cu^+$  и  $La^{3+}$ ; Эллипсоиды тепловых колебаний соответствуют 50% вероятности (Б). Кристаллическая структура  $KLa_2Cu_6$ , вид вдоль различных осей (В, Г).

Полученные данные коррелируют со строением уже известных соединений  $ALn_2CuS_6$ . Первым полученным соединением с такой стехиометрией было  $KCe_2CuS_6$ , затем были получены и структурно охарактеризованы  $CsCe_2CuS_6$ ,  $KCe_2CuSe_6$  и  $KEu_2CuS_6$ . Известно, что  $KCe_2CuS_6$  кристаллизуется в моноклинной группе  $C2/c$ , по данным порошковой дифрактометрии структура  $KLa_2Cu_6$  предполагалась аналогичной с небольшим изменением в углах между связями из-за замещения церия на меньший по объему лантан [109]. Все остальные известные структуры относятся к ромбической сингонии, группы  $Immm$  ( $CsCe_2CuS_6$ ,  $KCe_2CuSe_6$ ) или  $Fddd$  ( $KEu_2CuS_6$ ), однако согласно работе [168],  $KCe_2CuSe_6$  так же кристаллизуется в  $Fddd$ , образуя сверхструктуру за счет упорядочения заполненных и пустых позиций меди.

Кристаллографические данные и детали эксперимента для соединений  $ALn_2CuS_6$ 

Брутто-формула	$KLa_2CuS_6$	$KPr_2CuS_6$	$KNd_2CuS_6$	$KSm_2CuS_6$	$CsPr_2CuS_6$
Сингония	Моноклин.	Моноклин.	Моноклин.	Ромбич.	Ромбич.
Пространственная группа, $Z$	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$	$Fddd$	$Immm$
$a, \text{Å}$	6.9301(5)	6.8355(18)	6.8132(3)	8.1219(3)	4.1738(3)
$b, \text{Å}$	21.3772(15)	21.196(6)	21.1623(8)	10.7559(3)	5.4709(4)
$c, \text{Å}$	6.9313(5)	6.8385(18)	6.8130(3)	42.0626(15)	22.4080(15)
$\beta, ^\circ$	105.167	105.485(5)	105.691(1)	90	90
$V, \text{Å}^3$	991.08(12)	954.8(4)	945.71(7)	3674.5(2)	511.67(6)
$Z$	4	4	4	16	2
$T(K)$	293	293	293	293	296
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3.83878	4.013	4.098	4.307	4.353
$\mu, \text{мм}^{-1}$	12.198	13.917	14.728	16.643	16.085
Размер кристалла, мм	0.160x 0.040x 0.030	0.14x0.07x0.02	0.14x0.06x0.02	0.18x0.13x0.03	0,14x0,07x0,03
Область сбора данных по $\theta$ , град	1,905- 27,531	3,238-28,350	1,925-32,587	1,937-30,505	1,818- 30,500°
Независ. отражений $I \geq 2\sigma(I)$	1143	1053	1359	1304	488
Уточняемых параметров	55	55	55	48	22
$R_1 (wR_2)$	0,0413 (0,0476)	0,0231 (0,0631)	0,0282 (0,0412)	0,0259 (0,0686)	0,0262 (0,0390)
$R_1 (wR_2)$ для $I \geq 2\sigma(I)$	0,0202 (0,0438)	0,0199 (0,0593)	0,0186 (0,0389)	0,0236 (0,0665)	0,0210 (0,0379)

Длины связей для всех соединений состава  $KLn_2CuS_6$  приведены в табл. 16. Влияние лантаноидного сжатия заметно не только на изменении параметров элементарной ячейки, но и на изменении длин связей Ln-S в ряду La-Sm. Все полученные длины связей характерны для ионов  $Cu^+$  в тетраэдрическом окружении и двухшапочных призм  $\{LnS_8\}$ .

Длины связей (Å) для  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ 

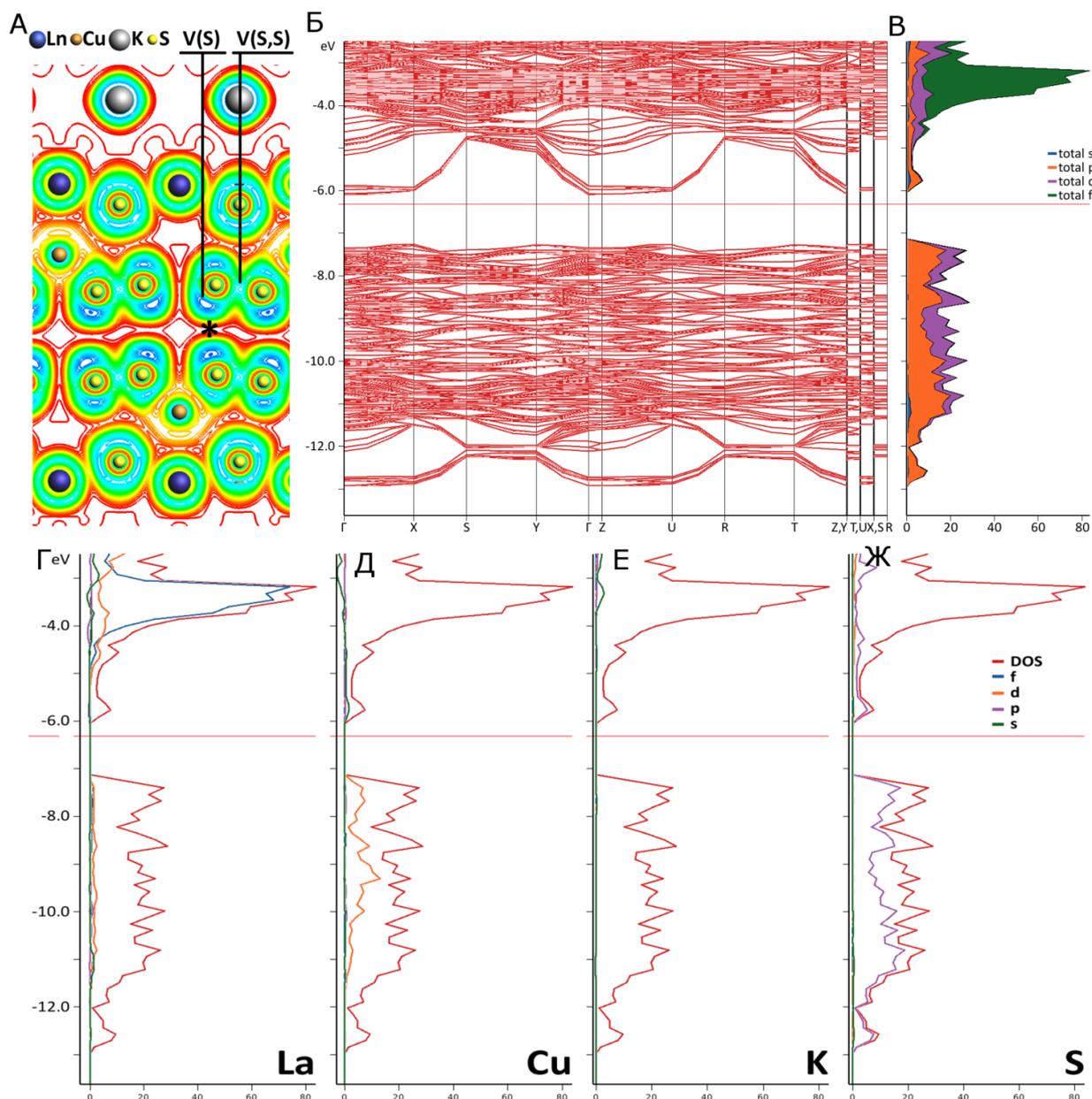
	La (1)	Ce <sup>1</sup> (2)	Pr (3)	Nd(4)	Sm(5)	Eu <sup>2</sup>
Ln-S, Å мин.	2,899(3)	2,866(3)	2,8563(8)	2,8492(6)	2,8152(8)	2,817(5)
макс.	2,990(2)	3,017(3)	3,0116(11)	3,0096	3,0218(8)	3,032(5)
ср.	2,964	2,927	2,912	2,901	2,871	2,87
Cu-S, Å мин.	2,350(3)	2,18 (1)	2,221(3)	2,196(2)	2,3121(9)	2,314(2)
макс.	2,402(2)	2,451(9)	2,410(2)	2,4002(19)	2,3622(9)	2,362(2)
ср.	2,38	2,31	2,33	2,32	2,337	2,34
S-S, Å	2,1026(15)	2,101 (4)	2,0971(16)	2,1011(10)	2,1098(15)	2,104(2)
K-S, Å мин.	3,368(2)	3,289(9)	3,2787(11)	3,2686 (7)	3,2267(10)	3,234(5)
макс.	3,377(2)	3,415(6)	3,4102(11)	3,4086 (7)	3,4173 (9)	3,432(4)
ср.	3,37	3,35	3,34	3,338	3,309	3,32

1 – данные из [123]. 2 – данные из [124].

### 3.4.2 Квантово-химические расчеты

Для расчетов было выбрано соединение  $\text{KLa}_2\text{CuS}_6$ , так как у лантана нет неспаренных электронов, которые бы усложняли электронную структуру соединения. Так как полученная в рамках монокристаллической дифрактометрии структура выбранного соединения содержит частично заполненные позиции, то были выбраны геометрические параметры упорядоченной структуры  $\text{KSm}_2\text{CuS}_6$  с заменой самария на лантан.

На карте распределения функции локализации электронов (**ELF**) на рис. 30, А присутствует дисинаптический бассейн  $V(S,S)$ , соответствующий двуцентровой связи S-S в дисульфидной группе, что говорит о ковалентности связи S-S. Остальные взаимодействия могут быть обозначены как взаимодействия замкнутых электронных оболочек (closed-shell), т.е. они являются ионными или Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями.



**Рис. 30.** – распределение ELF (А), зонная структура ячейки  $\text{KLa}_2\text{CuS}_6$  (Б), вклад  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -электронов в полную плотность состояний (В). Парциальные плотности состояний, вклад электронов лантана (Г), меди (Д), калия (Е) и серы (Ж).

Согласно расчетам, проведенным в рамках теории функционала плотности (DFT),  $\text{KLa}_2\text{CuS}_6$  является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 1,17 эВ. Зонная структура состоит из набора зон, которые немного расщеплены из-за сравнительно большого количества формульных единиц, входящих в кристаллическую ячейку, использованную для расчетов (рис 30, Б). Диаграммы, показывающие вклад  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -электронов в электронное строение (DOS) приведены на рис 30, В. Верхние по энергии заполненные зоны, близкие к уровню Ферми, наибольший вклад вносят  $d$ -электроны атомов меди и  $p$ -электроны серы, в то время как влияние электронов лантана

на и калия пренебрежимо мало (рис. 30, В - Ж). Также необходимо отметить, что вклад от атомных  $f$ -орбиталей La в рассчитанной электронной структуре проявляется только выше уровня Ферми (выше  $\sim -4$  эВ) (рис. 30, В, Г).

### 3.4.3 Спектры диффузного отражения $KLn_2CuS_6$ ( $Ln = Pr, Nd, Sm$ )

Для определения оптической ширины запрещенной зоны ( $E_{gap}$ ) мы использовали теорию Кубелка-Мунка. Согласно этому методу, диффузионное отражение  $R$  образца зависит только от отношения коэффициента поглощения  $\alpha$  и коэффициента рассеяния  $S$  как:

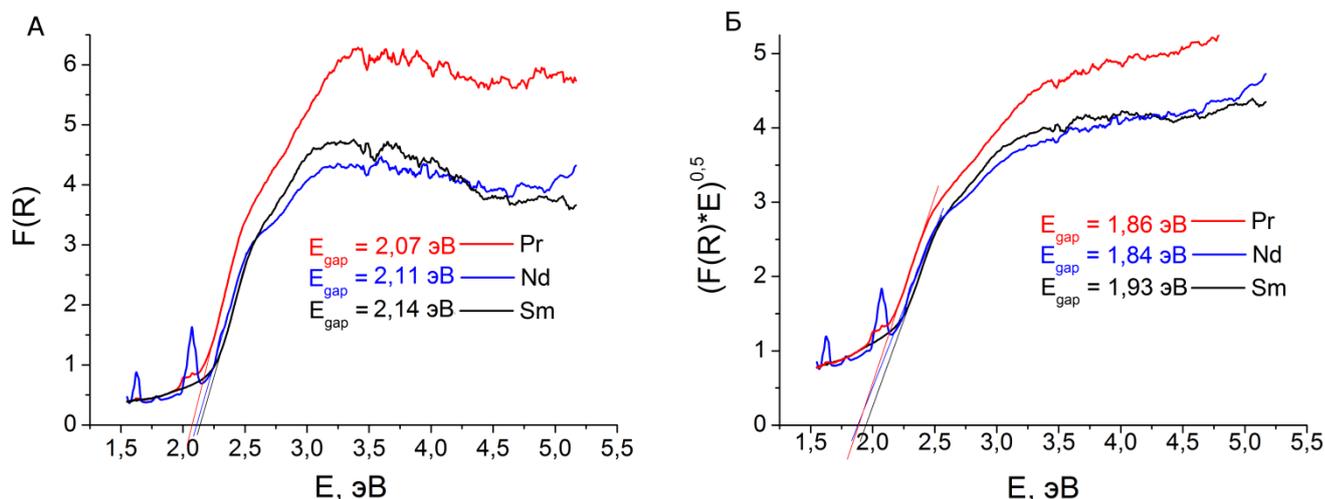
$$\frac{\alpha}{S} = F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (18)$$

График функции Кубелка-Мунка ( $F(R)$ ) приведен на рис. 31, А. Ширина запрещенной зоны  $KSm_2CuS_6$ , вычисленная аппроксимацией линейного участка до нуля, оказалась равной 2,14 эВ, что достаточно близко к величинам, полученных для  $KCe_2CuS_6$  и  $KLa_2CuS_6$  (1,8 и 2,4 эВ соответственно) [109]. Спектры остальных членов семейства  $KLn_2CuS_6$  оказались более сложными, содержащими кроме края полосы поглощения дополнительные пики, соответствующие  $f-f$  переходам лантаноидов. Ширина запрещенной зоны, определенная для  $KPr_2CuS_6$  и  $KNd_2CuS_6$  оказалась равной 2,07 и 2,11 эВ соответственно.

Квантово-химические расчеты показали, что  $KLa_2CuS_6$  является непрямозонным полупроводником. Предполагая, что это верно и для остальных  $KLn_2CuS_6$ , возможно провести уточнение ее величины, используя модель Тауца. Согласно ей, ширину запрещенной зоны полупроводника с непрямой щелью и разрешенными электронными переходами можно найти, аппроксимацией до нуля линейного участка графика Тауца:

$$F_t(E) = (F(R) * E)^{0.5} \quad (19)$$

Определенные таким образом ширины запрещенных зон составили немного меньшие значения – 1,93, 1,84 и 1,86 эВ для  $KSm_2CuS_6$ ,  $KNd_2CuS_6$  и  $KPr_2CuS_6$  соответственно. Желто-оранжевый цвет полученных соединений согласуется с получаемыми значениями  $E_{gap}$ .



**Рис. 31.** Ширина запрещенной зоны  $KLn_2CuS_6$  ( $Ln = Pr$  (красный),  $Nd$  (синий) и  $Sm$  (черный)), определенная по методу Кубелка-Мунка (А) и Тауца (Б).

### 3.4.4 Магнитные свойства $KLn_2CuS_6$ ( $Ln = Pr, Nd, Sm$ )

Молярные магнитные восприимчивости после вычета диамагнитных составляющих  $\chi_p$ , обратные магнитные восприимчивости  $1/\chi_p(T)$  и эффективные магнитные моменты ( $\mu_{эфф}(T) = (8 \cdot \chi T)^{1/2}$ ) исследованных образцов представлены на рис. 32.

Поскольку для образцов  $KPr_2CuS_6$  и  $KNd_2CuS_6$  наблюдаются линейные зависимости  $1/\chi_p(T)$ , были проведены аппроксимации экспериментальных зависимостей в форме закона Кюри-Вейса:

$$\chi = C / (T - \theta) \quad (20)$$

где  $C$  – постоянная Кюри,  $\theta$  – постоянная Вейса.

Аппроксимации экспериментальных зависимостей представлены на рис. 32 А и Б сплошными линиями.

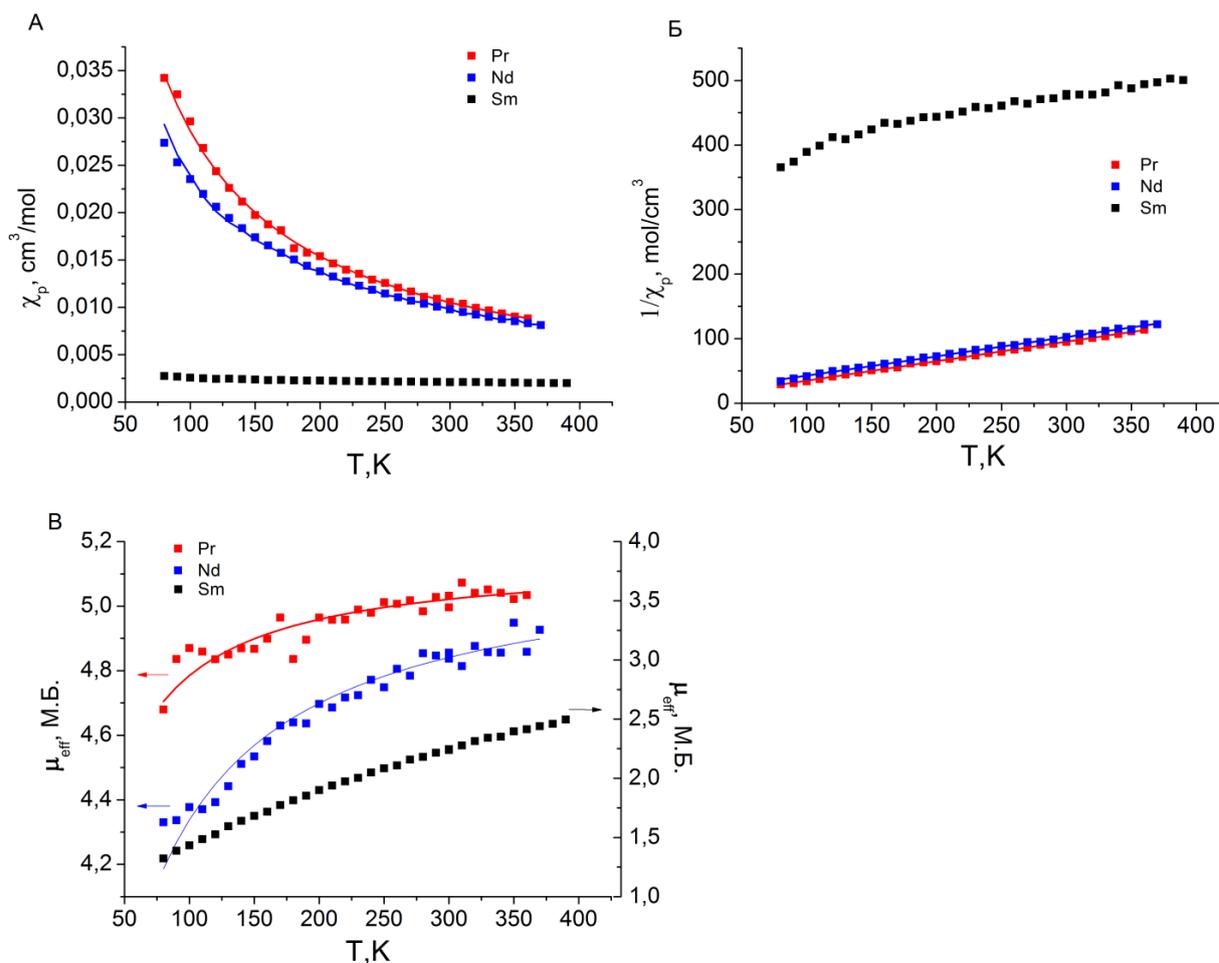
Т а б л и ц а 17

**Магнитные свойства  $KLn_2CuS_6$  ( $Ln = Pr, Nd, Sm$ )**

Образец	$\chi_d \cdot 10^6$ , см <sup>3</sup> /моль	$C$ , см <sup>3</sup> К/моль	$\theta$ , К	$\mu_{эфф}$ , М.Б.	$\mu_{эфф}(Ln)$ , М.Б.
$KPr_2CuS_6$	-293	3.32(2)	-16(2)	5.15(2)	3.64(2)
$KNd_2CuS_6$	-293	3.34(3)	-42(2)	5.17(2)	3.66(2)
$KSm_2CuS_6$	-293	-	-	-	-

В случае образца  $KPr_2CuS_6$  значение константы Вейса указывает на антиферромагнитное взаимодействие между магнитными центрами  $Pr^{3+}$ . Полученное значение константы Кюри использовано для вычисления асимптотического значения эффективного магнитного момента  $\mu_{эфф} = (8 \cdot C)^{1/2}$ , соответствующего  $\lim_{T \rightarrow \infty} (\mu_{эфф} = (8 \cdot \chi T)^{1/2})$ . Ес-

ли моль вещества содержит  $n_i$  атомов сорта  $i$  с магнитным моментом  $\mu_i$ , то суммарный магнитный момент будет соответствовать  $\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{\sum_i n_i \cdot \mu_i^2}$  [136-139]. Величина полученного эффективного магнитного момента в пересчете на ион празеодима 3.64(2) М.Б. близко к теоретическому значению 3.6 М.Б., характерному для типичных соединений  $\text{Pr}^{3+}$  [136-139]. При  $T = 370\text{K}$  наблюдалось уменьшение массы образца, указывающее на термическое разложение.



**Рис. 32.** Магнитная восприимчивость (А), обратная магнитная восприимчивость (Б) и эффективные магнитные моменты (В) образцов  $\text{KPr}_2\text{CuS}_6$  (красный),  $\text{KNd}_2\text{CuS}_6$  (синий) и  $\text{KSm}_2\text{CuS}_6$  (черный).

Для соединения  $\text{KNd}_2\text{CuS}_6$  наблюдается увеличение модуля константы Вейса, указывающее на усиление взаимодействия между магнитными центрами при переходе от празеодима к неодиму в  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ . Величина полученного эффективного магнитного момента в пересчете на ион неодима 3.64(2) М.Б. близко к теоретическому значению 3.6 М.Б., характерному для типичных соединений  $\text{Nd}^{3+}$  [136-139]. При  $T = 370\text{K}$  наблюдалось уменьшение массы образца, указывающее на термическое разложение.

В случае  $\text{KSm}_2\text{CuS}_6$  не наблюдается линейной зависимости  $1/\chi_p(T)$ , поэтому невозможно провести обработку данных, как было выполнено для двух других соединений. Отличие характера температурных зависимостей магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента в данном случае обусловлено малой величиной расщепления между первым и нижним возбужденным мультиплетом для  $\text{Sm}^{3+}$ . Соответствующее малое расщепление обуславливает термическое заселение первого возбужденного состояния и отклонение  $1/\chi_p(T)$  от линейной зависимости, характерной для  $4f$ -элементов. Полученные зависимости  $\chi_p(T)$ ,  $\chi_p T(T)$ , и  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  имеют вид характерный для соединений  $\text{Sm}^{3+}$  [138]. Величина эффективного магнитного момента 2.25(3) М.Б. при  $T = 300\text{К}$  или 1.59 (3) М.Б. в пересчете на атом самария близка к теоретическому значению 1.6 М.Б., полученного на основании уравнения Ван Флека для  $\text{Sm}^{3+}$  [136-139]. При  $T = 400\text{К}$  наблюдалось уменьшение массы образца, указывающее на термическое разложение.

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

Принимая во внимание заряженную природу слоев в структуре  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ , а также результаты изучения диспергирования, полученные для  $\text{KLnS}_2$ , нами был выбран набор возможных полярных растворителей для получения дисперсий. Попытки получить устойчивые дисперсии в неполярных растворителях, таких как толуол и гексан оказались неуспешны. Аналогично остальным рассмотренным системам, во избежание гидролиза все растворители предварительно были осушены согласно стандартным методикам.

В результате ультразвуковой обработки были получены непрозрачные коллоидные растворы желтого ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ ) или красно-коричневого ( $\text{Ln} = \text{Ce}$ ) цветов. Концентрации дисперсий, образующихся в различных растворителях, измеренные методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, приведены в табл. 18. Как и в случае  $\text{LnTe}_3$  и  $\text{KLnS}_2$ , наибольшая концентрация для всех  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  была обнаружена в изопропанол.

Концентрация суспензий  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  в различных растворителях

Растворитель	La, мг/л	Ce мг/л	Pr, мг/л	Nd мг/л	Sm мг/л
iPrOH	110	150	120	160	180
ACN	40	30	45	80	50
EtOH	10	10	20	40	15
NMP	80	120	70	50	20
Py	реагирует	реагирует	реагирует	реагирует	реагирует
DMF	Не устойчива				
NMF	реагирует	реагирует	реагирует	реагирует	реагирует
Acetone	Не устойчива				
iAOH	Не устойчива				

Растворы в пиридине, обработанные ультразвуком, приобретали коричневую окраску, но при этом демонстрировали эффект Тиндаля, 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 в растворе (что объясняет высокую концентрацию Ln – лантаноид в данной системе находится как в составе дисперсной, так и дисперсионной среды коллоидного раствора) и сульфида меди. Таким образом, из-за разложения, пусть и частичного, пиридин не является подходящим растворителем для получения суспензий  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ . 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  $\text{KLnS}_2$ , образования коллоидного раствора не происходило.

NMP часто применяется для эксфолиации графена и халькогенидов переходных металлов [92]. В изучаемом случае, концентрация дисперсий в данном растворителе уменьшалась с уменьшением радиуса лантаноида, исключая Ce, для которого концентрация оказалась наибольшей во всей серии. Как упоминалось ранее, N-метил пирроли-

дон обладает рядом недостатков, и поэтому дисперсии в этом растворителе были исключены из дальнейшего рассмотрения.

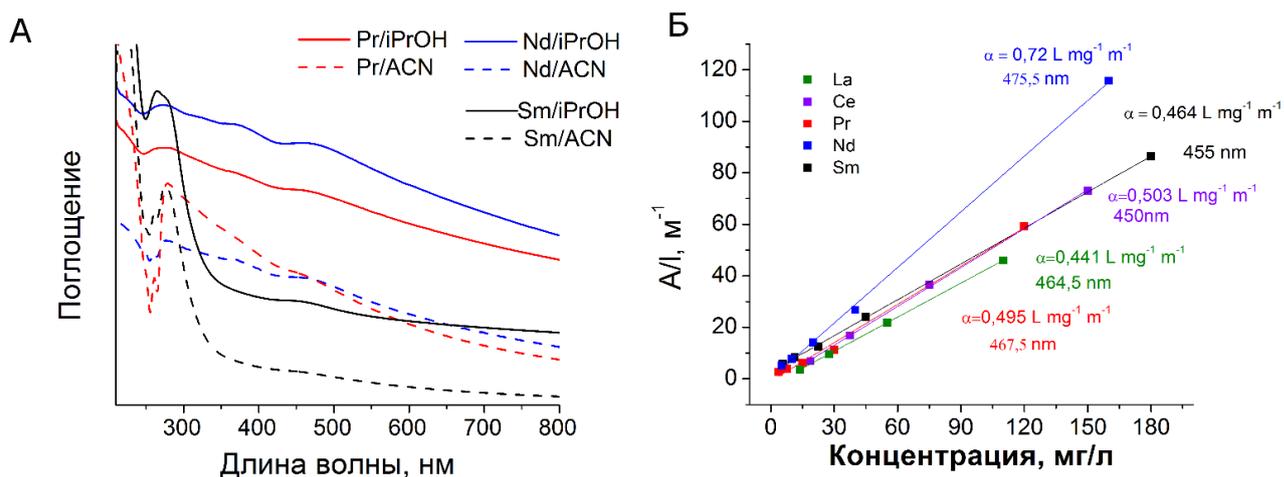
Несмотря на относительно невысокую концентрацию, было замечено, что стабильность дисперсий в ацетонитриле не уступает таковой для изопропанольных (до нескольких недель).  $\zeta$ -потенциал, измеренный для *iPrOH*- и ACN-суспензий (табл. 19), достаточно велик ( $>30$  мВ по модулю, за исключением  $\text{KLa}_2\text{CuS}_6/\text{ACN}$ ), 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.

Т а б л и ц а 19

$\zeta$ -потенциал дисперсий  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$ , мВ

	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>
<i>iPrOH</i>	34	32	37	44	32
ACN	-17	-39	-31	-33	-32

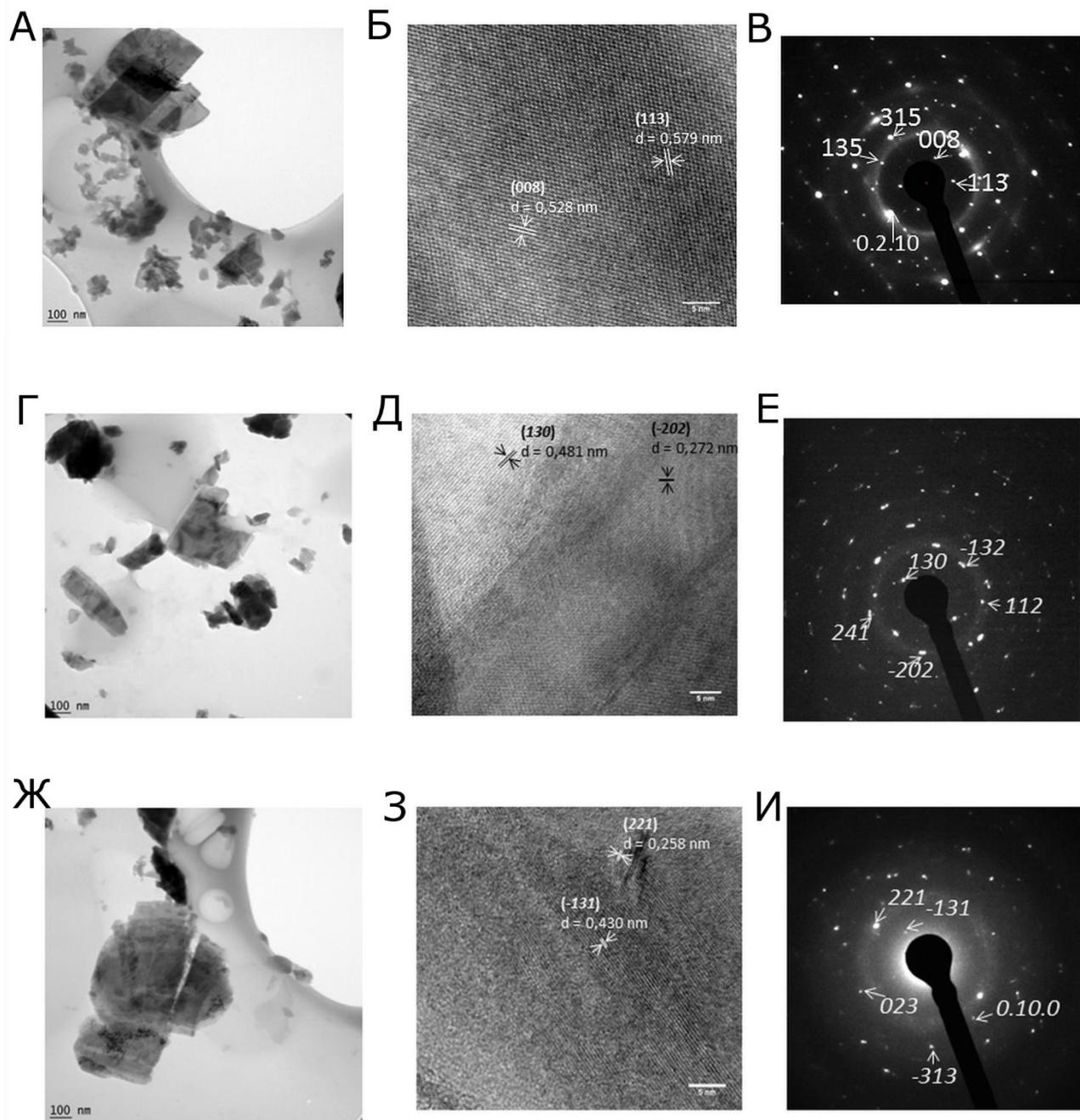
В электронных спектрах поглощения коллоидных растворов (рис. 33, А), наблюдается несколько полос в области 200-500 нм. Заметно, что уровень базовой линии графиков для ACN и *iPrOH* дисперсий отличается, что может быть обусловлено различием рассеивающей компоненты спектра. Для анализа коэффициентов экстинкции согласно закону Бугера-Ламберта-Бера была выбрана полоса около 450 нм, так как в данной области поглощение растворителей минимально. Коэффициенты экстинкции, рассчитанные для *iPrOH*-дисперсий всех  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  показаны на рис. 33, Б



**Рис. 33.** Электронные спектры поглощения дисперсий в *i*PrOH (сплошная линия) и ACN (пунктирная линия) для  $KPr_2CuS_6$  (красный),  $KNd_2CuS_6$  (синий) и  $KSm_2CuS_6$  (черный) (А). Калибровочные прямые для определения коэффициента экстинкции дисперсий  $KLn_2CuS_6$ , Ln = La (зеленый), Ce (фиолетовый), Pr (красный), Nd (синий), Sm (черный) (Б).

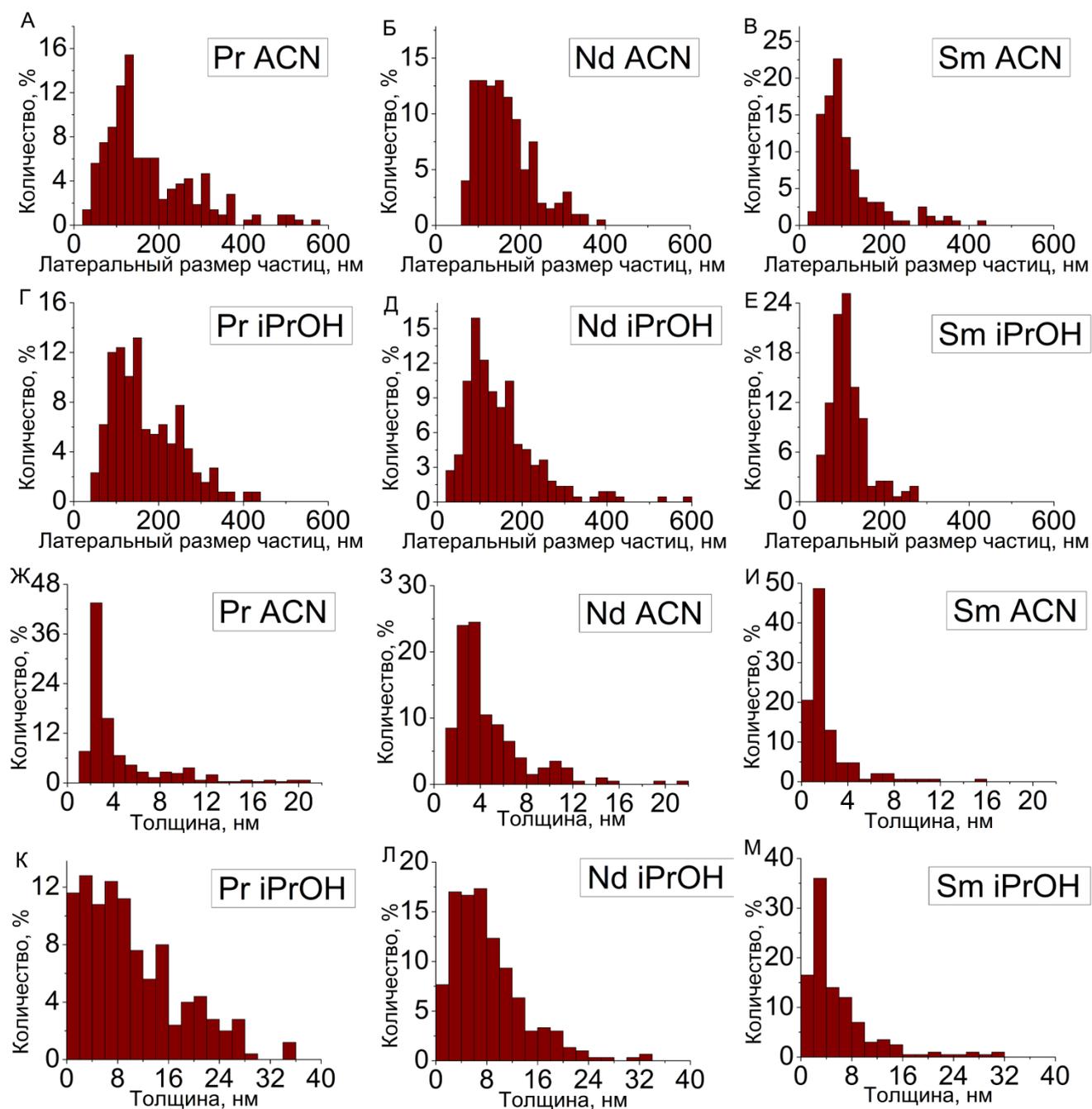
### 3.4.6 Размер и форма наночастиц $KLn_2CuS_6$ (Ln = La-Sm)

Для определения морфологии и размера частиц применялась просвечивающая и атомно-силовая микроскопии. Типичные микрофотографии приведены на рис. 34. Аналогично  $LnTe_3$  и  $KLnS_2$  форма наночастиц представляет собой нанопластинки различного размера. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и соответствующие дифракционные картины от выбранных областей показывают, что кристаллическая структура исходных соединений остается неизменной в процессе диспергирования. Межплоскостные расстояния, измеренные на микрофотографиях и дифракционных картинах, соответствуют различным кристаллографическим плоскостям  $KLn_2CuS_6$  структур.



**Рис. 34.** Микрофотографии ПЭМ (А, Г, Ж), ПЭМ высокого разрешения (Б, Д, З) и дифракции от выбранных областей (В, Е, И) наночастиц из ACN-дисперсий  $\text{KPr}_2\text{CuS}_6$  (А, Б, В),  $\text{KNd}_2\text{CuS}_6$  (Г, Д, Е) и  $\text{KSm}_2\text{CuS}_6$  (Ж, З, И).

Латеральные размеры (большее значение из длины и ширины прямоугольника, в который можно вписать частицу) были измерены для  $\sim 250$ - $300$  частиц на микрофотографиях ПЭМ и АСМ и построены гистограммы распределения, приведенные на рис. 35. Заметно, что средние латеральные размеры для всех изученных наночастиц составляют 100-200 нм, а толщина наночастиц в дисперсиях в *i*PrOH немного больше, чем в ACN.



**Рис. 35.** Распределение латеральных размеров частиц, получаемых из дисперсий  $KPr_2CuS_6/ACN$  (А),  $KNd_2CuS_6/ACN$  (Б),  $KSm_2CuS_6/ACN$  (В),  $KPr_2CuS_6/iPrOH$  (Г),  $KNd_2CuS_6/iPrOH$  (Д),  $KSm_2CuS_6/iPrOH$  (Е). Распределение по толщине частиц, получаемых из дисперсий  $KPr_2CuS_6/ACN$  (Ж),  $KNd_2CuS_6/ACN$  (З),  $KSm_2CuS_6/ACN$  (И),  $KPr_2CuS_6/iPrOH$  (К),  $KNd_2CuS_6/iPrOH$  (Л),  $KSm_2CuS_6/iPrOH$  (М).

Методом фотонно-корреляционной спектроскопии был определен усредненный по светорассеянию гидродинамический диаметр  $D_{hз}$  результаты представлены в табл. 20.

**Z-усредненный гидродинамический диаметр  $D_{hz}$  (мономодальный анализ) дисперсий  $KLn_2CuS_6$** 

<b>Ln</b> Растворитель	<b>La, нм</b>	<b>Се, , нм</b>	<b>Pr, нм</b>	<b>Nd, нм</b>	<b>Sm, нм</b>
iPrOH	365	315	335	271	305
ACN	215	260	173	192	215

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 (табл. 21). 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 свето-рассеяние.

**Гидродинамический диаметр  $D_{hz}$  (усредненный по интенсивности) и  $D_{hn}$  (усредненный по количеству частиц) (полимодальный анализ) дисперсий  $KLn_2CuS_6$  в ACN и iPrOH**

$KLn_2CuS_6/p$ -ль	$D_{hz}$ , нм		$D_{hn}$ , нм		$h^*$ , нм	Рассчитанный диаметр диска**, $d$ , нм
	Мода 1	Мода 2	Мода 1	Мода 2		
$KLn_2CuS_6/ACN$	101	300	101	–	2	134
$KCe_2CuS_6/ACN$	110	355	105	–	3	138
$KPr_2CuS_6/ACN$	97	247	97	–	3	128
$KPr_2CuS_6/IPA$	120	538	115	–	6	150
$KNd_2CuS_6/ACN$	104	236	104	–	3	137
$KNd_2CuS_6/IPA$	65	410	65	–	6	84
$KSm_2CuS_6/ACN$	84	234	80		1	106
$KSm_2CuS_6/IPA$	85	534	83		3	109

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

Так как форма наночастиц и в данном случае оказалась не сферической, а пластинчатой, то ее удобно аппроксимировать диском. Зная из данных атомно-силовой

микроскопии среднюю толщину частиц, был вычислен диаметр диска по формуле (2) с использованием  $D_{hm}$ . Результаты, приведенные в табл. 21, хорошо согласуются с данными ПЭМ.

#### 3.4.7 Пленки $KLn_2CuS_6$ ( $Ln = La-Sm$ )

Дисперсии были отфильтрованы на пористых фильтрах из  $Al_2O_3$  (ACN) или ацетата целлюлозы (iPrOH) со средним размером пор 20-50 нм. Было замечено, что пленки, полученные фильтрованием ацетонитрильных дисперсий, часто растрескиваются, что, по-видимому, связано с неравномерным удалением растворителя при сушке. Для предотвращения этого явления, пленки, фильтруемые из ACN, дополнительно промывали 15-20 мл безводного изопропанола.

Дифрактограммы пленок, приведенные на рис. 36, 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 ( $0k0$ ).

КР-спектры всех  $KLn_2CuS_6$  для всех исследуемых Ln похожи между собой (рис. 36 Б, Г, Е). На всех спектрах наблюдается интенсивная мода в области  $472-479\text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебаниям связи S-S. В случае соединения с празеодимом также наблюдалась дополнительная мода этого же колебания в области  $410\text{ см}^{-1}$ . Наличие или отсутствие данной моды зависит от ориентации кристалла в процессе съемки [169]. Остальные моды имеют слабую интенсивность и отвечают колебаниям связи Ln-S. Спектры колебаний пленок соответствуют спектрам колебаний исходных веществ.

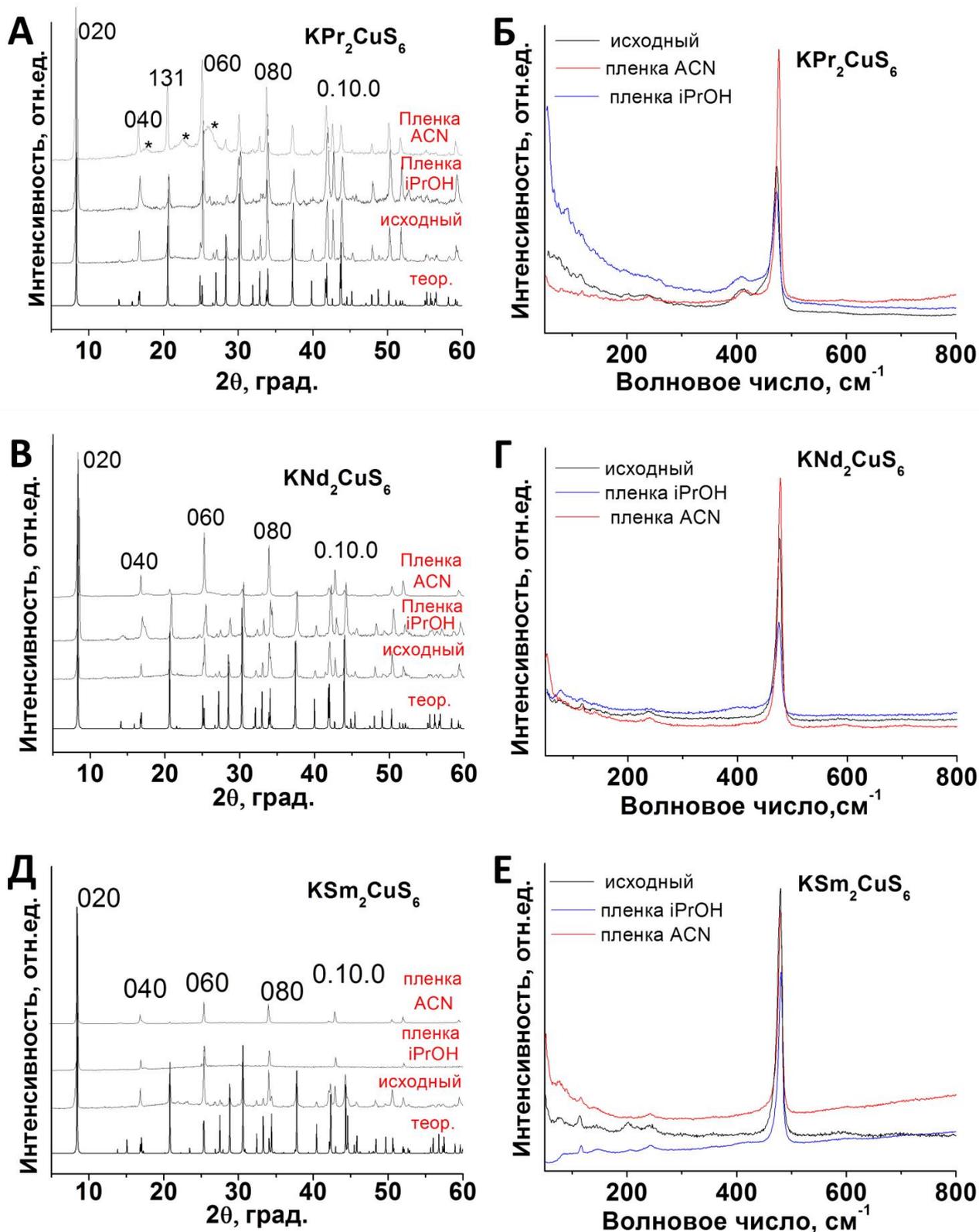


Рис. 36. Дифрактограммы пленок, фильтрованных из ACN и iPrOH дисперсий, исходных  $KLn_2CuS_6$  и рассчитанная из монокристалльных данных дифрактограммы для  $Ln = Pr$  (А),  $Nd$  (В) и  $Sm$  (Д). КР-спектры пленок  $KLn_2CuS_6$ , отфильтрованных из ACN-дисперсий (красный), iPrOH-дисперсий (синий), и исходных  $KLn_2CuS_6$  (черный) для  $Ln = Pr$  (Б),  $Nd$  (Г) и  $Sm$  (Д).

### 3.5. Люминесцентные свойства пленок $KLaS_2:Ln'$ ( $Ln' = Tb, Sm, Eu$ )

Хорошо известно, что свойства наночастиц зачастую отличаются от свойств объемного вещества. Увеличение площади поверхности, связанное с наноструктурированием, может приводить к более эффективному поглощению энергии возбуждения для фотолюминесцентных материалов, и как следствие, к улучшению характеристик люминофоров [170]. Тонкие нанопластинки, 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 оптоэлектронных устройств.

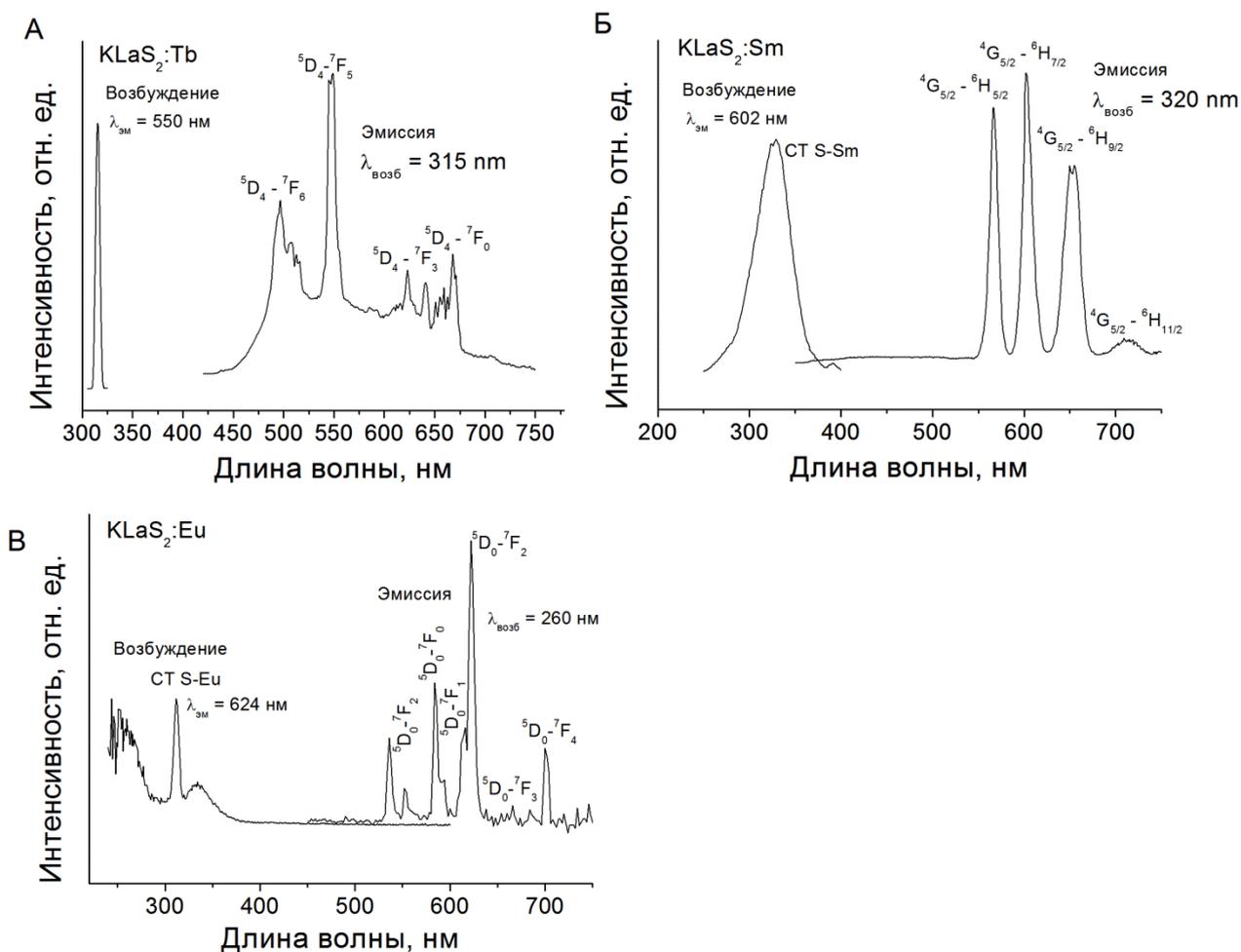
Люминесцентные свойства ионов  $Ln^{3+}$  обусловлены наличием  $f$ -орбиталей и электронными переходами с их участием. Переходы внутри уровней  $4f$ , ответственные за узкие линии эмиссии, являются запрещенными, и прямое возбуждение иона  $Ln^{3+}$  является неэффективным процессом. Как правило, для частичного снятия запрета  $4f-4f$  переходов ионов  $Ln^{3+}$  применяют допирование. Исследования показывают, что выбор матрицы, в которую происходит допирование, играет важную роль в результирующих свойствах материала, и, соответственно, его областях применения. Несмотря на огромное количество разнообразных уже изученных люминесцентных систем (оксидных, силикатных, оксохлоридных, фторидных, оксосульфидных, сульфидных и многих других), в данное время развитие техники требует поиска все новых люминесцентных материалов, а также улучшения характеристик уже имеющихся.

Из исследованных в рамках настоящей работы слоистых халькогенидов лантаноидов только соединения  $KLnS_2$  подходят в качестве матрицы, т.к.  $LnTe_3$  являются полуметаллами, а соединения состава  $KLn_2CuS_6$  имеют слишком узкую ширину запрещенной зоны и, как следствие, окрашены. Среди исследованных  $KLnS_2$  бесцветными являются  $KLaS_2$ ,  $KGdS_2$  и  $KLuS_2$ , однако наибольшая концентрация дисперсий была достигнута для лантан-содержащего сульфида, поэтому в качестве матрицы для допирования был выбран именно он.

Относительно недавно чешскими учеными V. Jarý, L.Havlák и J.Bárta было показано, что соединения семейства фаз  $ALnS_2:Ln'$  ( $A = K, Rb$ ;  $Ln = La, Gd, Lu, Y$ ) являются перспективными оптическими материалами [144]. Получение  $ALnS_2$  в данной работе проводили путем механического смешения исходных оксидов и последующей обработкой полученной смеси сероводородом при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . 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 [144], т.е. химическую формулу итогового соединения можно представить как  $\text{KLa}_{0,99}\text{Ln}'_{0,01}\text{S}_2$ .

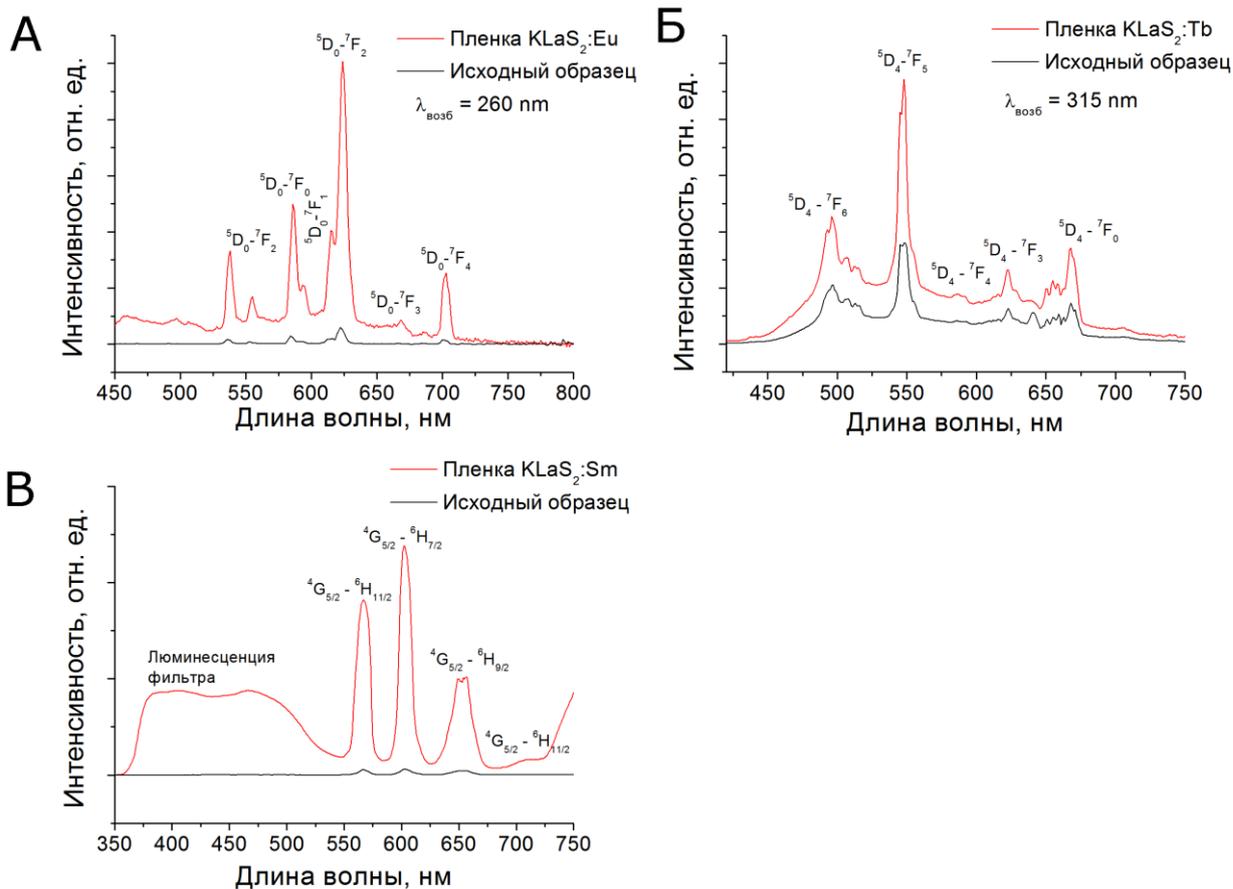
На рис. 37 представлены спектры возбуждения и эмиссии для объемных образцов, допированных ионами наиболее типичных допантов Eu, Tb и Sm. Спектр люминесценции образца  $\text{KLaS}_2:\text{Tb}$  (рис. 37, А) состоит из узких полос, соответствующих переходам  $^5\text{D}_4-^7\text{F}_x$  иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Подъем базовой линии спектра в области 500-700 нм обусловлен примесью излучения матрицы, что может свидетельствовать о неэффективном переносе заряда с матрицы на ион допанта [171]. В спектре эмиссии образца  $\text{KLaS}_2:\text{Sm}$  (рис. 37, Б) присутствуют хорошо разрешимые полосы  $4f-4f$  переходов, наиболее интенсивной из которых является  $^4\text{G}_{5/2}-^6\text{H}_{7/2}$  при 602 нм. Общий вид спектра соответствует красно-оранжевому цвету свечения. Соотношение интенсивности и положения полос эмиссии ионов  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  соответствует литературным данным [144]. Для  $\text{KLaS}_2:\text{Eu}$  спектр эмиссии (рис. 37, В) содержит несколько полос, наиболее интенсивная из которых соответствует  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  переходу (625 нм) в ионе  $\text{Eu}^{3+}$ . Общий вид спектра люминесценции (соотношения интенсивностей полос) похож на спектр трехвалентного европия в оксосульфидной матрице [172], однако по данным порошковой дифрактометрии и спектроскопии координационного рассеяния не обнаружено примеси фазы оксосульфида в синтезированном образце. В работе [173] описано, что европий в матрице  $\text{KLuS}_2$  является двухвалентным, и соответствующий спектр состоит из одной широкой полосы  $5d-4f$  перехода с максимумом около 450 нм [173]. По-видимому, изменение условий синтеза (взаимодействие  $\text{La}_2\text{S}_3:\text{Eu}$  с  $\text{K}_2\text{S}_x$  вместо сульфидирования сероводородом механической смеси  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  [144]) приводит к отсутствию восстановления  $\text{Eu}^{3+}$  до  $\text{Eu}^{2+}$ .



**Рис. 37.** Спектры возбуждения и люминесценции исходных объемных образцов KLaS<sub>2</sub>:Tb (А) KLaS<sub>2</sub>:Sm (Б) и KLaS<sub>2</sub>:Eu (В).

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 ОН-группы, находящиеся на поверхности наночастицы, могут гасить люминесценцию ионов Ln<sup>3+</sup>. 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 (рис. 38).



**Рис. 38.** Спектры люминесценции пленок и исходных порошков  $\text{KLaS}_2:\text{Eu}$  (А)  $\text{KLaS}_2:\text{Tb}$  (Б) и  $\text{KLaS}_2:\text{Sm}$  (В).

Таким образом, использование жидкофазной эксфолиации как способа получения наночастиц и коллоидных растворов может быть перспективным для получения люминесцентных покрытий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что метод жидкофазной эксфолиации может быть успешно применен к слоистым халькогенидам лантаноидов, в которых слои связаны как Ван-дер-Ваальсовой связью, так и более сильным электростатическим взаимодействием. В результате ультразвуковой обработки соединений состава  $\text{KLnS}_2$ ,  $\text{LnTe}_3$  и  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  в изопропанолу получают устойчивые коллоидные растворы, состоящие из нанопластин толщиной 2-20 нм и латеральными размерами 50-600 нм. Близкая природа халькогенидов лантаноидов – как бинарных, так и более сложных, обуславливает тот факт, что для различных соединений наиболее устойчивые и концентрированные коллоидные растворы были получены в одинаковом растворителе. Таким образом, данный метод получения наночастиц может быть расширен на случай других слоистых халькогенидов РЗЭ, открывая возможность получать наночастицы сложного состава, которые невозможно получить другим путем, и изучать их свойства, что и является закономерным продолжением развития данной тематики. Интенсивность люминесценции соединений состава  $\text{KLaS}_2:\text{Ln}'$  может быть значительно увеличена путем диспергирования и приготовления пленок из полученных коллоидных растворов.

## 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  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Gd, Yb, Lu}$ ),  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ) 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 ( $\text{Li, K, Cs}$ ), заключающаяся в обработке их карбонатов парами разложения кипящего роданида аммония при температурах  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  ( $\text{K, Cs}$ ) 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  $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm}$  и  $\text{CsPr}_2\text{CuS}_6$ . Выращены монокристаллы и определены структурные данные для соединений  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$ ). 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  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ho}$ ),  $\text{KLnS}_2$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Gd, Yb, Lu}$ ),  $\text{KLn}_2\text{CuS}_6$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ) в полярных растворителях без применения ПАВ путем прямой эксфолиации под воздействием ультразвука. Показано, что устойчивые дисперсии всех изученных соединений могут быть получены в изопропанолу.
6. Продемонстрирована специфика эксфолиации изучаемых объектов, проявляющаяся в формировании тонких пластинок толщиной 1-15 нм (1-19 слоев) и с развитой латеральной плоскостью, достигающей 50-600 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  $\text{KLaS}_2: \text{Ln}'$  ( $\text{Ln}' = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ), экспериментально показано увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с объемными образцами в 5-20 раз в зависимости от иона допанта.

## **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, и особенно Муравьевой Виктории за неоценимую помощь в синтезе, а также коллегам, выполнявшим проведение эксперименты по физико-химической характеристике образцов: к.х.н. Подлипской Т.Ю. (ФКС и PALS), к.х.н. Куратьевой Н.В. (РСТА), Кожемяченко С.В. (КР-спектроскопия), Юшиной И.В. (спектры диффузного отражения и электронного поглощения), Алферовой Н.И. (ИК-спектроскопия), Черкову А.Г. и Хандархаевой С.Е. (ПЭМ), к.ф.-м.н. Небогатиковой Н.А. (АСМ), к.ф.-м.н. Гатаповой Е.Я. (измерения краевых углов смачивания), к.ф.-м.н. Рядуну А.А. и к.ф.-м.н. Рахмановой М.И. (спектры фотолюминесценции).

## СПИСОК 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. Bréchnac C. Nanomaterials and nanochemistry / C. Bréchnac, P. Houdy, M. Lahmani. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – 747 p.
6. Zhan W.C., Guo Y., Gong X.Q., Guo Y.L., Wang Y.Q., Lu G.Z. Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis // *Chinese Journal of Catalysis.* – 2014. – V.35. – N.8. – P. 1238-1250.
7. Poudyal N., Liu J.P. Advances in nanostructured permanent magnets research // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2012. – V.46. – N.4. – P. 043001.
8. Zhao Q., Xu Z., Sun Y. Rare earth fluoride nano-/microstructures: hydrothermal synthesis, luminescent properties and applications // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2014. – V.14. – N.2. – P. 1675-1692.
9. Gnach A., Bednarkiewicz A. Lanthanide-doped up-converting nanoparticles: merits and challenges // *Nano Today.* – 2012. – V.7. – N.6. – P. 532-563.
10. Pearson R.G. Acids and bases // *Science.* – 1966. – V.151. – N.3707. – P. 172-177.
11. Wang C., Xu L., Li X., Lin Q. Divalent europium nanocrystals: controllable synthesis, properties, and applications // *Chem. Phys. Chem.* – 2012. – V.13. – N.17. – P. 3765-3772.
12. Boncher W., Dalafu H., Rosa N., Stoll S. Europium chalcogenide magnetic semiconductor nanostructures // *Coord. Chem. Rev.* – 2015. – V.289. – P. 279-288.

13. Ding Y., Gu J., Zhang T., Yin A.X., Yang L., Zhang Y.W., Yan C.H. Chemoaffinity-mediated synthesis of NaRES<sub>2</sub>-based nanocrystals as versatile nano-building blocks and durable nano-pigments // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V.134. – N.6. – P. 3255-3264.
14. Gu J., Zhao Z.Q., Ding Y., Chen H.L., Zhang Y.W., Yan C.H. Liquid-phase syntheses and material properties of two-dimensional nanocrystals of rare earth-selenium compound containing planar se layers: RESe<sub>2</sub> nanosheets and RE<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> nanoplates // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V.135. – N.22. – P. 8363-8371.
15. Jin X., Sun W., Luo S., Shao L., Zhang J., Luo X., Wei T., Qin Y., Song Y., Li Q. Energy gradient architected praseodymium chalcogenide quantum dot solar cells: towards unidirectionally funneling energy transfer // *J. Mater. Chem. A.* – 2015. – V.3. – N.47. – P. 23876-23887.
16. Boncher W.L., Rosa N., Kar S., Stoll S.L. Europium chalcogenide nanowires by vapor phase conversions // *Chem. Mater.* – 2014. – V.26. – N.10. – P. 3144-3150.
17. Thongchant S., Hasegawa Y., Wada Y., Yanagida S. Liquid-phase synthesis of EuS nanocrystals and their physical properties // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V.107. – N.10. – P. 2193-2196.
18. Hasegawa Y., Okada Y., Kataoka T., Sakata T., Mori H., Wada Y. Synthesis and photophysical properties of EuS nanoparticles from the thermal reduction of novel Eu(III) complex // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V.110. – N.18. – P. 9008-9011.
19. Hasegawa Y., Afzaal M., O'Brien P., Wada Y., Yanagida S. A novel method for synthesizing EuS nanocrystals from a single-source precursor under white LED irradiation // *Chem. Commun.* – 2005. – V.41. – N.2. – P. 242-243.
20. Kim E.B., Seo J.M., Kim G.W., Lee S.Y., Park T.J. In vivo synthesis of europium selenide nanoparticles and related cytotoxicity evaluation of human cells // *Enzyme Microb. Technol.* – 2016. – V.95. – N.SI. – P. 201-208.
21. Samal A.K., Pradeep T. Lanthanum telluride nanowires: formation, doping, and Raman studies // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V.114. – N.13. – P. 5871-5878.
22. Tsuzuki T., McCormick P.G. Mechanochemical synthesis of metal sulphide nanoparticles // *Nanostruct. Mater.* – 1999. – V.12. – N.1-4. – P. 75-78.
23. Panchakarla L.S., Lajaunie L., Tenne R., Arenal R. Atomic structural studies on thin single-crystalline misfit-layered nanotubes of TbS-CrS<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – V.120. – N.29. – P. 15600-15607.

24. Radovsky G., Popovitz-Biro R., Lorenz T., Joswig J.O., Seifert G., Houben L., Dunin-Borkowski R.E., Tenne R. Tubular structures from the LnS-TaS<sub>2</sub> (Ln = La, Ce, Nd, Ho, Er) and LaSe-TaSe<sub>2</sub> misfit layered compounds // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – V.4. – N.1. – P. 89-98.
25. Niu Y.Y., Wu D., Su Y.Q., Zhu H., Wang B., Wang Y.X., Zhao Z.R., Zheng P., Niu J.S., Zhou H.B. Uncooled EuSbTe<sub>3</sub> photodetector highly sensitive from ultraviolet to terahertz frequencies // *2D Mater.* – 2017. – V.5. – N.1. – P. 011008.
26. Bonneau P., Mansot J.L., Rouxel J. Intercalation and exfoliation of misfit-layer compounds [MNb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (M = Pb, Sm)] // *Mater. Res. Bull.* – 1993. – V.28. – N.8. – P. 757-766.
27. Bagde G.D., Sartale S.D., Lokhande C.D. Spray deposition of lanthanum selenide (La<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) thin films from non-aqueous medium and their characterizations // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. – V.80. – N.3. – P. 714-718.
28. Bagde G.D., Sartale S.D., Lokhande C.D. Spray pyrolysis deposition of lanthanum telluride thin films and their characterizations // *Mater. Chem. Phys.* – 2005. – V.89. – N.2-3. – P. 402-405.
29. Bagde G.D., Sartale S.D., Lokhande C.D. Deposition and annealing effect on lanthanum sulfide thin films by spray pyrolysis // *Thin Solid Films.* – 2003. – V.445. – N.1. – P. 1-6.
30. Tian L., Ouyang T., Loh K.P., Vittal J.J. La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films from metal organic chemical vapor deposition of single-source precursor // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V.16. – N.3. – P. 272-277.
31. Marin C.M., Wang L., Brewer J.R., Mei W.-N., Cheung C.L. Crystalline alpha-Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanowires: Structure and optical properties of an unusual intrinsically degenerate semiconductor // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V.563. – N.563. – P. 293-299.
32. Patil S., Kumbhar V., Patil B., Bulakhe R., Lokhande C. Chemical synthesis of α-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film as an advanced electrode material for supercapacitor application // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V.611. – P. 191-196.
33. Patil S.J., Bulakhe R.N., Lokhande C.D. Nanoflake-modulated La<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films prepared for an asymmetric supercapacitor device // *ChemPlusChem.* – 2015. – V.80. – N.9. – P. 1478-1487.

34. Tanaka A., Kamikubo H., Doi Y., Hinatsu Y., Kataoka M., Kawai T., Hasegawa Y. Self-assembly and enhanced magnetic properties of three-dimensional superlattice structures composed of cube-shaped EuS nanocrystals // *Chem. Mater.* – 2010. – V.22. – N.5. – P. 1776-1781.
35. Tanaka A., Sugiura T., Kawai T., Hasegawa Y. Three-dimensional optical trapping and arrangements of magnetic semiconductor EuS nanoaggregations // *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2.* – 2007. – V.46. – N.8-11. – P. L259-L261.
36. Harrison M.A., Somarajan S., Mahajan S.V., Koktysh D.S., van Benthem K., Dickerson J.H. Template assisted synthesis of europium sulfide nanotubes // *Mater. Lett.* – 2011. – V.65. – N.3. – P. 420-423.
37. Peng Y., Wang H., Li P., Fu Y., Xing M.M., Jiang T., Luo X.X. Low-temperature solvothermal synthesis of EuS hollow microspheres // *Mater. Res. Bull.* – 2014. – V.57. – N.1. – P. 19-22.
38. Regulacio M.D., Kar S., Zuniga E., Wang G., Dollahon N.R., Yee G.T., Stoll S.L. Size-dependent magnetism of EuS nanoparticles // *Chem. Mater.* – 2008. – V.20. – N.10. – P. 3368-3376.
39. Zhao F., Sun H.-L., Su G., Gao S. Synthesis and size-dependent magnetic properties of monodisperse EuS nanocrystals // *Small.* – 2006. – V.2. – N.2. – P. 244-248.
40. He W., Somarajan S., Koktysh D.S., Dickerson J.H. Superantiferromagnetic EuTe nanoparticles: room temperature colloidal synthesis, structural characterization, and magnetic properties // *Nanoscale.* – 2011. – V.3. – N.1. – P. 184-187.
41. Wang C.X., Zhang D., Xu L., Jiang Y.G., Dong F.X., Yang B., Yu K., Lin Q. A simple reducing approach using amine to give dual functional EuSe nanocrystals and morphological tuning // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V.50. – N.33. – P. 7587-7591.
42. Redígolo M.L., Koktysh D.S., van Benthem K., Rosenthal S.J., Dickerson J.H. Europium sulfide nanoparticles in the sub-2nm size regime // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V.115. – N.2. – P. 526-529.
43. Selinsky R.S., Han J.H., Morales Pérez E.A., Guzei I.A., Jin S. Synthesis and magnetic properties of Gd-doped EuS nanocrystals with enhanced Curie temperatures // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V.132. – N.45. – P. 15997-16005.
44. McGuire T.R., Holtzberg F. Magnetic ordering of  $\text{Eu}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{S}$  // *AIP Conference Proceedings.* – 1972. – V.5. – N.1. – P. 855-859.

45. Zhou X.Z., Zhang K.H.L., Xiong J., Park J.H., Dickerson J.H., He W.D. Size- and dimensionality-dependent optical, magnetic and magneto-optical properties of binary europium-based nanocrystals: EuX (X = O, S, Se, Te) // *Nanotechnology*. – 2016. – V.27. – N.19. – P. 192001.
46. Xu L., Cheng H., Wang C.X., Lin Q. One-step colloid chemical route to prepare heterostructure Eu/Ag nanoparticles for luminescence resonance energy transfer sensors // *Nano*. – 2014. – V.9. – N.3. – P. 1450030.
47. Singh N., Mohan Saini S., Nautiyal T., Auluck S. Theoretical investigation of the optical and magneto-optical properties of EuX (X = S, Se, and Te) // *Physica B*. – 2007. – V.388. – P. 99-106.
48. Miao G.-X., Moodera J.S. Controlling magnetic switching properties of EuS for constructing double spin filter magnetic tunnel junctions // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V.94. – N.18. – P. 182504.
49. Tanaka A., Kamikubo H., Kataoka M., Hasegawa Y., Kawai T. Size-controlled aggregation of cube-shaped EuS nanocrystals with magneto-optic properties in solution phase // *Langmuir*. – 2011. – V.27. – N.1. – P. 104-108.
50. Hasegawa Y., Adachi T.A., Tanaka A., Afzaal M., O'Brien P., Doi T., Hinatsu Y., Fujita K., Tanaka K., Kawai T. Remarkable magneto-optical properties of europium selenide nanoparticles with wide energy gaps // *J Am Chem Soc.* – 2008. – V.130. – N.17. – P. 5710-5715.
51. Jin X., Li Q., Li Y., Chen Z., Wei T.-H., He X., Sun W. Energy level control: toward an efficient hot electron transport // *Sci. Rep.* – 2014. – V.4. – P. 5983.
52. Gong X., Tong M., Brunetti F.G., Seo J., Sun Y., Moses D., Wudl F., Heeger A.J. Bulk heterojunction solar cells with large open-circuit voltage: electron transfer with small donor-acceptor energy offset // *Adv. Mater.* – 2011. – V.23. – N.20. – P. 2272-2277.
53. Sharma D., Jha R., Kumar S. Quantum dot sensitized solar cell: Recent advances and future perspectives in photoanode // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2016. – V.155. – P. 294-322.
54. Mallick K., Witcomb M., Strydom A. In situ formation of magnetic-luminescent, bi-functional, polymer-stabilized cerium sulfide nanoparticles // *Appl. Phys. A*. – 2012. – V.109. – N.3. – P. 607-611.

55. Peisen L., Huanyong L., Wanqi J. Preparation of lanthanum sulfide nanoparticles by thermal decomposition of lanthanum complex // *J. Rare Earths.* – 2011. – V.29. – N.4. – P. 317-320.
56. Selishchev A., Pavlishchuk V. Effect of formation conditions on the size, shape and spectral properties of EuS and Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanoparticles // *Theor. Exp. Chem.* – 2014. – V.50. – N.1. – P. 39-45.
57. Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide // *Nature.* – 1992. – V.360. – N.6403. – P. 444-446.
58. Višić B., Panchakarla L.S., Tenne R. Inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles at the crossroads between solid-state chemistry and nanotechnology // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V.139. – N.37. – P. 12865-12878.
59. Rao C.N.R. Nanotubes and Nanowires / C.N.R. Rao, A. Govindaraj. – Cambridge: Royal Soc Chemistry, 2005. – 272 p.
60. Panchakarla L.S., Popovitz-Biro R., Houben L., Dunin-Borkowski R.E., Tenne R. Lanthanide-based functional misfit-layered nanotubes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2014. – V.53. – N.27. – P. 7040-7044.
61. Panchakarla L.S., Radovsky G., Houben L., Popovitz-Biro R., Dunin-Borkowski R.E., Tenne R. Nanotubes from misfit layered compounds: a new family of materials with low dimensionality // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – V.5. – N.21. – P. 3724-3736.
62. Lafond A., Meerschaut A., Rouxel J., Tholence J.L., Sulpice A. Spin-glass-like behavior of the incommensurate composite phase LaCrS<sub>3</sub> // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V.52. – N.2. – P. 1112-1119.
63. Putri Y.E., Wan C., Wang Y., Norimatsu W., Kusunoki M., Koumoto K. Effects of alkaline earth doping on the thermoelectric properties of misfit layer sulfides // *Scripta Mater.* – 2012. – V.66. – N.11. – P. 895-898.
64. Kazuya S., Tetsuo K., Makoto I., Toshiaki E. Variety of magnetism in incommensurate misfit layer compounds (RE)<sub>x</sub>TS<sub>2</sub> (RE = Rare Earths, T = Ta, V, Ti, Cr) // *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1.* – 1993. – V.32. – N.S3. – P. 341-343.
65. Ino A., Okane T., Fujimori S.I., Fujimori A., Mizokawa T., Yasui Y., Nishikawa T., Sato M. Evolution of the electronic structure from electron-doped to hole-doped states in the two-dimensional Mott-Hubbard system La<sub>1.17-x</sub>Pb<sub>x</sub>S<sub>3.17</sub> // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V.69. – N.19. – P. 195116.

66. Isaacs T.J., Hopkins R.H., Kramer W.E. Study of NaLaS<sub>2</sub> as an infrared window material // *J. Electron. Mater.* – 1975. – V.4. – N.6. – P. 1181-1189.
67. Lee J.-S., Shevchenko E.V., Talapin D.V. Au– PbS core– shell nanocrystals: plasmonic absorption enhancement and electrical doping via intra-particle charge transfer // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V.130. – N.30. – P. 9673-9675.
68. Doert T., Fokwa B.P.T., Simon P., Lidin S., Söhnle T. LaSeTe<sub>2</sub>—temperature dependent structure investigation and electron holography on a charge-density-wave-hosting compound // *Chem. Eur. J.* – 2003. – V.9. – N.23. – P. 5865-5872.
69. Patil S.J., Patil B.H., Bulakhe R.N., Lokhande C.D. Electrochemical performance of a portable asymmetric supercapacitor device based on cinnamon-like La<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> prepared by a chemical synthesis route // *RSC Adv.* – 2014. – V.4. – N.99. – P. 56332-56341.
70. Kumbhar V., Jagadale A., Gaikwad N., Lokhande C. Modified chemical synthesis of porous α-Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films // *Mater. Res. Bull.* – 2014. – V.56. – P. 39-44.
71. Patil S., Lokhande V., Chodankar N., Lokhande C. Chemically prepared La<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanocubes thin film for supercapacitor application // *J. Colloid Interface Sci.* – 2016. – V.469. – P. 318-324.
72. Patil S., Lokhande A., Lee D.-W., Kim J., Lokhande C. Chemical synthesis and supercapacitive properties of lanthanum telluride thin film // *J. Colloid Interface Sci.* – 2017. – V.490. – P. 147-153.
73. Kumbhar V., Lokhande A., Gaikwad N., Lokhande C. Synthesis of samarium telluride thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for supercapacitor application // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2016. – V.46. – P. 29-34.
74. Patil S., Lokhande A., Lokhande C. Effect of aqueous electrolyte on pseudocapacitive behavior of chemically synthesized La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> electrode // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2016. – V.41. – P. 132-136.
75. Kumbhar V., Lokhande A., Gaikwad N., Lokhande C. Facile synthesis of Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> diffused nanoflakes and their pseudocapacitive behavior // *Ceram. Int.* – 2015. – V.41. – N.4. – P. 5758-5764.
76. Paton K.R., Varrla E., Backes C., Smith R.J., Khan U., O'Neill A., Boland C., Lotya M., Istrate O.M., King P. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids // *Nature Mater.* – 2014. – V.13. – N.6. – P. 624-630.

77. 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., Grieveson 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.
78. Cunningham G., Lotya M., Cucinotta C.S., Sanvito S., Bergin S.D., Menzel R., Shaffer M.S.P., Coleman J.N. Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds // *ACS Nano*. – 2012. – V.6. – N.4. – P. 3468-3480.
79. Smith R.J., King P.J., Lotya M., Wirtz C., Khan U., De S., O'Neill A., Duesberg G.S., Grunlan J.C., Moriarty G., Chen J., Wang J., Minett A.I., Nicolosi V., Coleman J.N. Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions // *Adv. Mater.* – 2011. – V.23. – N.34. – P. 3944-3948.
80. May P., Khan U., Hughes J.M., Coleman J.N. Role of solubility parameters in understanding the steric stabilization of exfoliated two-dimensional nanosheets by adsorbed polymers // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – V.116. – N.20. – P. 11393-11400.
81. Khan U., Porwal H., O'Neill A., Nawaz K., May P., Coleman J.N. Solvent-exfoliated graphene at extremely high concentration // *Langmuir*. – 2011. – V.27. – N.15. – P. 9077-9082.
82. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I., Holland B., Byrne M., Gun'Ko Y.K. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V.3. – N.9. – P. 563-568.
83. Liu L.-H., Zorn G., Castner D.G., Solanki R., Lerner M.M., Yan M. A simple and scalable route to wafer-size patterned graphene // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V.20. – N.24. – P. 5041-5046.
84. Wang Z.F., Tang Z.J., Xue Q., Huang Y., Zhu M.S., Pei Z.X., Li H.F., Jiang H.B., Fu C.X., Zhi C.Y. Fabrication of boron nitride nanosheets by exfoliation // *Chem. Rec.* – 2016. – V.16. – N.3. – P. 1204-1215.

85. Nguyen T.P., Sohn W., Oh J.H., Jang H.W., Kim S.Y. Size-dependent properties of two-dimensional MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V.120. – N.18. – P. 10078-10085.
86. Alsaif M.M., Balendhran S., Field M.R., Latham K., Wlodarski W., Ou J.Z., Kalantar-zadeh K. Two dimensional  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanoflakes obtained using solvent-assisted grinding and sonication method: application for H<sub>2</sub> gas sensing // *Sens. Actuators, B.* – 2014. – V.192. – P. 196-204.
87. Hanlon D., Backes C., Higgins T.M., Hughes M., O'Neill A., King P., McEvoy N., Duesberg G.S., Mendoza Sanchez B., Pettersson H. Production of molybdenum trioxide nanosheets by liquid exfoliation and their application in high-performance supercapacitors // *Chem. Mater.* – 2014. – V.26. – N.4. – P. 1751-1763.
88. Harvey A., Backes C., Gholamvand Z., Hanlon D., McAteer D., Nerl H.C., McGuire E., Seral-Ascaso A.s., Ramasse Q.M., McEvoy N. Preparation of gallium sulfide nanosheets by liquid exfoliation and their application as hydrogen evolution catalysts // *Chem. Mater.* – 2015. – V.27. – N.9. – P. 3483-3493.
89. Harvey A., He X.Y., Godwin I.J., Backes C., McAteer D., Berner N.C., McEvoy N., Ferguson A., Shmeliov A., Lyons M.E.G., Nicolosi V., Duesberg G.S., Donegan J.F., Coleman J.N. Production of Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets by liquid phase exfoliation: from optical properties to electrochemical applications // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – V.4. – N.28. – P. 11046-11059.
90. Mao N., Zhou C.H., Tong D.S., Yu W.H., Lin C.C. Exfoliation of layered double hydroxide solids into functional nanosheets // *Appl. Clay Sci.* – 2017. – V.144. – P. 60-78.
91. Arguilla M.Q., Katoch J., Krymowski K., Cultrara N.D., Xu J.S., Xi X.X., Hanks A., Jiang S., Ross R.D., Koch R.J., Ulstrup S., Bostwick A., Jozwiak C., McComb D.W., Rotenberg E., Shan J., Windl W., Kawakami R.K., Goldberger J.E. NaSn<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: an exfoliatable layered van der Waals Zintl phase // *ACS Nano.* – 2016. – V.10. – N.10. – P. 9500-9508.
92. Backes C., Higgins T.M., Kelly A., Boland C., Harvey A., Hanlon D., Coleman J.N. Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation // *Chem. Mater.* – 2016. – V.29. – N.1. – P. 243-255.

93. Backes C., Szydłowska B.M., Harvey A., Yuan S., Vega-Mayoral V., Davies B.R., Zhao P.-l., Hanlon D., Santos E.J., Katsnelson M.I. Production of highly monolayer enriched dispersions of liquid-exfoliated nanosheets by liquid cascade centrifugation // ACS Nano. – 2016. – V.10. – N.1. – P. 1589-1601.
94. Zhang W., Zou X., Li H., Hou J., Zhao J., Lan J., Feng B., Liu S. Size fractionation of graphene oxide sheets by the polar solvent-selective natural deposition method // RSC Adv. – 2015. – V.5. – N.1. – P. 146-152.
95. Varrla E., Paton K.R., Backes C., Harvey A., Smith R.J., McCauley J., Coleman J.N. Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender // Nanoscale. – 2014. – V.6. – N.20. – P. 11810-11819.
96. Воюцкий С. Курс коллоидной химии. / С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
97. Coleman J.N. Liquid-phase exfoliation of nanotubes and graphene // Adv. Funct. Mater. – 2009. – V.19. – N.23. – P. 3680-3695.
98. Smith R.J., Lotya M., Coleman J.N. The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants // New J. Phys. – 2010. – V.12. – N.12. – P. 125008.
99. 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.
100. Harvey A., Boland J.B., Godwin I., Kelly A.G., Szydłowska B.M., Murtaza G., Thomas A., Lewis D.J., O'Brien P., Coleman J.N. Exploring the versatility of liquid phase exfoliation: producing 2D nanosheets from talcum powder, cat litter and beach sand // 2D Mater. – 2017. – V.4. – N.2. – P. 025054.
101. Zhang J., Xie X.L., Li C.J., Wang H., Wang L.J. Application of atomic force microscopy characterization technology in MgAl-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDH Exfoliation Behavior // Adv. Mater. Res. – 2015. – V.1094. – P. 122-126.
102. Liu C., Peng H., Cao L., Duan X., Zhang Y., Xiao P. Liquid-phase exfoliation of NH<sub>4</sub>Co<sub>0.4</sub>Ni<sub>0.6</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O for energy storage device // J. Alloys Compd. – 2017. – V.701. – P. 67-74.
103. Рустамов П.Г. Тройные халькогениды редкоземельных элементов. / П.Г. Рустамов, О.М. Алиев, Т.Х. Курбанов. – Баку: ЭЛМ, 1981. – 228 с.

104. Ярембаш Е.И. Халькогениды редкоземельных металлов. / Е.И. Ярембаш, А.А. Елисеев. – М.: Наука, 1975. – 258 с.
105. Sheldrick W.S. Polychalcogenide anions: structural diversity and ligand versatility // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2012. – V.638. – N.15. – P. 2401-2424.
106. Miyazaki Y., Ogawa H., Nakajo T., Kikuchii Y., Hayashi K. Crystal structure and thermoelectric properties of misfit-layered sulfides  $[\text{Ln}_2\text{S}_2]_p\text{NbS}_2$  (Ln = Lanthanides) // *J. Electron. Mater.* – 2013. – V.42. – N.7. – P. 1335-1339.
107. Cotter J.P., Fitzmaurice J.C., Parkin I.P. New routes to alkali-metal–rare-earth-metal sulfides // *J. Mater. Chem.* – 1994. – V.4. – N.10. – P. 1603-1609.
108. Gschneidner K.A. Preparation and processing of rare earth chalcogenides // *J. Mater. Eng. Perform.* – 1998. – V.7. – N.5. – P. 656-660.
109. Sutorik A.C., Albritton-Thomas J., Hogan T., Kannewurf C.R., Kanatzidis M.G. New quaternary compounds resulting from the reaction of copper and f-block metals in molten polychalcogenide salts at intermediate temperatures. Valence fluctuations in the layered  $\text{CsCuCeS}_3$  // *Chem. Mater.* – 1996. – V.8. – N.3. – P. 751-761.
110. Folchnandt M., Schleid T.  $\text{CsYb}_3\text{Se}_4$ : Ein gemischtvalenters Ytterbium (II, III)-Selenid mit Caesium // *Z. Kristallogr.* – 1998. – V.15. – N.SI. – P. 57-57.
111. Aitken J.A., Cowen J.A., Kanatzidis M.G. Metamagnetic transition in  $\text{EuSe}_2$ : A new, metastable binary rare-earth polychalcogenide // *Chem. Mater.* – 1998. – V.10. – N.12. – P. 3928-3935.
112. Подберезская Н.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В., Васильева И.Г., Борисов С.В. Кристаллохимические аспекты общности структур полихалькогенидов редкоземельных элементов  $\text{LnX}_{2-x}$  ( $x = 0-0,25$ ) // *Журн. структ. химии.* – 1996. – Т.37. – №.6. – С. 1137-1166.
113. Böttcher P., Doert T., Arnold H., Tamazyán R. Contribution to the crystal chemistry of rare earth chalcogenides. I. The compounds with layer structures  $\text{LnX}_2$  // *Z. Kristallogr.* – 2000. – V.215. – N.4. – P. 246-253.
114. DiMasi E., Foran B., Aronson M., Lee S. Quasi-two-dimensional metallic character of  $\text{Sm}_2\text{Te}_5$  and  $\text{SmTe}_3$  // *Chem. Mater.* – 1994. – V.6. – N.10. – P. 1867-1874.
115. Malliakas C., Billinge S.J., Kim H.J., Kanatzidis M.G. Square nets of tellurium: rare-earth dependent variation in the charge-density wave of  $\text{RETe}_3$  (RE = rare-earth element) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V.127. – N.18. – P. 6510-6511.

116. Bartsch C., Doert T. Ternary lanthanum sulfide selenides  $\alpha\text{-LaS}_{2-x}\text{Se}_x$  ( $0 < x < 2$ ) with mixed dichalcogenide anions  $\text{X}_2^{(2-)}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) // *J. Solid State Chem.* – 2012. – V.185. – P. 101-106.
117. Wang P.P., Long Y.J., Zhao L.X., Chen D., Xue M.Q., Chen G.F. Anisotropic transport and magnetic properties of charge-density-wave materials  $\text{RSeTe}_2$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) // *Chin. Phys. Lett.* – 2015. – V.32. – N.8. – P. 087101.
118. Bronger W. The layered structures of ternary chalcogenides with alkali and transition metals / F. Lévy. – Berlin: Springer, 1976. – 125 p.
119. Klaus S., Christian N., Stephan A. Die Kristallstrukturen von  $\text{KNdTe}_4$ ,  $\text{RbPrTe}_4$  und  $\text{RbNdTe}_4$  — Untersuchungen zur thermischen Stabilität von  $\text{KNdTe}_4$  sowie Bemerkungen zu einigen anderen Vertretern der Zusammensetzung  $\text{ALnTe}_4$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  und  $\text{Ln} = \text{Seltenerd-Metall}$ ) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2003. – V.629. – N.2. – P. 321-326.
120. Klaus S. Die Kristallstruktur von  $\text{KPr}_3\text{Te}_8$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2003. – V.629. – N.3. – P. 403-409.
121. Rouxel J., Meerschaut A., Wiegers G. Chalcogenide misfit layer compounds // *J. Alloys Compd.* – 1995. – V.229. – N.1. – P. 144-157.
122. Mitchell K., Ibers J.A. Rare-earth transition-metal chalcogenides // *Chem. Rev.* – 2002. – V.102. – N.6. – P. 1929-1952.
123. Sutorik A.C., Albritton-Thomas J., Kannewurf C.R., Kanatzidis M.G. The First Examples of Alkali Metal/Cu/Ce/Chalcogenides: The Layered Heterometallic Compounds  $\text{KCuCe}_2\text{S}_6$  and  $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{CeS}_4$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – V.116. – N.17. – P. 7706-7713.
124. Bensch W., Dürichen P. Preparation and crystal structure of the new quaternary europium polysulfide  $\text{KCuEu}_2\text{S}_6$  // *Eur.J. Inorg. Chem.* – 1996. – V.129. – N.12. – P. 1489-1492.
125. Mitchell K., Huang F.Q., Caspi E.N., McFarland A.D., Haynes C.L., Somers R.C., Jorgensen J.D., Van Duyne R.P., Ibers J.A. Syntheses, structure, and selected physical properties of  $\text{CsLnMnSe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Y}$ ) and  $\text{AYbZnQ}_3$  ( $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) // *Inorg. Chem.* – 2004. – V.43. – N.3. – P. 1082-1089.
126. Chan G.H., Sherry L.J., Van Duyne R.P., Ibers J.A. Syntheses, crystal structures, and optical and magnetic properties of some  $\text{CsLnCoQ}_3$  compounds ( $\text{Ln} = \text{Tm}$  and  $\text{Yb}$ ,  $\text{Q} =$

- S; Ln = Ho and Yb, Q = Se) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2007. – V.633. – N.9. – P. 1343-1348.
127. Mitchell K., Huang F.Q., McFarland A.D., Haynes C.L., Somers R.C., Van Duyne R.P., Ibers J.A. The CsLnMSe<sub>3</sub> Semiconductors (Ln = Rare-Earth Element, Y; M = Zn, Cd, Hg) // *Inorg. Chem.* – 2003. – V.42. – N.13. – P. 4109-4116.
128. Yao J., Deng B., Sherry L.J., McFarland A.D., Ellis D.E., Van Duyne R.P., Ibers J.A. Syntheses, Structure, Some Band Gaps, and Electronic Structures of CsLnZnTe<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y) // *Inorg. Chem.* – 2004. – V.43. – N.24. – P. 7735-7740.
129. Patschke R., Kanatzidis M.G. Polytelluride compounds containing distorted nets of tellurium // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – V.4. – N.14. – P. 3266-3281.
130. Amitava C., A. P.L., Ingo H., Thomas S., K. D.P. Synthesis, structures, and properties of layered quaternary chalcogenides of the general formula ALnEQ<sub>4</sub> (A = K, Rb; Ln = Ce, Pr, Eu; E = Si, Ge; Q = S, Se) // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2006. – V.632. – N.15. – P. 2395-2401.
131. Ohta M., Hirai S., Kato H., Sokolov V.V., Bakovets V.V. Thermal decomposition of NH<sub>4</sub>SCN for preparation of Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln = La and Gd) by sulfurization // *Mater. Trans.* – 2009. – V.50. – N.7. – P. 1885-1889.
132. Сотников А.В., Баковец В.В., Соколов В.В., Филатова И.Ю. Сульфидирование оксида лантана парами роданида аммония // *Неорг. Матер.* – 2014. – Т.50. – №.10. – С. 1108-1113.
133. Inorganic Crystal Structure Database. Version 2.1.0. [Электронный ресурс]: база данных / FIZ Karlsruhe, Germany The National Institute of Standards and Technology, U.S.A. , – Режим доступа: [http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd\\_home.html](http://www2.fiz-karlsruhe.de/icsd_home.html).
134. Гордон А. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики. / А. Гордон, Р. Форд, К.С.И. :Пер. англ. Розенберг Е. Л. – М. : Мир, 1976. – 541 с.
135. Bruker AXS Inc. SHELXTL, version 6.12. (2000).
136. Икорский В.Н. Магнетохимия. / В.Н. Икорский, А.С. Богомяков. – Новосибирск: МТЦ СО РАН, 2013. – 74 с.
137. Келлерман Д.Г. Магнетохимия. / Д.Г. Келлерман. – Екатеринбург: УрГУ, 2008. – 157 с.

138. Селвуд П. Магнетохимия. / П. Селвуд, А.Б. :Пер. с англ. Нейдинг. – М: Иностранная литература, 1958. – 457 с.
139. Клемм В. Магнетохимия / В. Клемм, М.Ф. :Пер. с нем. Мамотенко, Н.С. под ред. Акулова. – М: Госхимиздат, 1939. – 234 p.
140. Bohren C.F. Absorption and scattering of light by small particles / C.F. Bohren, D.R. Huffman. – New York: Wiley-Interscience, 1998. – 530 p.
141. Mazer N.A., Carey M.C., Kwasnick R.F., Benedek G.B. Quasielastic light scattering studies of aqueous biliary lipid systems. Size, shape, and thermodynamics of bile salt micelles // *Biochemistry*. – 1979. – V.18. – N.14. – P. 3064-3075.
142. Brauer G. Handbuch der Preparatiuen Anorganischen Chemie / F. Enke. – Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1954. – 2113 p.
143. Fabry J., Havlak L., Dusek M., Vanek P., Drahoukoupil J., Jurek K. Structure determination of KLaS<sub>2</sub>, KPrS<sub>2</sub>, KEuS<sub>2</sub>, KGdS<sub>2</sub>, KLuS<sub>2</sub>, KYS<sub>2</sub>, RbYS<sub>2</sub>, NaLaS<sub>2</sub> and crystal-chemical analysis of the group 1 and thallium(I) rare-earth sulfide series // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 2014. – V.70. – P. 360-371.
144. Jary V., Havlak L., Barta J., Mihokova E., Buryi M., Nikl M. ALnS<sub>2</sub>:RE (A = K, Rb; Ln = La, Gd, Lu, Y): New optical materials family // *J. Lumines.* – 2016. – V.170. – P. 718-735.
145. DiMasi E., Aronson M.C., Mansfield J.F., Foran B., Lee S. Chemical pressure and charge-density waves in rare-earth tritellurides // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V.52. – N.20. – P. 14516-14525.
146. Er-Te Binary Phase Diagram 0-100 at.% Te. [Электронный ресурс]: Электронные данные / Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan, – Режим доступа: [http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0900991](http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0900991).
147. Norling B.K., Steinfink H. The Crystal Structure of Neodymium Tritelluride // *Inorg. Chem.* – 1966. – V.5. – N.9. – P. 1488-1491.
148. Ru N., Condron C.L., Margulis G.Y., Shin K.Y., Laverock J., Dugdale S.B., Toney M.F., Fisher I.R. Effect of chemical pressure on the charge density wave transition in rare-earth tritellurides RTe<sub>3</sub> // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V.77. – N.3. – P. 035114.
149. Ru N., Fisher I.R. Thermodynamic and transport properties of YTe<sub>3</sub>, LaTe<sub>3</sub>, and CeTe<sub>3</sub> // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V.73. – N.3. – P. 033101.

150. Кузьмичева Г.М. Кристаллохимия халькогенидов редкоземельных элементов. / Г.М. Кузьмичева. – М: МИХТ, 2003. – 48 с.
151. Муравьёва В.К., Помелова Т.А., Тарасенко М., Куратьева Н.В., Наумов Н.Г. Кристаллическая структура  $\text{LnTe}_3$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$  // Журн. структур. хим. – 2017. – Т.58. – №.8. – С. 1726 – 1730.
152. Pomelova T.A., Muraveva V.K., Podlipskaya T.Y., Khandarkhaeva S.E., Nebogatikova N.A., Yushina I.V., Gatapova E.Y., Cordier S., Naumov N.G. Access to lanthanoid telluride nanoparticles: Liquid exfoliation of  $\text{LnTe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ) // Mater. Sci. Eng., B. – 2018. – V.228. – P. 261-266.
153. 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.
154. Kaelble D. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids // The Journal of Adhesion. – 1970. – V.2. – N.2. – P. 66-81.
155. Tryznowski M., Izdebska-Podsiadły J., Żółek-Tryznowska Z. Wettability and surface free energy of NIPU coatings based on bis (2, 3-dihydroxypropyl) ether dicarbonate // Progress in Organic Coatings. – 2017. – V.109. – P. 55-60.
156. Сумм Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. – М.: Химия, 1976. – 232 р.
157. Ogilvie S.P., Large M.J., Fratta G., Meloni M., Canton-Vitoria R., Tagmatarchis N., Massuyeau F., Ewels C.P., King A.A., Dalton A.B. Considerations for spectroscopy of liquid-exfoliated 2D materials: emerging photoluminescence of N-methyl-2-pyrrolidone // Sci Rep. – 2017. – V.7. – N.1. – P. 16706.
158. Derjaguin, B. V. The The Derjaguin—Landau—Verwey—Overbeek (DLVO) Theory of Stability of Lyophobic Colloids/ B.V. Derjaguin, N.V. Churaev, V.M. Muller // Surface Forces. – Boston, MA, 1987, p. 293-310.
159. Bergstrom L. Hamaker constants of inorganic materials // Adv. Colloid Interface Sci. – 1997. – V.70. – P. 125-169.
160. 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.

161. Ou X., Liang X., Zheng F., Pan Q., Zhou J., Xiong X., Yang C., Hu R., Liu M. Exfoliated  $V_5S_8$ /graphite nanosheet with excellent electrochemical performance for enhanced lithium storage // *Chem. Eng. J.* – 2017. – V.320. – P. 485-493.
162. Ballestracci R. Etude cristallographique de nouveaux sulfures de terres rares et de metaux alcalins,  $M = K, Li$  // *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* – 1965. – V.88. – P. 207-210.
163. Pomelova T.A., Khandarkhaeva S.E., Podlipskaya T.Y., Naumov N.G. Top-down synthesis and characterization of exfoliated layered  $KLnS_2$  ( $Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu$ ) nanosheets, their colloidal dispersions and films // *Colloids Surf., A.* – 2016. – V.504. – N.504. – P. 298-304.
164. Wu Q., Sjastad A.O., Vistad O.B., Knudsen K.D., Roots J., Pedersen J.S., Norby P. Characterization of exfoliated layered double hydroxide (LDH,  $Mg/Al = 3$ ) nanosheets at high concentrations in formamide // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V.17. – N.10. – P. 965-971.
165. Abellan G., Marti-Gastaldo C., Ribera A., Coronado E. Hybrid materials based on magnetic layered double hydroxides: a molecular perspective // *Accounts Chem. Res.* – 2015. – V.48. – N.6. – P. 1601-1611.
166. Bruesch P., Schueler C. Raman and infrared spectra of crystals with  $\alpha$ - $NaFeO_2$  structure // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1971. – V.32. – N.5. – P. 1025-1038.
167. Huang F.Q., Ibers J.A. Syntheses and structures of the quaternary copper tellurides  $K_3Ln_4Cu_5Te_{10}$  ( $Ln = Sm, Gd, Er$ ),  $Rb_3Ln_4Cu_5Te_{10}$  ( $Ln = Nd, Gd$ ), and  $Cs_3Gd_4Cu_5Te_{10}$  // *J. Solid State Chem.* – 2001. – V.160. – N.2. – P. 409-414.
168. Klawitter Y., Näther C., Jeß I., Bensch W., Kanatzidis M.G. The superstructure of  $KCuCe_2Se_6$  due to ordering of copper cations // *Solid State Sci.* – 1999. – V.1. – N.6. – P. 421-431.
169. Kolesov B.A., Vasilyeva I.G. Raman-spectra of the rare-earth disulfides // *Mater. Res. Bull.* – 1992. – V.27. – N.6. – P. 775-781.
170. 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.

171. Havlák L., Jarý V., Nikl M., Boháček P., Bárta J. Preparation, luminescence and structural properties of RE-doped RbLaS<sub>2</sub> compounds // Acta Mater. – 2011. – V.59. – N.16. – P. 6219-6227.
172. Reddy K.R., Annapurna K., Buddhudu S. Fluorescence spectra of Eu<sup>3+</sup>:Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (Ln = Y, La, Gd) powder phosphors // Mater. Res. Bull. – 1996. – V.31. – N.11. – P. 1355-1359.
173. Jarý V., Havlák L., Bárta J., Mihóková E., Nikl M. Optical properties of Eu<sup>2+</sup>-doped KLuS<sub>2</sub> phosphor // Chem. Phys. Lett. – 2013. – V.574. – P. 61-65.