

稀土过渡金属硫化物 ABS_3

杨秋华 傅希贤* 王晓东

(天津大学理学院化学系 天津 300072)

摘 要 本文主要介绍稀土过渡金属硫化物 ABS_3 的制备、结构与电磁性能, 其中 V 和 Cr 的硫化物具有层状的单斜结构, 其它的硫化物则具有六方结构; XPS 测试结果表明 V 和 Cr 的硫化物中过渡金属是+3 价的, 而其它硫化物中过渡金属为+2 价; 其电磁性质主要与硫化物的结构与过渡金属的电子构型有关。

关键词 ABS_3 晶体结构 电、磁性能

Rare Earth Transition Metal Sulfides ABS_3

Yang Qiuhua, Fu Xixian*, Wang Xiaodong

(Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 30072)

Abstract Preparation, crystal structure, electrical and magnetic properties of ternary rare earth transition metal sulfides ABS_3 are discussed in the paper. The vanadium and chromium sulfides crystallize in a monoclinic layer structure, while the other ABS_3 sulfides crystallize in a hexagonal structure. XPS measurements of these sulfides indicate that the transition metal is trivalent in the V and Cr sulfides, while it is divalent in the Mn, Fe, Co and Ni sulfides. The electrical and magnetic properties of the sulfides are related to their structures and the electronic configurations of the transition metal ions.

Key words ABS_3 , Crystal structure, Electrical and magnetic properties

钙钛矿型氧化物 ABO_3 , A 一般为稀土或碱土元素, B 为过渡金属元素, 是一种具有独特理化性能的新型无机非金属材料, 人们对它的电磁性能、氧化还原催化性能及光催化性能等进行了大量的研究^[1,2]。而对与其相似的三元硫化物 ABS_3 , A 一般为镧系金属如: La、Nd、Gd 等, B 为第一过渡系金属元素如 V、Cr、Mn、Fe、Co 与 Ni 等, 本文将主要介绍 ABS_3 化合物的制备、晶体结构及其电、磁性能。

1 ABS_3 化合物的制备

ABS_3 可由相应的氧化物 ABO_3 在高温下与 H_2S 或 CS_2 反应制得。B 为 V 和 Cr 的 ABS_3 分别是在 1200°C 和 1000°C 下由相应的氧化物 ABO_3 与 H_2S 反应得到的, 反应时间为 150h; B 为 Mn、Fe、Co 和 Ni 的 ABS_3 化合物是在 1100°C 向其各自的三元氧化物中通入 CS_2 经高温烧结合成的, 反应在不含氧的干燥氮气气氛下进行的。每个样品都需在 CS_2/N_2 气氛中反复研磨重复加热, 直至恒重。所制得的样品应保存在真空密封管当中。Kikkawa 等^[4]报道了 $LaMS_3$ (M=Ti, V, Cr)

杨秋华 女, 33 岁, 博士, 从事钙钛矿型光催化材料的研究。

联系人 E-mail: Qiuhuay@eyou.com

2002-01-17 收稿, 2002-04-26 修回

化合物的高压合成, 其中 LaMS_3 的制备条件分别为: LaCrS_3 , 1375K 和 2.5GPa; LaTiS_3 , 1375K 和 3.5GPa; LaVS_3 , 1475K 和 5GPa。研究证明, 所制得的 LaMS_3 均具有 NH_4CdCl_3 型晶体结构。

2 ABS_3 化合物的晶体结构

Murugesan 等对高温合成的几种不同的 ABS_3 样品进行了 X 射线衍射分析^[5], 发现所合成 ABS_3 化合物具有两种不同的晶体结构 (晶胞参数见表 1), A 为 La、Nd 或 Gd, B 为 V 或 Cr 的硫化物具有单斜结构, 如 LaCrS_3 , 而 LaS 和 CrS_2 则作为中间层; A 为 La, B 为 Mn、Fe、Co 或 Ni 的硫化物具有六方结构, 每个晶胞中含有六个分子式单元。其中六方晶胞结构与 CsNiCl_3 的 2H 六方结构相似。为确定这些硫化物中过渡金属的氧化态及硫的性质, Murugesan 等测定了过渡金属 K 层电子结合能的化学位移以及价壳层和内壳层的结合能。表 2 列出了 LaBS_3 硫化物 K 层电子结合能的化学位移, 相应的二元过渡金属硫化物的化学位移值也列入表中, 结果发现 LaCrS_3 的化学位移与 Cr_2S_3 的化学位移相近, 证明 LaCrS_3 中 Cr 为 +3 价, 而在其它 LaBS_3 硫化物中, 过渡金属的化学位移与单硫化物中的化学位移相近, 表明在这些硫化物中, 过渡金属的氧化态可能为 +2 价。

表 1 ABS_3 化合物的晶胞参数
Tab.1 Unit cell parameters of ABS_3

化合物	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	b°	晶胞体积/ \AA^3
LaVS_3	5.985	16.854	11.158	89.7	1125
NdVS_3	5.886	16.800	10.958	89.3	1083
GdVS_3	5.847	16.372	10.866	89.4	1040
LaCrS_3	5.970	17.110	11.033	87.5	1126
NdCrS_3	5.889	16.446	10.859	87.8	1051
GdCrS_3	5.838	16.205	10.703	86.9	1011
LaMnS_3	10.370		5.772		537.5
LaFeS_3	10.314		5.806		534.9
LaCoS_3	10.318		5.776		532.5
LaNiS_3	10.295		5.762		528.9

表 2 ABS_3 化合物中过渡金属 K 层电子结合能的化学位移
Tab.2 Chemical shift of transition metal K-absorption edges in ABS_3

化合物	K 层结合能 ($\pm 0.5\text{eV}$)	化学位移 ($^\circ \Delta E/\text{eV}$)
LaCrS_3	5996.25	7.4 ^b (5.0)
LaMnS_3	6543.80	5.80(5.0)
LaFeS_3	7118.49	7.0(6.5)
LaCoS_3	7717.68	8.0(7.4)
LaNiS_3	8337.10	5.9(5.3)

a 括号中的 ΔE 为过渡金属单硫化物的化学位移值;

b Cr_2S_3 的 ΔE 为 7.6eV

LaBS_3 中过渡金属的氧化态及硫的性质由化合物的 XPS 数据得到进一步证实, 表 3 列出了这些硫化物价壳层、内壳层的结合能及相应的三元氧化物的结合能^[6]。结果发现 LaBS_3 化合物中过渡金属的结合能比相应的氧化物略低, 这是由于硫化物的高度共价性造成。 LaBS_3 中 La 的结合能与 LaBO_3 中 La 的结合能相近。比较 LaBS_3 中过渡金属内壳层结合能与单硫化物中相应的过渡金属的结合能值, 可知: LaVS_3 和 LaCrS_3 中过渡金属为 +3 价, 其中硫的 2s 和 3s 结合能峰均为单一的锐峰。而其它化合物中硫的 3s 均为双峰, 说明存在两种硫阴离子: S^{2-} 和 S_2^{2-} , 其

结果与 CuS 的 XPS 测试结果相同^[7]。通过 XPS 分析得到以下结论: (1) B 为 V 和 Cr 时硫化物的化学式为 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{S}_2^{2-}$, (2) B 为 Mn、Co、Fe、Ni 时, 化学式为 $\text{La}^{3+}\text{B}^{2+}\text{S}_2^{2-}\cdot 0.5(\text{S}_2^{2-})$ 。

表 3 ABS_3 的 XPS 结合能(eV)^a
Tab.3 XPS binding energies (eV) of ABS_3 ^a

化合物	过渡金属(B)		硫 (S)		镧 (La)	
LaVS_3	3d	0.1(1.0)	3p	4.5	5p	17.8
	$3p_{3/2}$	38.9 (40.7)	3s	13.2	$4d_{5/2}$	102.1(102.7)
	$2p_{1/2}$	514.6(516.6)	2p	161.3	$3d_{5/2}$	836.5(834.5)
	2p	522.1(524.1)	2s	225.3		
LaCrS_3	3d	2.0(2.4)	3p	3.8,5.0	5p	17.6
	$3p_{3/2}$	43.0 (43.2)	3s	14.0	$4d_{5/2}$	102.3(101.1)
	$2p_{1/2}$	575.8(576.0)	2p	161.2	$3d_{5/2}$	836.4(834.4)
	2p	585.3(586.1)	2s	225.1		
LaMnS_3	3d	1.2 (1.0,3.5)	3p	3.5,7.8	5p	17.6
	$3p_{3/2}$	-(48.3)	3s	11.0,13.5	$4d_{5/2}$	102.3(101.5)
	$3p_{1/2}$	639.2(640.9)	2p	161.4	$3d_{5/2}$	837.6(834.1)
	2p	650.0(652.9)	2s	225.4		
LaFeS_3	3d	0.3,3.1(2.0,4.0)	3p	4.6	5p	17.8
	$3p_{3/2}$	-(55.2)	3s	10.5,13.0	$4d_{5/2}$	102.6(101.2)
	$3p_{1/2}$	706.0(710.5)	2p	161.4	$3d_{5/2}$	836.7(833.7)
	2p	719.9(724.0)	2s	225.4		
LaCoS_3	3d	0.2,1.5(-)	3p	3.8,7.7	5p	17.8
	$3p_{3/2}$	-(60.6)	3s	10.5,13.7	$4d_{5/2}$	102.3(101.5)
	$3p_{1/2}$	778.3(779.6)	2p	161.3	$3d_{5/2}$	836.7(833.6)
	2p	793.4(795.2)	2s	225.6		
LaNiS_3	3d	1.1,2.8(1.0,2.0)	3p	4.5,7.4	5p	17.7
	$3p_{3/2}$	67.1(67.1)	3s	161.1	$4d_{5/2}$	102.2(101.1)
	$3p_{1/2}$	852.7(-)	2p	161.1	$3d_{5/2}$	17.7
	2p	869.8(-)	2s	225.5		

a 括号里的值为相应氧化物 ABO_3 结合能值

3 ABS_3 化合物的电子传输性质

ABS_3 化合物的电子性质的测定结果见表 4, 可以看出, 拥有层状结构的 AVS_3 表现出较低的电阻率及较小的正 Seebeck 系数, 而 LaVS_3 明显表现出类似金属电阻对温度依赖关系, NdVS_3 和 GdVS_3 没有这种性质。 AVS_3 中的电子传输产生于由于 V 的 3d 带与 S 的 3p 带的部分重叠, 使 S 的 3p 带产生空穴; 这个模型与 Jellinek 为确定过渡金属形貌提出的(e)带模型^[8]相似。而与 AVS_3 结构相同的 ACrS_3 的化合物均是绝缘体, 300K 时电阻率为 $10^6(\Omega\cdot\text{cm})$ 量级。电传导活化能的变化顺序为 $\text{Gd}>\text{Nd}>\text{La}$, 与相应的氧化物一致。300K 下 ACrS_3 化合物较大的负 Seebeck 系数说明存在硫缺陷 $\text{ACr}_{1-x}\text{Cr}_x^{3+}\text{Cr}_x^{2+}\text{S}_{(3-x)/2}$ 。 ABS_3 化合物电子传输性质从 V 到 Cr 的变化规律与钙钛矿氧化物 ABO_3 的变化规律^[9]接近。 LaTiO_3 为金属, LaVO_3 为具有较小活化的能半导体, 而 LaCrO_3 为绝缘体。同样的情况也发生在 NaBO_2 同构物^[9]中, NaTiO_2 是金属, NaVO_2 是良导体, NaCrO_2 是绝缘体 LaMnS_3 、 LaFeS_3 、 LaCoS_3 、或 LaNiS_3 的化合物中, Co 和 Ni 的硫化物为金属, 具有较小的负 Seebeck 系数; Mn 和 Fe 的硫化物为 p 型半导体, 具有较小的电传导活化能; 比较 Mn、Fe、Co、Ni 的二硫化物^[10]与其相应的 LaBS_3 (B=Mn、Fe、Co、Ni) 化合物更有意义, MnS_2 表现出与 LaMnS_3 相似的定域电子行为, Mn^{2+} 位于八面体位, 并采用高自旋状态: $3d^5$; 而在其它的

黄铁矿型化合物中，金属与硫的共价作用比锰与硫的作用强。MnS₂的化合物中金属的 e_g 轨道形成窄的 σ* 带。FeS₂、CoS₂、NiS₂ 的电子性质可由 σ* 带的填充情况来解释。尽管 LaFeS₃ 与 FeS₂ 都为半导体，它们的磁性质却完全不同，在 LaFeS₃ 中，Fe²⁺为高自旋状态；但在 FeS₂ 中，Fe 与 S 的共价相互作用强度较大，Fe²⁺为低自旋状态。LaBS₃ 同构系列的电子性质还需要详尽的晶体结构作进一步说明。

4 ABS₃ 化合物的磁性质

表 4 列出了 ABS₃ 化合物的磁性质，LaVS₃ 的摩尔磁化率χ_m 较小(~350×10⁻⁶cgs 单位)，在 200K 以下与温度无关。在低温下磁化率会产生“居里尾”与 VO_x 和 VS_x 相似^[11]。为确定 NdVS₃ 和 GdVS₃ 的磁性质是否与 LaVS₃ 的磁性质相同，从测量的磁化率中减去稀土离子的贡献，绘制了磁化率差的倒数Δχ_m⁻¹ 与温度 T 的变化关系(图 1)，发现 NdVS₃ 与 GdVS₃ 的磁行为与 LaVS₃ 基本相似，只是Δχ_m 值较高，说明 NdVS₃ 和 GdVS₃ 中的 3d 电子的定域程度较大。这与 V 的硫化物的电子性质一致。

表 4 ABS₃ 化合物的电、磁性质
Tab.4 Electrical and magnetic properties of ABS₃ compounds

化合物	m _{eff} ^a (m _B)		q ^b /K	电阻率(300K) /ohm cm	系数(300K)/(μV/°)	活化能/eV
	实验值	计算值				
LaVS ₃	顺磁性	2.83		3×10 ⁻³	+9	金属
NdVS ₃	4.24	4.59	-180	5×10 ⁻³	+10	
GdVS ₃	8.37	8.43	-50	10×10 ⁻³	+10	
LaCrS ₃	3.70	3.87	-350	5×10 ⁶	-800	0.48
NdCrS ₃	5.00	5.30	-140	6×10 ⁶	-300	0.50
GdCrS ₃	9.40	8.83	-50	7×10 ⁶	-200	0.56
LaMnS ₃	5.50	5.92	-300	1.0	+22	0.05
LaFeS ₃	4.00	4.90	+450	0.3	+19	0.08
LaCoS ₃	2.32	1.73	-110	4×10 ⁻²	-1	金属
LaNiS ₃	1.35	2.83	-25	1.0×10 ⁻²	-11	金属

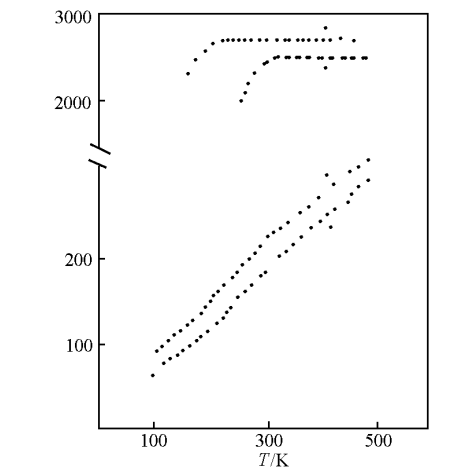


图 1 LaVS₃(a)、NdVS₃(b)和 GdVS₃(c)的Δχ_m⁻¹-T 图
Fig.1 Δχ_m⁻¹-T plots of LaVS₃(a),NdVS₃(b) and GdVS₃(c)

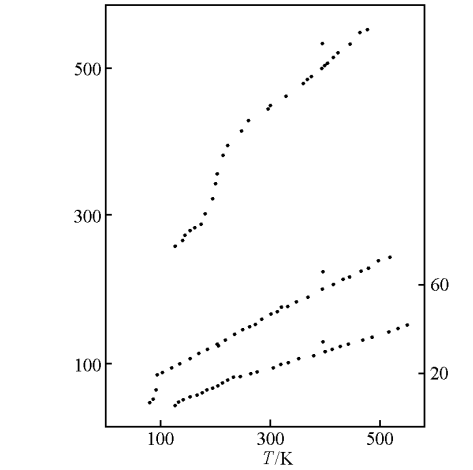


图 2 LaCrS₃(a)、NdCrS₃(b)和 GdCrS₃(c)的Δχ_m⁻¹-T 图
Fig.2 Δχ_m⁻¹-T plots of LaCrS₃(a),NdCrS₃(b) and GdCrS₃(c)

Cr 的三种硫化物在高温下具有居里-韦斯顺磁性,由 $\Delta\chi_m^{-1}$ - T 图的线性关系得到的有效磁距 m_{ef} 与计算值不太符合,顺磁居里温度是负的,其绝对值的变化顺序为: $\text{La} > \text{Nd} > \text{Gd}$, 然而 $\Delta\chi_m^{-1}$ - T 图却没有表现出尼尔温度;相反,低温下偏离居里-韦斯定律的 $\Delta\chi_m^{-1}$ - T 图中,磁化率的值偏大。在含有 LaS 和 CrS_2 层结构的 LaVS_3 中, Cr 离子之间可能存在两种类型的磁相互作用: 抗铁磁 Cr-Cr 相互作用和在 CrS_2 层八面体 CrS_6 之间的 90° Cr-S-Cr 铁磁相互作用。而负的韦斯常数说明低温下的抗铁磁作用可能源自于 CrS_2 层的窄范围的铁磁相互作用。

LaMnS_3 、 LaCoS_3 与 LaNiS_3 的 $\Delta\chi_m^{-1}$ - T 图说明它们具有负的韦斯常数,符合居里-韦斯定律,锰化合物的 μ_{ef} 值为 $5.5\mu_B$, 与 Mn 的+2 氧化态($3d^5$)一致; LaCoS_3 的 μ_{ef} 值为 $2.32\mu_B$, 比八面体位低自旋 Co^{2+} 的预测值略高,而在 CoS_2 - CoSe_2 体系中,低自旋的+2 价 Co 离子也具有相同的 μ_{ef} 值。室温下 LaNiS_3 的磁化率值较小($\sim 690 \times 10^{-6} \text{cgs}$ 单位), 并且具有较弱的温度依赖性, 这与该化合物的金属性一致。

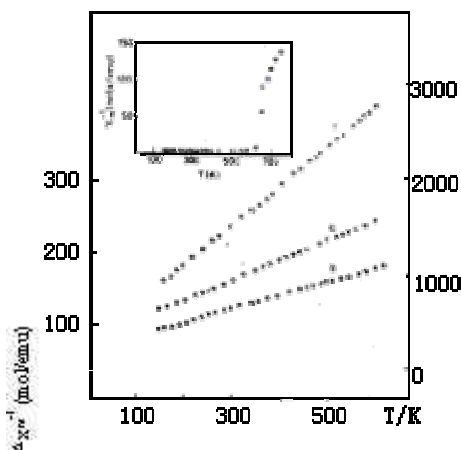


图3 LaMnS_3 (a)、 LaCoS_3 (b)、 LaNiS_3 (c)和 LaFeS_3 (d)的 $\Delta\chi_m^{-1}$ - T 图

Fig.3 $\Delta\chi_m^{-1}$ - T plots of LaMnS_3 (a), LaCoS_3 (b), LaNiS_3 (c) and LaFeS_3 (d)

LaFeS_3 在 620K 时表现出较强的磁性转变,在转变温度以上,磁化率符合居里-韦斯定律, μ_{ef} 值为 $4\mu_B$,与高自旋的 Fe^{2+} 离子的预测值相符。由于热滞后现象,不可能得到精确的 μ_{ef} 值,在转变温度时,磁化率以一个数量级的大小增长,然后接近于常数,直到 150K。而类似的弱铁磁性转变也存在于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 LaFeO_3 之中。

ABS_3 化合物是一类具有特定晶体结构和电、磁性质的化合物,人们对它的研究尚处于刚刚起步阶段。若能将其结构、性能与相应的氧化物有效关联起来,将为钙钛类矿功能材料的设计与开发提供必要的理论基础和实验依据。

参考文献

- [1] Taguchi H, Shimada M, Kanamadu F et al. J. Solid State Chem. 1976,18:299~302.
- [2] 白树林, 傅希贤, 桑丽霞 等. 高等学校化学学报, 2001, 22(4):663~665.
- [3] Murugesan T, Sarode P R, Gopaolakrishnan J et al. J. Chem. Soc. Daiton, 1980, 837~842.
- [4] Kikkawa S, Fujii Y, Miyamoto Y et al. J. Solid State Chem. 1998,139(2):233~237.

- [5] Murugesan T, Ramesh S, Gopaolakrishnan J et al. J. Chem. ,1981,38:165~172.
- [6] Madhusudan W H, Kollali S, Sarode P R et al. Pramana,1979,12:317.
- [7] Gopaolakrishnan J, Murugesan T, Hegde M S et al. J. Phys. C. 1979,12:5255~5259.
- [8] Jeeinek F. Series one, Inorganic Chemistry. Vol.5, Baltimore:University Park Press, 1972: 343.
- [9] Goodenough J B, Progress in Solid State Chemistry. Pergamon, R H(Ed)., New York, 1971, Vol.5:145.
- [10] Bronger W. Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structure. Reidel L F(Ed), Dordrecht, 1976:106.
- [11] De Vries A B, Haas C, J. Phys. Chem. Solids, 1973, 7: 400~405.