

УДК 548.75 / (546.221.1 + 546.65)

**В.Ф.Зинченко, В.Э.Чигринов, И.Р.Магунов**

## **ОБЛАСТЬ ОПТИЧЕСКОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ СЕСКВИСУЛЬФИДОВ РЗЭ В ДАЛЬНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ СПЕКТРА**

Методом ИК-спектроскопии пропускания установлены низкочастотные (длинноволновые) границы областей оптической прозрачности сесквисульфидов РЗЭ (Y, La—Lu), составляющие 420—330 см<sup>-1</sup>. Наблюдается корреляция в изменении указанной величины и ширины запрещенной зоны. Влияние структуры соединений сказывается в изменении (увеличении) числа пиков (от 2–4 до 6–7) в полосах поглощения при снижении сингонии от кубической к моноклинной.

**ВВЕДЕНИЕ.** Сульфиды РЗЭ (скандия, иттрия, лантана и лантанидов) состава Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> обладают разнообразной окраской [1], благодаря чему в последнее время некоторые из них широко применяются для изготовления влагостойких пигментов специального назначения [2–4]. Кроме того, они рассматриваются в качестве исходных материалов для создания стекол, прозрачных в ИК-диапазоне [5, 6]. В то время как структурные характеристики сульфидов РЗЭ изучены весьма детально [1], этого нельзя сказать об их оптических характеристиках. Имеются данные о влиянии структуры на оптические свойства, в частности, окраску соединений [1] и, соответственно, ширину запрещенной зоны [7].

В связи с тем, что область собственных (решеточных) колебаний сульфидов РЗЭ лежит за пределами возможностей стандартных ИК-спектрофотометров, то есть в области волновых чисел менее 400 см<sup>-1</sup> (или длин волн более 25 мкм), систематические данные об ИК-спектрах поглощения указанных соединений в литературе практически отсутствуют. Так, в монографии [8] приведены данные о колебательных спектрах ограниченного числа сульфидов лантанидов. Недавно авторами [9] также описаны ИК-спектры пропускания La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, что является одним из немногих исключений в этом плане.

Представляет интерес установить, каков общий характер изменения в зависимости от порядкового номера ИК-спектров Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в области собственных (решеточных) колебаний связей Ln–S.

В настоящей работе приведены полученные нами данные об ИК-спектрах пропускания сульфидов РЗЭ, включая структуру полос валентных

колебаний Ln–S для значительного числа сульфидов состава Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln — Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu) в дальнем ИК-диапазоне вплоть до 200 см<sup>-1</sup>.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Использованы сесквисульфиды РЗЭ, ранее синтезированные из элементарных металлов и серы высокой степени чистоты в эвакуированных двухзонных реакторах в специально подобранном для каждого из соединений термическом режиме и идентифицированные методом РФА и спектроскопии диффузного отражения [10].

ИК-спектры исследуемых образцов, запрессованных в матрицу CsI высокой чистоты, предварительно прогретого при 180 °С, в соотношении 1:20, снимали в режиме пропускания на Фурье-спектрофотометре Frontier Perkin–Elmer в диапазоне волновых чисел ( $\tilde{\nu}$ ) 4000—200 см<sup>-1</sup>.

Сесквисульфиды РЗЭ кристаллизуются в структурах различной категории — от высшей (кубическая сингония) до низшей (моноклинная сингония) (таблица). Разнообразная окраска — от желтой различных оттенков для Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> до коричнево-красной (также с различными оттенками) для Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и черной либо темно-серой для Eu<sub>2</sub>S<sub>3-x</sub>, Lu<sub>2</sub>S<sub>3</sub> проявляется даже для одного и того же соединения при изменении его структуры [1, 7]. В свою очередь, цвет соединений связан со значениями оптической ширины их запрещенной зоны ( $E_g$ ), которая колеблется от 2.8—2.9 эВ для „желтых” сесквисульфидов до 2.1—2.5 эВ для „красно-коричневых” и 1.7 эВ для „черного” Eu<sub>2</sub>S<sub>3-x</sub>. Интересно, что наиболее светлой окраской и, соответственно, наибольшими значениями  $E_g$  обладают сульфиды РЗЭ с относитель-

### Оптические характеристики сульфидов РЗЭ

$M_2S_3$ , структура	Цвет	$E_g$ , эВ	$r_i$ , ( $M^{3+}$ ) Å (N=6)	Положение пиков поглощения, $cm^{-1}$								
				$\tilde{\nu}_{(max)}$	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_4$	$\tilde{\nu}_5$	$\tilde{\nu}_6$	$\tilde{\nu}_7$	
$Y_2S_3$ , монокл.	Св.-ж.	2.88 [10]	1.04 [12]	416.7	356.5	337.0	270.8	251.6	229.7	206.9		
$La_2S_3$ , куб.	Ж.	2.85 [1]; 2.82 [10]	1.17 [12]	386.0	319.1	298.7	262.9	237.3				
$Ce_2S_3$ , куб.	Т.-руб.	2.06 [1]	1.15 [12]	335.4	302.9	251.2*	232.7					
$Nd_2S_3$ , куб.	Руб.	2.19 [1]; 2.07 [10]	1.12 [12]	340.4	308.0	278.3*	252.7	234.0	221.9			
$Sm_2S_3$ , куб.	Св.-кор.	2.48 [1]; 2.48 [10]	1.10 [12]	362.5	299.3*	227.1						
$Eu_2S_{3-x}$ , куб.	Ч.	1.72 [10]	1.09 [12] ( $Eu^{3+}$ ) 1.31 [12] ( $Eu^{2+}$ )	333.3	315.8	280.7	206.3					
$Gd_2S_3$ , ромб.	Кор.-кр.	2.07 [10]	1.08 [12]	348.4	314.9	281.3*	264.7	244.3	230.8			
$Tb_2S_3$ , куб.	Т.-кор.		1.06 [12]	365.6	311.4		265.8	245.1	230.5			
$Dy_2S_3$ , ромб.	Кр.-кор.	2.10 [10]	1.05 [12]	361.4	312.3	287.3*	266.7	242.1	231.6			
$Tm_2S_3$ , монокл.	Св.-ж.	2.82 [10]	1.02 [12]	371.9	352.3	329.3	311.5	294.9	263.4	245.9	225.8	
$Yb_2S_3$ , ромб.	Ж.		1.01 [12]	386.6	321.2	299.3*	289.0	255.2	242.1	215.0		
$Lu_2S_3$ , куб.	Т.-с.		1.00 [12]	378.9	315.8*	290.2	262.2					
$Sb_2S_3$ , ромб.	Ч.	1.64 [1]; 1.61 [10]	0.90 [12]	356.6	337.1		278.2		241.9			

Примечания. \* — Перегиб (плечо); св.-ж. — светло-желтый; ж. — желтый; т.-руб. — темно-рубиновый; св.-кор. — светло-коричневый; ч. — черный; кор.-кр. — коричнево-красный; т.-кор. — темно-коричневый; кр.-кор. — красно-коричневый; т.-с. — темно-серый.

льно стабильным валентным состоянием Ln(III), в то время как наиболее низкое значение  $E_g$  проявляется для „черного”  $Eu_2S_{3-x}$  — смешанно-валентного соединения Eu(II,III).

ИК-спектры пропускания большинства из исследованных сульфидов РЗЭ представлены на рис. 1. Как следует из представленных на рис. 1 и в таблице спектральных характеристик, наибольшее число (6–7) пиков проявляется в полосах поглощения  $Ln_2S_3$ , кристаллизующихся в структурах с низкой симметрией ( $Y_2S_3$ ,  $Tm_2S_3$ ,  $Yb_2S_3$ ). В то же время для сульфидов РЗЭ с кубической структурой число пиков в полосе поглощения незначительно (в этом плане выделяются  $Sm_2S_3$  и  $Eu_2S_{3-x}$  с двумя пиками). Характерным является также повышение интенсивности полос поглощения в ряду La—Lu, что, вероятно, обусловлено увеличением силы осцилляторов связей Ln—S.

Интересен также вопрос о положении низкочастотной (длинноволновой) границы области оптической прозрачности  $\tilde{\nu}_{II}$  ( $\lambda_{II}$ ) сульфидов РЗЭ. За ее величину можно принять значение волнового числа ( $\tilde{\nu}_{max}$ ), при котором зависи-

мость пропускания ( $T$ ) от  $\tilde{\nu}$ , то есть функция  $T=f(\tilde{\nu})$  достигает максимального значения. В ряде случаев ( $Y_2S_3$ ,  $Tm_2S_3$ ) необходимо учитывать наличие оксидной (окисульфидной) примеси в основной фазе  $Ln_2S_3$ , а для  $La_2S_3$  — своеобразной модуляции спектральной кривой в области, примыкающей к полосе поглощения (рис. 1, кривая 1). Как следует из данных таблицы, наибольшими значениями  $\tilde{\nu}_{max}$  обладают „желтые” сульфиды, особенно  $Y_2S_3$  с наиболее высоким значением  $\tilde{\nu}_{max}$  ( $417\text{ см}^{-1}$ ). В то же время „красно-коричневые” сульфиды характеризуются промежуточными значениями  $\tilde{\nu}_{max}$  ( $335\text{—}365\text{ см}^{-1}$ ), а наиболее продвинутой в дальний ИК-диапазон спектра ( $\tilde{\nu}_{max}=330\text{ см}^{-1}$ ) областью прозрачности обладает „черный”  $Eu_2S_{3-x}$ . Эти особенности обусловлены как структурно-энергетическими (энергия, длина) параметрами связей Ln—S, так и значениями приведенных масс осцилляторов.

Действительно, как показано нами ранее [11], можно записать выражение для низкочастотной (длинноволновой) границы области прозрачности:

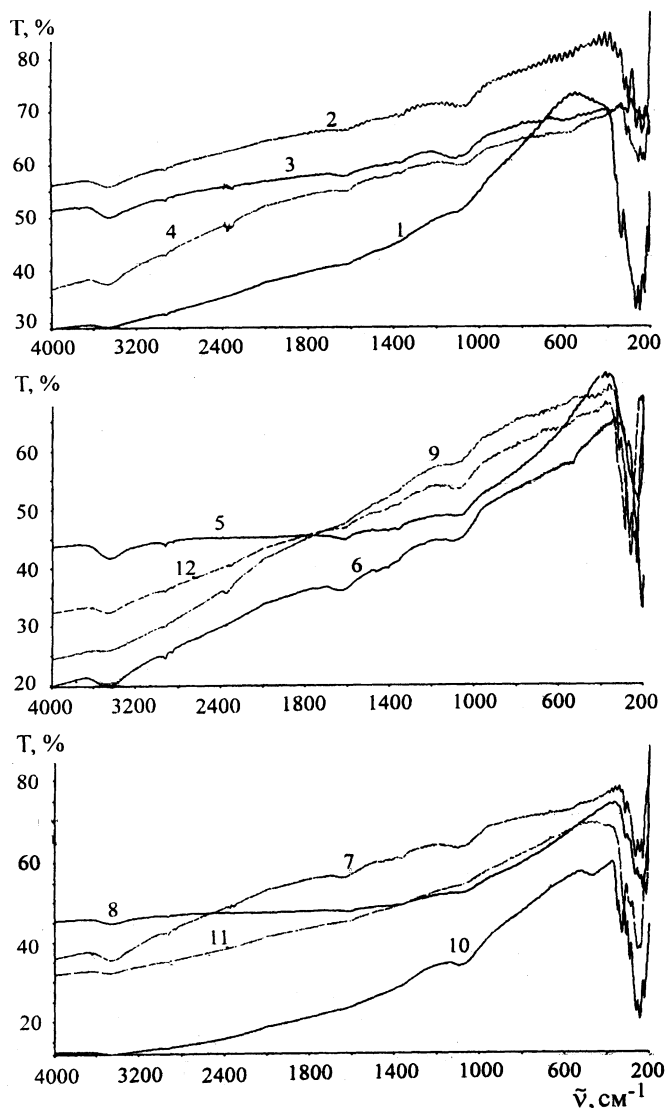


Рис. 1. ИК-спектры пропускания сесквисульфидов РЗЭ: 1 –  $Y_2S_3$ ; 2 –  $La_2S_3$ ; 3 –  $Ce_2S_3$ ; 4 –  $Nd_2S_3$ ; 5 –  $Sm_2S_3$ ; 6 –  $Eu_2S_{3-x}$ ; 7 –  $Gd_2S_3$ ; 8 –  $Tb_2S_3$ ; 9 –  $Dy_2S_3$ ; 10 –  $Tm_2S_3$ ; 11 –  $Yb_2S_3$ ; 12 –  $Lu_2S_3$ .

$$\tilde{\nu}_{\max} \sim \tilde{\nu}_1 \approx b/l_{M-S}^0 \sqrt{E_{M-S}/\mu_{M-S}^*},$$

где  $\tilde{\nu}_1$  — волновое число, соответствующее колебаниям наиболее жесткой и короткой из связей  $M-S$ ;  $b$  — некоторая постоянная;  $l_{M-S}^0$  — длина связи;  $E_{M-S}$  — энергия (прочность) связи;  $\mu_{M-S}^*$  — приведенная масса связи, определяемая соотношением:

$$\mu_{M-S}^* = \frac{\mu_M \cdot \mu_S}{\mu_M + \mu_S}, \quad (2)$$

Рис. 2. Корреляция длинноволновой границы области прозрачности (1) и оптической ширины запрещенной зоны (2) сесквисульфидов РЗЭ.

где  $\mu_M, \mu_S$  — молекулярные массы атомов  $M, S$ .

Как следует из рис. 2, для сульфидов РЗЭ наблюдается вполне закономерная корреляция между значениями ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) и длинноволновой границы ( $\tilde{\nu}_{\max}$ ) области прозрачности в дальнем ИК-диапазоне спектра. Это явление, вероятно, свойственно и соединениям других классов и типов. Так, для сравнения в таблице также приведены данные для сесквисульфида  $p$ -металла, а именно,  $Sb_2S_3$ . Как и для сульфидов лантанидов, для указанного соединения наблюдается описанная выше корреляция величин  $E_g$  и  $\tilde{\nu}_{\max}$ . Этот факт обусловлен наличием глубокой взаимосвязи между высокочастотной (коротковолновой) и низкочастотной (длинноволновой) границами области прозрачности вещества. Так, первая из них, как и  $E_g$ , определяется энергетической прочностью связи  $M-S$  (точнее,  $-M=S$ ). Из всех сульфидов состава  $M_2S_3$  наименьшей прочностью обладает  $Sb_2S_3$ , что, казалось бы, должно приводить к наименьшим значениям  $\tilde{\nu}_{\max}$  среди всех соединений этого класса. Однако связь  $Sb-S$ , судя по значению ионного радиуса  $Sb^{3+}$  (таблица), является наиболее короткой, а ее приведенная масса — наименьшей. Это приводит к тому, что  $Sb_2S_3$  обладает промежуточными значениями низкочастотной (длинноволновой) границы области прозрачности. В то же время  $Y_2S_3$ , обладающий одним из наиболее высоких значений энергии связи  $M-S$  и, соответственно, наименьших ее длин, а также наи-

меньшим значением приведенной массы, характеризуется наибольшим значением  $\tilde{\nu}_{\max}$ . В свою очередь,  $\text{Eu}_2\text{S}_{3-x}$ , вероятно, из-за наличия в нем ионов  $\text{Eu}^{2+}$  большого радиуса, а также относительно невысокой энергии связи имеет наиболее низкие значения указанного параметра.

**ВЫВОДЫ.** Установлены закономерности в положении низкочастотных (длинноволновых) границ областей пропускания сульфидов РЗЭ состава  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} - \text{Y, La—Lu}$ ), а также  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Они лежат в пределах  $420—330 \text{ см}^{-1}$ , сдвигаясь в низкочастотный диапазон с увеличением ионных радиусов металлов и их атомных масс. Положение низкочастотной границы области прозрачности при катионной замене Ln на более тяжелый аналог коррелирует с изменением цвета и ширины запрещенной зоны соединений. Расщепленность полос поглощения в дальнем ИК-диапазоне спектра ( $400—200 \text{ см}^{-1}$ ) зависит от кристаллической структуры, изменяясь от 2—4 для  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  кубической сингонии до 6—7 для моноклинной сингонии. Предложено общее соотношение, позволяющее качественно оценить положение низкочастотной границы области прозрачности из структурно-энергетических параметров связей металл–сера.

**РЕЗЮМЕ.** Методом ІЧ-спектроскопії пропускання встановлено низькочастотні (довгохвильові) межі областей оптичної прозорості сесквісульфідів РЗЕ (Y, La—Lu), що становлять  $420—330 \text{ см}^{-1}$ . Спостерігається кореляція в зміні зазначеної величини та ширини забороненої зони. Вплив структури сполук позначається в зміні (збільшенні) числа піків (від 2—4 до 6—7) у смугах поглинання при зниженні сингонії від кубічної до моноклінної.

Фізико-хімічний інститут ім. А.В.Богатського НАН України, Одеса

**SUMMARY.** By the method of IR transmittance spectroscopy low-frequency (long-wave) borders of domains of an optical transparency of RE sesquisulfides (Y, La—Lu), are established at  $420—330 \text{ cm}^{-1}$ . Correlation in change of the specified values and width of the forbidden zone is observed. Influence of structure of compounds reveals as in change (increase) in number of peaks (from 2—4 up to 6—7) in bands of absorption at lowering of syngony from cubic to monoclinic one.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. -М.: Металлургия, 1972.
2. Schwarts R.J. High performance pigments / Ed. E.B. Faulkner. -Second, Revised and Expanded Ed. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co KGaA, 2009.
3. Pat. №6419736 USA. IPC-7: C01F 17/00; C04B 14/04; C04B 14/20; C09C 1/62. -Publ. 16.07.2002.
4. Pat. №5401309 USA. IPC-7: C09F 1/02. -Publ. 28.03.1995.
5. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П. Хальколантанаты редких элементов. -М.: Наука, 1989.
6. Кертман А.В. 02.00.04 – физическая химия. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. -Тюмень, 2010.
7. Forster C.M., Whit W.B. // Materials Res. Bul. -2006. -41, № 2. -P. 448—454.
8. Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск: Наука, 1981.
9. Westrum E.F., Burriel R., Grube J.B. // J. Chem. Phys. -1989. -91, № 8. -P. 4838—4848.
10. Зинченко В.Ф. Дис. ... докт. хим. наук. -Одеса, 1999.
11. Зинченко В.Ф. // Оптический журн. -2006. -73, № 12. -С. 72—77.
12. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Пер. с англ. под ред. Б.Д.Степина, Р.А.Лидина. -М.: Химия, 1987.

Поступила 23.11.2012