

УДК 539.216.539.26:546.162

Н.М. Білявіна<sup>2</sup>, В.Ф. Зінченко<sup>1</sup>, Н.П. Єфрюшина<sup>1</sup>, Н.А. Чивірьова<sup>1</sup>,  
В.Я. Марків<sup>2</sup>, В.П. Антонович<sup>1</sup>, О.В. Мозкова<sup>3</sup>, О.В. Стамікосто<sup>1</sup>

## Умови утворення та кристалічна структура сульфотригідів $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_4$ ( $\text{Ln} = \text{Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm}$ ) в продуктах синтезу ПУМ $\text{LnSF}$

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України,  
Льотдорфська дорога, 86, м. Одеса, 65080, тел. 0482-61-82-25, E-mail: [physchem@paco.net](mailto:physchem@paco.net)  
<sup>2</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 60,  
м. Київ, 01003, тел. 044-266-23-35, E-mail: [belmar@mail.kiev.ua](mailto:belmar@mail.kiev.ua)  
<sup>3</sup>Центральне конструкторське бюро "Арсенал" вул. Московська, 8,  
м. Київ, 01010, тел. 044-254-59-08, E-mail: [borisgor@i.com.ua](mailto:borisgor@i.com.ua)

В процесі твердофазного синтезу сульфотригідів РЗМ в деяких продуктах методом РФА виявлено утворення додаткових фаз, вміст яких змінюється від слідових домішок (у випадку сполук Y, Nd, Gd) до переважної фази (Tm). При синтезі у сольовому розтопі  $\text{NaCl-KCl}$  вміст таких фаз суттєво зростає. Встановлено належність зазначених фаз за кристалічною структурою до типу  $\text{Yb}_3\text{S}_2\text{F}_4$  змішановалентної сполуки Yb(II, III). Розраховано дифракційний спектр та змодельовано структуру  $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$ . Виявлено кореляцію між здатністю до утворення подібних фаз та схильністю до різновалентних станів у рідкоземельному металу. Хімічний аналіз підтвердив суттєве відхилення складу синтезованих у сольових розтопах продуктів від стехіометрії. Процес вакуумного випаровування, за даними РФА і хімічного аналізу залишків та покриттів, носить інконгруентний характер. Покриття складаються переважно зі фторидів типу  $\text{LnF}_3$  та значної частки аморфної фази, що сприяє поліпшенню їх оптичних властивостей.

**Ключові слова:** умови синтезу, сульфотригіди РЗМ, змішановалентні сполуки, структура, покриття.

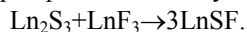
Стаття постуила до редакції 08.08.2002 р., прийнято до друку 15.12.2002 р.

### I. Вступ

Відомо, що взаємодія РЗМ з сіркою та фтором веде до утворення сполук екваіомного складу  $\text{A-LnSF}$  ( $\text{Ln}=\text{Y, La-Lu}$ ), кристалічна структура яких відноситься до структурного типу  $\text{PbFCl}$  [1,2] (сполуки  $\text{TmFS}$ ,  $\text{YbFS}$ ,  $\text{LuSF}$  синтезовано під високими тисками [2]). При відпрацюванні режимів синтезу зазначених сульфотригідів (для подальшого дослідження їх оптичних властивостей [3]) в деяких вихідних продуктах нами було зафіксовано утворення додаткових фаз, дифракційні спектри яких подібні між собою, а за характером розташування та інтенсивностями основних відбиттів близькі до дифракційних спектрів основних фазових складових (сполук  $\text{A-LnSF}$ ). В даній роботі наведено результати дослідження складу, кристалічної структури та умов синтезу цих сполук-“супутників” (умовно позначених як В-фази).

### II. Методика експерименту

Сульфотригіди отримували або у сольовому розтопі (зокрема, евтектиці  $\text{NaCl-KCl}$ ), або методом прямого твердофазного синтезу за реакцією:



Хімічний склад продуктів синтезу визначали за методикою [4]. Дифрактограми для фазового аналізу та дослідження кристалічної структури записували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 (мідне або кобальтове фільтроване випромінювання) в дискретному режимі: крок сканування 0,050, час експозиції в кожній точці (5-7) с. Положення центрів ваги піків та інтегральні інтенсивності відбиттів визначали за методом повнопрофільного аналізу. Фазовий склад сплавів та кристалічну структуру фаз визначали за допомогою оригінальних програм з підключеними до них банком рентгенівських дифракційних даних та банком структурних типів інтерметалічних і неорганічних сполук. Періоди кристалічних ґраток уточнювали методом найменших квадратів.

### III. Результати експерименту та їх обговорення

За даними рентгенівського фазового аналізу В-фази є основними фазовими складовими (без врахування відбиттів NaCl та KCl) в невідмитих продуктах синтезу сульфогторидів ітрію, неодиму та гадолінію у сольовому розтопі (масове співвідношення реагентів та сольової суміші 1:2). Натомість, продукт синтезу сульфогториду лантану містить А-фазу зі структурою типу PbFCl.

Дані хімічного аналізу декількох невідмитих проб продуктів синтезу сульфогториду неодиму свідчать, що склад В-фази може бути описаний формулою  $\approx \text{Nd}_3\text{S}_2\text{F}_{3,6}$  (табл. 1). Відмивання сольової суміші спричиняє майже повне руйнування цієї фази з утворенням еквіатомної сполуки NdSF.

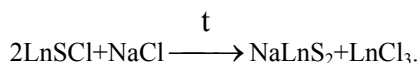
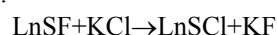
Аналіз літературних даних з синтезу та дослідження відомих сульфогторидів РЗМ показує, що близький до  $\approx \text{Nd}_3\text{S}_2\text{F}_{3,6}$  склад має синтезована нещодавно сполука  $\text{Yb}_3\text{S}_2\text{F}_4$  [5], кристалічна структура якої складається з двох шарів фрагментів структури типу PbFCl та одного шару фрагментів структури типу  $\text{CaF}_2$ . З врахуванням даних [6] проіндексовано дифракційні спектри і визначено періоди кристалічних ґраток отриманих нами В-фаз в невідмитих продуктах синтезу в сольовому розтопі (табл. 2).

Найбільшу кількість досліджуваної В-фази серед продуктів твердофазного синтезу містять вихідні продукти з тулієм. В них ця фаза є основною (табл. 2). Оскільки дифракційна картина сольової суміші (NaCl + KCl) в невідмитих продуктах синтезу суттєво маскує дифракційні спектри В-фаз, то належність їх кристалічної структури типу  $\text{Yb}_3\text{S}_2\text{F}_4$  перевірена за дифракційним спектром саме цієї про-

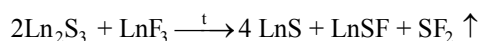
би. В значно меншій кількості В-фази присутні в продуктах твердофазного синтезу сульфогторидів ітрію, неодиму, самарію, гадолінію, диспрозію. Спроби отримати твердофазним синтезом сульфогториди європію ( $\text{EuSF}$  або  $\text{Eu}_3\text{S}_2\text{F}_4$ ) були марні: продукти синтезу містили лише  $\text{EuF}_2$  та  $\text{EuS}$ .

Виконані розрахунки підтвердили належність структури В-фази з тулієм до структурного типу  $\text{Yb}_3\text{S}_2\text{F}_4$  і дали змогу уточнити її склад ( $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$ ) та координатні параметри структури (табл. 3). Розрахунок дифракційного спектру фази В- $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$  наведено в табл. 4. Фрагмент дифракційного спектру фази В- $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$  в складі продукту синтезу сульфогториду тулію зображено на рис. 1, а проекцію її кристалічної структури на площину XZ – на рис. 2.

Про різний характер взаємодії між  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  та  $\text{LnF}_3$  у сольовому розтопі і при твердофазному спіканні свідчать як неоднаковий фазовий склад продуктів синтезу, так і в деяких випадках суттєва різниця в значеннях періодів ґраток однотипних фаз (табл. 2). Так, в продукті твердофазного синтезу сполука  $\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$  співіснує разом з сульфогторидом  $\beta\text{-TmSF}$ , то при синтезі у сольовому розтопі натомість існує лише сполука  $\text{NaTmS}_2$ , яка утворюється за реакцією подвійного іонного обміну з компонентами сольового розтопу.



В цілому, утворення сполук В- $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_4$ , на наш погляд, відбувається за рахунок проходження окиснювально-відновного процесу між відповідним сульфідом та фторидом Ln (Ln = Nd, Sm, Gd, Tm, Yb):



Таблиця 1

Результати хімічного аналізу продуктів синтезу NdSF у сольовому розтопі (евтектика NaCl-KCl) при 700°C.

Склад шихти	Вміст компонентів, % від теоретичного значення			Співвідношення компонентів (Nd:S:F)
	Nd	S	F	
$\text{Nd}_2\text{S}_3 + \text{NdF}_3$ (ТФС)	97,35	99,47	–	0,979:1
$\text{Nd}_2\text{S}_3 + \text{NdF}_3$ + евтектика (2:1)*	45,72	45,92	–	0,996:1
$\text{Nd}_2\text{S}_3 + \text{NdF}_3$ + евтектика (1:1)*	32,29	28,96	–	1,115:1
$\text{Nd}_2\text{S}_3 + \text{NdF}_3$ + евтектика (1:2)*	61,72	33,74	–	1,829:1
$\text{Nd}_2\text{S}_3 + \text{NdF}_3$ + евтектика (1:1)*	95,26	69,12	107,4	1,378:1:1,554
$\text{Nd}_2\text{S}_3 + \text{NdF}_3$ + евтектика (1:2)*	96,61	59,01	108,7	1,637:1:1,842

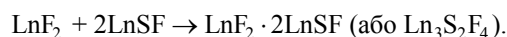
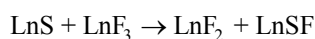
\* – У дужках позначено масове співвідношення між сумішшю реагентів та евтектикою.



Кристалографічні дані сполуки В-Tm<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

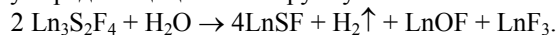
Атом	Позиція	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Tm1	2a	0	0	0
Tm2	4e	0	0	0,3432(6)
F	8g	0	0,5	0,425(9)
S	4e	0	0	0,193(5)
Просторова група		<i>I4/mmm</i> (no, 139)		
Періоди ґратки, Å		a = 3,792(3), c = 18,794(2)		
Розрахована густина, g/cm <sup>3</sup>		7,95		
Незалежні відбиття		42		
Ізотропна температурна поправка, Å <sup>2</sup>		<i>B</i> = 2,23(3)		
Текстурна поправка		τ = 0,69(3), вісь текстури [001]		
Фактор розбіжності		<i>R<sub>w</sub></i> = 0,077		

і далі за схемою:



Здатність до таких реакцій, очевидно, є тим більшою, чим більшою є схильність лантаніду при утворенні сполук реалізуватися з валентністю нижчою ніж 3. Таку здатність, як відомо, можна описати якісним співвідношенням: Eu > Yb > Sm > Tm > Sc, Y, La, Gd, Nd, Dy, Ho, Lu [6,7]. Європей, таким чином, не утворює фази Eu<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> через занадто велику схильність до валентного стану (II) і нестабільність Eu(III) у відновному сульфідному середовищі [8].

Сольова фаза, пом'якшуючи умови синтезу, сприяє утворенню фаз В-Ln<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> тих лантанідів, для яких це неможливо в більш жорстких умовах твердофазного синтезу. Певну роль у цьому процесі відіграє утворення нестійких проміжних хлоридних або сульфогторидних сполук типу LnCl<sub>2</sub> та LnSCl. Сполуки двовалентних лантанідів мають бути досить стійкими лише у кристалічному стані, а у водному середовищі цілковито руйнуються за схемою:



Цим, можливо, і пояснюється наявність помітної кількості оксигторидних фаз у продуктах синтезу сульфогторидів, що були відмиті від сольової фази.

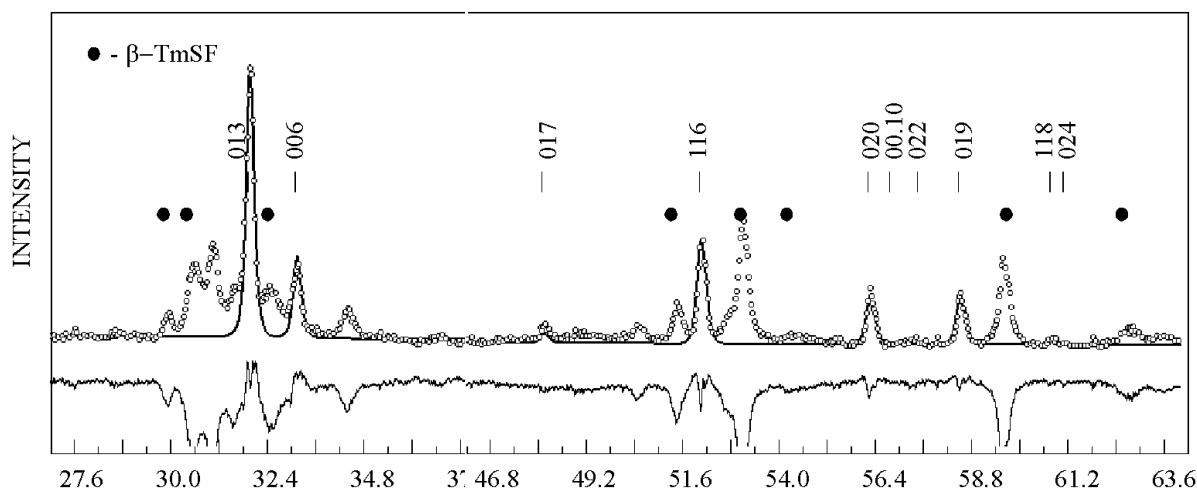


Рис. 1. Фрагмент дифракційного спектру фази В-Tm<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> в складі продукту синтезу сульфогториду тулію.

Розрахунок дифрактограми сполуки В-Тm<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

I		d, Å		h k l
Розр.	Експ.	Розр.	Експ.	
3,244	3,245	999	1000	0 1 3
3,132	3,136	302	325	0 0 6
2,681	2,680	339	420	1 1 0
2,670		83		0 1 5
2,578	2,577	10	8	1 1 2
2,349	-	0	1	0 0 8
2,329	2,330	4	8	1 1 4
2,191	2,191	37	35	0 1 7
2,037	2,037	424	389	1 1 6
1,8960	1,8957	176	179	0 2 0
1,8794	-	3	1	0 0 10
1,8585	-	1	1	0 2 2
1,8292	1,8290	190	172	0 1 9
1,7670	1,7669	21	11	1 1 8
1,7582	-	3	1	0 2 4
1,6889	-	0	1	1 2 1
1,6369	1,6367	197	205	1 2 3
1,6220	1,6216	105	124	0 2 6
1,5662	1,5670	25	26	0 0 12
1,5577	1,5579	36	29	0 1 11
1,5458	1,5460	20	16	1 2 5
1,5390	1,5389	2	6	1 1 10
1,4754	-	1	1	0 2 8
1,4338	1,4340	12	16	1 2 7
1,3524	1,3518	36	58	1 1 12
1,3508	1,3506	14		0 1 13
1,3424	1,3410	8	68	0 0 14
1,3407		42		2 2 0
1,3348	1,3346	3	5	0 2 10
1,3272	-	0	1	2 2 2
1,3164	1,3165	91	105	1 2 9
1,2892	-	1	1	2 2 4
1,2611	-	0	1	0 3 1
1,2390	1,2390	33	47	0 3 3
1,2325	1,2324	36	48	2 2 6
1,2075	1,2073	32	55	0 2 12
1,2036	1,2032	24		1 2 11
1,2004	1,1992	8	54	1 1 14
1,1991		39		1 3 0
1,1981		4	44	0 3 5
1,1897	1,1897	33		0 1 15
1,1895		1		1 3 2

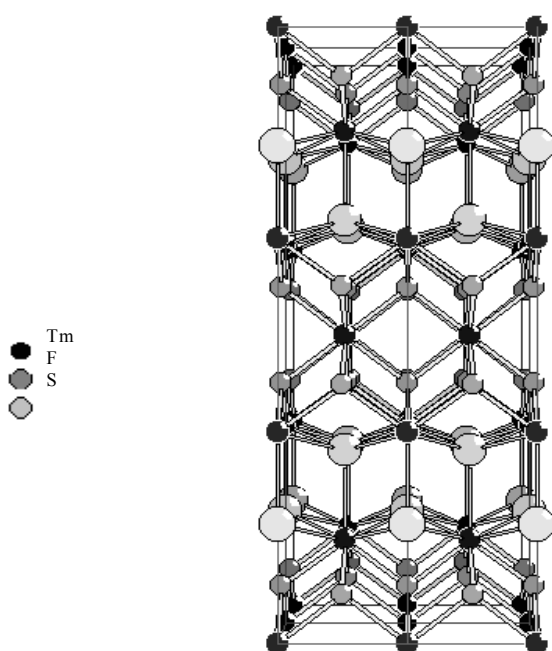


Рис. 2. Проекція кристалічної структури сполуки  $B-Tm_3S_2F_4$  на площину  $XZ$ .

#### IV. Термічне випаровування сульфогторидів

Синтезовані матеріали (табл. 5) було апробовано як плівкоутворюючі. В процесі нанесення з них термічним випаровуванням покриттів сульфогториди (А- та В-фази) розкладаються та оксидуються з утворенням простих сульфідів, оксигторидів, оксисульфідів. Інконгруентність характеру випаровуван-

ня сульфогторидів підтверджують також дані рентгенівського дослідження фазового складу покриттів. Так, якщо синтезовані ПУМ містять переважно очікувані сульфогториди  $LnSF$  (за винятком матеріалу з тулієм) зі структурою типу  $PbFCl$ , то нанесені з них покриття – виключно прості фториди  $LnF_3$ .

Крім цього, нанесені покриття містять суттєву частку аморфної фазової складової (рис.3), а покриття, які нанесені з  $TmSF$ , рентгеноаморфні.

Підтвердженням інконгруентного характеру випаровування сульфогторидів РЗМ з вилітанням більш легкої компоненти – фториду РЗМ можуть також слугувати результати хімічного аналізу залишків (табл. 6). Матеріал залишків суттєво збіднений (порівняно з сульфогторидом) на вміст фтору. Розрахований формальний валентний стан  $Y$  і лантанідів є помітно меншим за 3.

Результати вивчення оптичних та експлуатаційних характеристик покриттів, виготовлених з деяких сульфогторидів  $Ln$  наведено в табл. 5. Для порівняння в табл. 5 включено також отримані нами раніше [9] результати дослідження покриттів, які нанесено при таких же технологічних режимах з простих фторидів  $LnF_3$ . Аналіз отриманих даних свідчить про покращення оптичних характеристик покриттів, якщо в якості ПУМ використано сульфогториди, а не фториди РЗМ, проте експлуатаційні характеристики дещо погіршуються. Це може бути пояснено саме наявністю значної кількості аморфної складової у покриттях, хоча це явище може бути спричинене і іншими факторами. Отже, сульфогториди РЗМ можуть розглядатися як перспективні матеріали для отримання інтерференційних покриттів для оптики.

Таблиця 5

Фазовий склад плівкових покриттів зі створених ПУМ.  
Оптико-експлуатаційні властивості цих покриттів

Матеріал	Виготовлене покриття			
	Фазовий склад	Показник заломлення $n^{1)}$	Розсіювання, %	Механічна міцність <sup>2)</sup>
$YF_3$	$YF_3$	1,51–1,54	0,48-0,52	$\approx 2500$
$NdF_3$	$NdF_3$	1,44-1,49	0,20-0,25	$\approx 3000$
$YSF$	$YF_3$	1,56	0,22-0,28	$\approx 1000$
$NdSF$	$NdF_3$	1,6	0,09–0,10	$\approx 2000$
$TmSF$	аморфне	1,53	не визначено	не визначено

- 1) Показник заломлення плівок розрахований за результатами спектральних вимірювань у діапазоні 0,5-2,0 мкм.
- 2) Згідно ОСТ3-1901-85 механічну міцність оцінювали за кількістю обертів на тертя, котрі витримує покриття при випробуванні на приладі СМ-55.

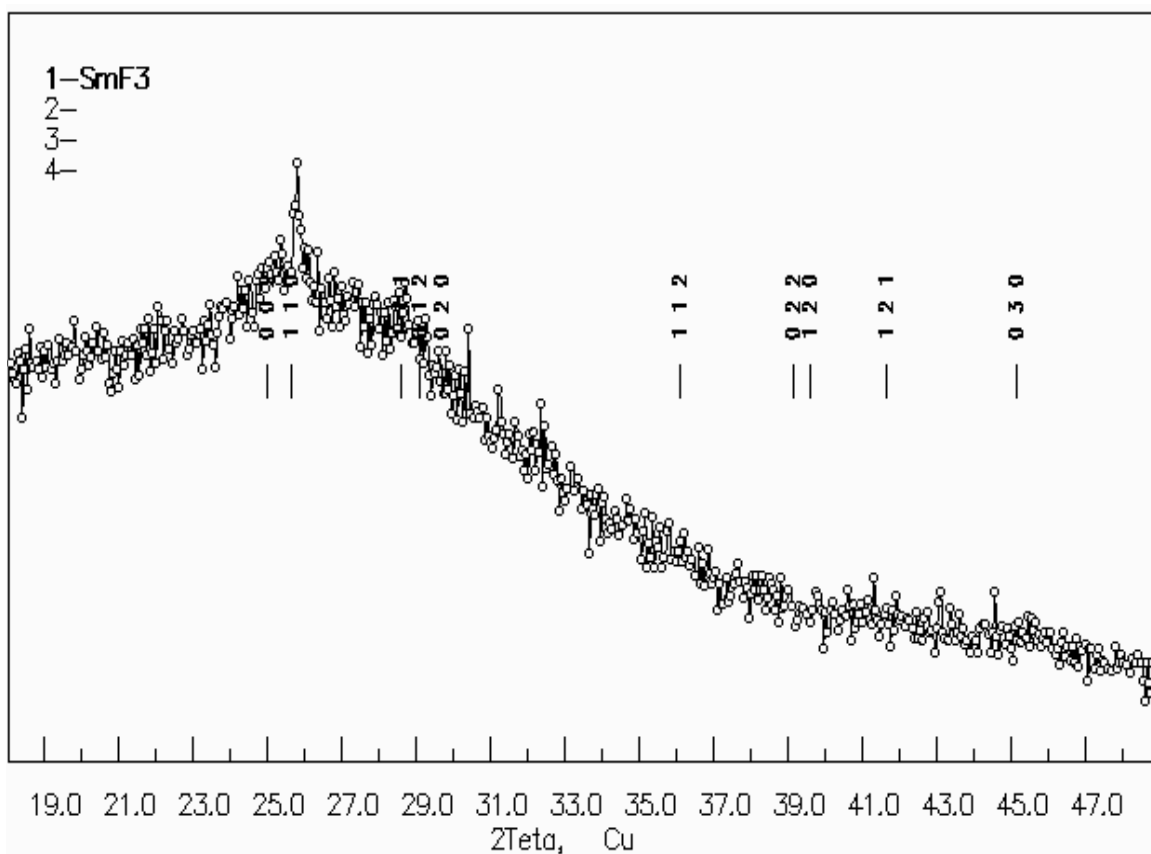


Рис. 3. Фрагмент дифракційного спектра покриття з ПУМ SmSF.

Результат хімічного аналізу сульфохлоридів РЗМ (вміст компонентів, мас. %) Таблиця 6

Сульфо-фторид	Вихідний ПУМ			Залишок після випаровування		
	Ln	S	F	Ln	S	F
YSF	63,10± 0,51	21,90± 0,15	13,37± 0,12	64,15± 0,68	25,93± 0,18	3,48± 0,14
NdSF	73,71± 0,16	16,43± 0,07	9,73*	74,31± 0,08	14,82± 0,28	1,01± 0,11
SmSF	74,66*	15,91*	9,43*	75,78± 0,37	12,10± 0,37	4,53± 0,39
TmSF	76,68± 0,19	12,48± 0,39	8,64*	78,08± 0,11	12,02± 0,29	2,78± 0,18

\* – розраховані дані.

Роботу виконано при підтримці Науково-Технологічного Центру в Україні (проект №1356).

**Білявіна Н.М.** – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник кафедри фізики металів;  
**Зінченко В.Ф.** – д.х.н., доцент, провідний науковий співробітник;  
**Єфрюшина Н.П.** – д.х.н., професор, завідувач відділу фізико-хімії люмінесцентних матеріалів;

**Чивірьова Н.А.** – старший науковий співробітник;  
**Марків В.Я.** – к.х.н., доцент;  
**Антонович В.П.** – д.х.н., професор, завідувач відділу фізико-хімії координаційних сполук і аналітичної хімії;  
**Мозкова О.В.** – провідний конструктор лабораторії оптичних вакуумних покриттів;  
**Стамікосто О.В.** – інженер відділу фізико-хімії люмінесцентних матеріалів.

- [1] П.Г. Рустамов, О.М. Алиев, А.В. Эйнулаев, И.П. Алиев. *Хальколантанаты редких элементов (химия редких элементов)* Наука. М., 284 с (1989).
- [2] Th. Schleid, H. Grossholz. Über Fluoridsulfide (MFS) der Lanthanide (M = La-Nd, Sm, Gd-Lu) im A-Typ mit PbFCl-Struktur // *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **627**, S.2693-2699 (2001).
- [3] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, В.П. Антонович, О.Г. Єрьомін, О.В. Стамікосто, І.П. Ковалевська. Синтез і оптичні властивості сульфогторидів РЗМ // *Укр.хім.журнал*, **65**(3), с.16.18 (2000).
- [4] N.A. Chiviryova, O.N. Lasovskaya, V.P. Antonovich, V.F. Zinchenko, N.N. Golik. Titrimetric determination of main components in rareearth sulfides, fluorides and sulfofluorides // *Functional Materials*, **8**(3), pp.555-559 (2001)
- [5] Th. Schleid. Yb<sub>3</sub>F<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: Eine gemischtvalentes Ytterbiumfluoridsulfid gemä □ YbF<sub>2</sub> □ 2YbFS // *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **626**, S. 2429-2431 (2000).
- [6] О.И. Сумбаев. Смещение рентгеновских К-линий при изменении валентности и изоморфных фазовых переходах в редких землях // *Усп. физ. наук*, **124**(2), с.282-306 (1978).
- [7] Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. *Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов.* Наука, М., 240 с. (1990).
- [8] Н.И. Лобачевская, А.С. Виноградова-Жаброва, Л.Д. Финкельштейн, В.Г. Бамбуров. Синтез и исследование серусодержащих фаз на основе европия, самария и иттербия. // *Физика и химия редкоземельных полупроводников.* Наука, Новосибирск, с.114-117 (1990).
- [9] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Г.І. Кочерба, О.Г. Єрьомін, В.П. Соболев, О.В. Мозкова, В.Я. Марків, Н.М. Білявіна. Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ // *Фіз. і хім. твердого тіла*, **2**(3), с.351-360 (2001).

N.M. Bilyavina<sup>2</sup>, V.F. Zinchenko<sup>1</sup>, N.P. Efryushina<sup>1</sup>, N.A. Chiviryova<sup>1</sup>,  
 V.Ya. Markiv<sup>2</sup>, V.P. Antonovich<sup>1</sup>, O.V. Mozkova<sup>3</sup>, O.V. Stamikosto<sup>1</sup>

## Conditions of Formation and Crystal Structure of Sulfofluorides Ln<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (Ln = Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) in the Products of Synthesis of FFM LnSF

<sup>1</sup>O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAS of Ukraine, 86, Lyustdorfska doroga, Odesa, 65080, tel.0482-61-82-25, E-mail: [physchem@paco.net](mailto:physchem@paco.net)

<sup>2</sup>Taras Shevchenko National University, 60, Volodymyrska Str., Kyiv, 01003, E-mail: [belmar@mail.univ.kiev.ua](mailto:belmar@mail.univ.kiev.ua)

<sup>3</sup>Central Desian Office "Arsenal", 8, Moskovska Str., Kyiv, 01010, tel 044-254-59-08, E-mail: [borisgor@i.com.ua](mailto:borisgor@i.com.ua)

In process of the solid-phase synthesis of the RE sulfofluorides in some products by X-ray phase analysis formation of additional phases has been revealed; their contents varies from admixtures (in the case of Y, Nd, Gd, Dy, Sm compounds) up to a prevailing phase (Tm compound). At synthesis in salt melt NaCl-KCl the contents of such phases essentially grows. The belonging of crystal structure of the specified phases to a type of Yb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> – mixed valent compound of Yb (II, III) is established. The correlation between ability to formation of similar phases and propensity to different valence states for rare earth metals is revealed. X-ray diffraction spectrum is calculated and structure of Tm<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub> is simulated. The chemical analysis has confirmed an essential deviation from stoichiometry of the composition of products synthesized in salt melts. The process of vacuum evaporation is confirmed by X-ray phase analysis and chemical analysis of the refuses and coatings to be incongruent. The coatings consists mainly from fluorides such as LnF<sub>3</sub> and significant part of amorphous phase, which promotes improvement of their optical properties.