

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ СУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА(IV) И
РЕНИЯ(IV)**М.Р. Кобрин

Научный руководитель: проф., д.х.н. В.В. Фомичев
Московский Технологический Университет,
Россия, Москва, Проспект Вернадского, 86, 119571
E-mail: kobrin92@ya.ru

**SPECTROSCOPIC STUDY OF DOUBLE SULPHIDES OF MOLYBDENUM(IV) AND
RHENIUM(IV)**M.R. Kobrin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Fomichev
Moscow Technological University,
Russia, Moscow, Vernadsky avenue, 86, 119571
E-mail: kobrin92@ya.ru

Abstract. *Dichalcogenides of transition metals are especially interesting. Majority of chalcogenides are semiconductors and some of them show interesting properties in certain regions of optical spectrum. Such properties allow application of these compounds in optico-electronics, radio-photonics, laser physics etc. Direct synthesis one of simple chalcogenides - rhenium disulphide – has been carried out from source components: metallic rhenium and elemental sulfur. In this research we used high temperature annealing at 1000 °C and the pressure of 10-5 atm in 24 hours. The synthesis was carried out in a sealed quartz ampoule. Photoelectron spectra and IR absorption spectra of molybdenum disulfide (IV) and rhenium disulfide (IV) were measured during the research. We shows that rhenium disulfide (IV) crystallize in CdI₂ structural type. S^{2p} sulfur bond energy for molybdenum disulfide (IV) and rhenium disulfide (IV) are at almost identical values. IR spectrum analysis shows that rhenium disulfide (IV) structure compared with molybdenum disulfide (IV).*

Введение. Халькогениды переходных металлов в низших степенях окисления представляют большой в плане возможности их практического использования в качестве функциональных материалов электронной техники. [1-3]. Основными методами синтеза простых халькогенидов переходных элементов в низших степенях окисления являются спекание металлов с серой [2,4], гидротермальный метод [5], осаждение тонких пленок [3], газотранспортная реакция [6–8]. Подавляющее большинство халькогенидов было синтезировано именно с помощью спекания простых веществ. Целью настоящей работы было провести твердофазный синтез из исходных элементов сульфида рения и выполнить исследование фоторентгеноэлектронных и колебательных (ИК поглощения) спектров изоструктурных дисульфидов молибдена и рения.

Эксперимент. Синтез дисульфида рения проводили в запаянной кварцевой трубке под давлением 10⁻⁵ атмосфер. Трубка была помещена в муфельную печь. Спекание проводилось в следующем режиме: в течении 5 часов смесь доводилась до температуры 1000°C и далее выдерживалась при этой температуре в течении 20 часов. После спекания смесь охлаждалась в печи 24 часа. После окончания синтеза из ампулы извлекался порошок серого цвета.

Результаты и обсуждения. Рентгенограмма полученного образца соответствует опубликованной в работе [9] рентгенограмме дисульфида рения и полученная фаза кристаллизуется изоструктурной дисульфиду молибдена (структурный тип CdI_2), с параметрами элементарной ячейки: $a = 5,645$; $b = 12,107$; $c = 11,797$.

Таблица 1

Энергии связей и % соотношения элементов в исследованных образцах

Соединение	Элемент	Атомарный процент (по разложению на компоненты) %	Положение линий, эВ
ReS ₂	Re	39,4	42,2
	S	60,6	162,6
MoS ₂	Mo	59,98	229,5
	S	40,02	162,3

В ходе прямого высокотемпературного синтеза с использованием в качестве исходных компонентов металлического рения и элементарной серы получен дисульфид рения (IV) с энергиями связи рений – сера близкими энергиям связи молибден - сера в аналогичном дисульфиде молибдена. Теоретико-групповой анализ колебаний кристалла дает следующее распределение колебательных мод по неприводимым представлениям фактор-группы пространственной группы кристалла: $\Gamma_{\text{кол.}} = A_{1g} + 2B_{1g} + E_{1g} + 2E_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + E_{1u} + E_{2u}$, из которых в ИК спектре поглощения должны быть активны 3 моды, отвечающие неприводимым представлениям типа $A_{2u} + E_{1u} + E_{2u}$. В измеренных спектрах (рис. 1) наблюдается до тридцати полос поглощения в интервале $700-50 \text{ см}^{-1}$. Такое поведение предусматривает кратное увеличение объема примитивной ячейки.

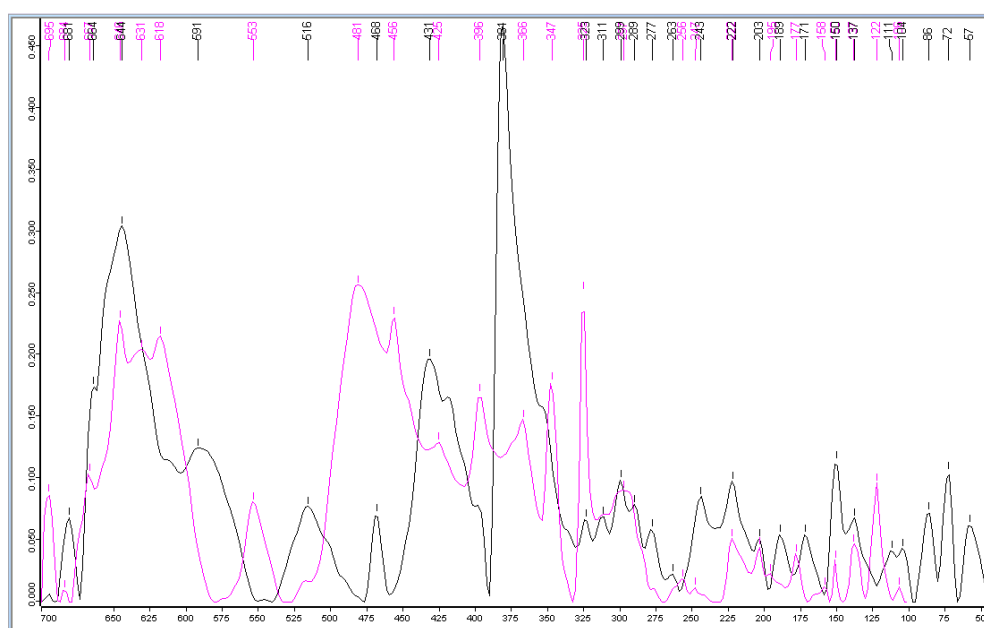


Рис. 1. ИК-спектр дисульфида рения (розовый) и дисульфида молибдена (черный)

Анализ полученных спектров свидетельствует, что определенные группы полос меняют свое положение при переходе от MoS_2 к ReS_2 . Так, если высокочастотные полосы поглощения сохраняют свое положение в области $700\text{--}600\text{ см}^{-1}$, то заметно растут частоты группы полос в области $575\text{--}400\text{ см}^{-1}$. В длинноволновой области (ниже 400 см^{-1}) также наблюдается сдвиг ряда полос в область более низких частот. Это позволяет предположить, что при переходе от дисульфида молибдена к рению происходит уменьшение валентных углов при мостиковых атомах серы и сжатие, «гофрирование» слоистой структуры CdI_2 . Последнее может сопровождаться понижением симметрии позиций всех атомов структуры. На основании выполненного исследования можно заключить, что прямым высокотемпературным синтезом исходных элементов получен дисульфид рения(IV), отличающийся большей по сравнению с диоксидом молибдена(IV) деформацией слоев, формирующих кристаллическую структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsubakava, I. One the magnetic properties of vanadium sulfide and selenide / I. Tsubakava // J. of the Phys. Soc. – 1959. – N. 2. – P. 196–198.
2. Szuszkiewicz W. Spin-wave measurements on hexagonal MnTe of NiAs -type structure by inelastic neutron scattering / W. Szuszkiewicz, E. Dynowska, B. Witkowska // PHYSICAL REVIEW B. – 2006. – V. 73. – P. 1–7.
3. Narayan P. B. V. Superconducivity in the niobium and scandium monosulfide systems at pressure up to 20 kbar / Narayan P. B. V., Finnore D. K. // J. of the Less-Common Metals. – 1978. – V. 61. – P. 231–235.
4. Sathe D.J. Properties of chemically-deposited nanocrystalline MoS_2 thin films / D.J. Sathe, P.A. Chate, S.B. Sargar // J. Mater Sci: Mater Electron. – 2015.
5. Yao X. Structure refinement and chromium solubility for Zr_2S / X. Yao, H. F. Franzen // J. of the Less-Common Metals. – 1988. – V. 142. – P. 27–29.
6. Cao S. Synthesis and characterization of chrysanthemum-like tungsten disulfide (WS_2) nanostructure: structure, growth and optical absorption property / S. Cao // J. Mater Sci: Mater Electron. – 2015. – V. 26. – P. 809–814.
7. Pajczkowska A. Chemical transport of MnS and MnSe using HCl as a transporting agent / A. Pajczkowska // Mat. Res. Bull. – 1983. – V. 18. – P. 397–403.
8. Rashid M. H. Electronic properties and phase transitions in the Mo-chain compounds Mo_2S_3 / M. H. Rashid // Solid State Communications. 1982. – V. 43. – N. 9. – P. 675–678.
Shi S.L. Broadband second harmonic generation from Zn-nano-tetrapods / S.L. Shi // Chemical Physics Letters. – 2011. – V. – 506. – Is. 4–6. – P. 226–229.