

Selecting of the Diffuse Reflectance Spectra Parameters for Identification of Oxygen Containing Admixtures and the Degree of Interaction in ZnS(ZnO)–Dy₂S₃ Systems

N.A. Chivireva, I.V. Stoyanova, V.F. Zinchenko, A.O. Stoianov, I.R. Magunov, O.S. Mazur, V.P. Antonovich*

Bogatskii Physicochemical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, Lyustdorfskaya dor. 86, Odessa, 65080 Ukraine, *e-mail: antonovichvp@ukr.net

Received: April 10, 2014; Accepted: May 06, 2014

Possibility of identification of Dysprosium(III) compounds – oxosulfide (Dy₂O₂S), sulfide (Dy₂S₃) and oxide (Dy₂O₃) under characteristics of spectra of diffuse reflectance (position, intensity and splitting of the bands caused by 4f-4f-electronic transitions in Dy³⁺ ion) in near IR-interval of a spectrum. Quantitative parameter $F(R)_{max}/F(R)_{IV}$ - the relation between intensities of the bands of reflectance corresponding to transitions ${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, ${}^6F_{11/2}$ and ${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ - is proposed making possible detecting presence of Dysprosium oxosulfide in samples of Zinc sulfide alloyed with Dy₂S₃ which is used as sulfidizing and oxygen-removing additive. It is established that the negative deviation from additivity of values of $F(R)$ of the bands of diffuse reflectance with increase of the content of Dysprosium sulfide in samples of ZnS-n%Dy₂S₃ can serve as the interaction characteristic of admixture (ZnO) and alloying (Dy₂S₃) components in studied systems.

Keywords: zinc sulfide, dysprosium sulfide, dysprosium oxosulfide identification, diffuse reflectance spectra parameters

Выбор параметров спектров диффузного отражения для идентификации кислородсодержащих примесей и степени взаимодействия в системах ZnS(ZnO)–Dy₂S₃

Н.А.Чивирева, И.В.Стойанова, В.Ф.Зинченко, А.О.Стойанов, И.Р.Магунов, О.С.Мазур, В.П.Антонович*

Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины, 65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86, Украина, *e-mail: antonovichvp@ukr.net

Поступила: 10 апреля 2014 г; Принята в печать: 06 мая 2014 г

Показана возможность идентификации соединений диспрозия (III) - оксосульфида (Dy₂O₂S), сульфида (Dy₂S₃) и оксида (Dy₂O₃) по характеристикам спектров диффузного отражения (положению, интенсивности и расщепленности полос, обусловленных 4f-4f-электронными переходами в ионе Dy³⁺) в ближней ИК-области спектра. Предложен количественный параметр $F(R)_{max}/F(R)_{IV}$ – отношение интенсивностей полос отражения, соответствующих переходам ${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, ${}^6F_{11/2}$ и ${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$, позволяющий судить о наличии оксосульфида диспрозия в образцах сульфида цинка, легированных Dy₂S₃, который используется в качестве досульфидирующей и кислородотнимающей добавки. Установлено, что отрицательное отклонение от аддитивности величин $F(R)$ полос отражения с возрастанием содержания сульфида диспрозия в образцах ZnS-n%Dy₂S₃ может служить характеристикой взаимодействия примесного (ZnO) и легирующего (Dy₂S₃) компонентов в изучаемых системах.

Ключевые слова: сульфид цинка, сульфид диспрозия, идентификация оксосульфида диспрозия, параметры спектров диффузного отражения

Пленкообразующие материалы (ПОМ) на основе сульфида цинка (ZnS) широко используются в ИК-оптике, оптоэлектронике и других областях современной техники. На функциональные свойства соответствующих ПОМ негативно влияет наличие различных кислородсодержащих примесей (в частности, ZnO), идентификация

(обнаружение) и определение содержания которых не предусмотрены нормативно-технической документацией.

Для устранения кислородсодержащих фаз из ZnS или перевода их в соединения, химически инертные в процессе нанесения оптических покрытий, используются различные легирующие

добавки, в частности, сульфиды лантанидов (Ln_2S_3), работающие как кислородотнимающие досульфидирующие реагенты [1,2], которые в процессе взаимодействия с примесями образуют оксосульфиды ($\text{Ln}_m\text{O}_n\text{S}_z$).

Для идентификации кислородсодержащих фаз используют преимущественно рентгеновский фазовый анализ (РФА), имеющий ряд ограничений, в частности, по чувствительности. В то же время для идентификации (обнаружения) различных соединений лантанидов (в том числе серу- и кислородсодержащих) эффективным оказался неразрушающий метод спектроскопии диффузного отражения (СДО) [3-5].

В настоящей работе предпринята попытка поиска параметров спектров ДО, позволяющих идентифицировать (обнаруживать) кислородсодержащие примеси в оптических материалах на основе сульфида цинка, легированного сульфидом диспрозия, и оценивать степень взаимодействия примесного и легирующего компонентов.

Экспериментальная часть

Аппаратура и оборудование. Запись спектров диффузного отражения проводили на регистрирующем спектрофотометре Lambda-9 (Perkin Elmer) со специальной приставкой в кюветах с толщиной слоя исследуемого порошкообразного материала 3мм относительно образца сравнения (MgO) в интервале длин волн 860-2100 нм.

Рентгеновский фазовый анализ проводили на автоматической установке ДРОН-ЗУМ в медном (CuK α) фильтрованном излучении (анодное напряжение 30 кВ, сила тока 20 мкА, входные щели 2 и 4 мм, щель на детекторе 0.1 мм).

Реагенты. Все реагенты, использованные для химического анализа, были квалификации «чда» и выше. Титрованные растворы (0.05М ЭДТА; 0.1М I_2) готовили и стандартизировали по известным прописям [6].

Объекты исследования. Объектами исследования являлись: оксосульфид диспрозия ($\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$), синтезированный из оксида и сульфида; композит $\text{ZnS-Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, синтезированный из оксида цинка и сульфида диспрозия, и продукты взаимодействия сульфида цинка различных партий с добавками сульфида диспрозия ($\text{ZnS-n\%Dy}_2\text{S}_3$).

Образцы синтезированы в высоко-температурной трубчатой печи RHTC80-450 (Naberthtem) в токе очищенного аргона ($t = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ час).

Результаты исследований и их обсуждение

Как было установлено ранее, для идентификации и дифференциации соединений лантанидов методами электронной спектроскопии, в частности – диффузного отражения, наиболее

информативным является ближний ИК-диапазон спектра [3].

В спектрах поглощения и диффузного отражения (ДО) соединений диспрозия в ближней ИК-области проявляются характеристические полосы, обусловленные $4f-4f$ электронными переходами в ионе лантанида. Положения максимумов, интенсивность и расщепленность данных полос существенно зависят от лигандного окружения, что может быть использовано для идентификации и обнаружения индивидуальных неорганических соединений. Отнесение полос и их характеристики для аква-ионов, оксида и сульфида диспрозия приведены в табл. 1.

Как уже отмечалось ранее [3], спектры ДО Dy_2S_3 характеризуются существенным bathochromic сдвигом большинства полос отражения по сравнению с полосами спектра Dy_2O_3 и большой гиперхромией, особенно значительной для полос, соответствующих переходам I, II, IV, а также существенным уменьшением расщепленности полос, соответствующих переходам II и IV (рис.1). Представлялось целесообразным количественно характеризовать спектры ДО отношениями интенсивностей полос отражения $F(R)/F(R)_{\text{max}}$, % или (и) отношением величин $F(R)_{\text{max}}$ к $F(R)$ менее интенсивных полос.

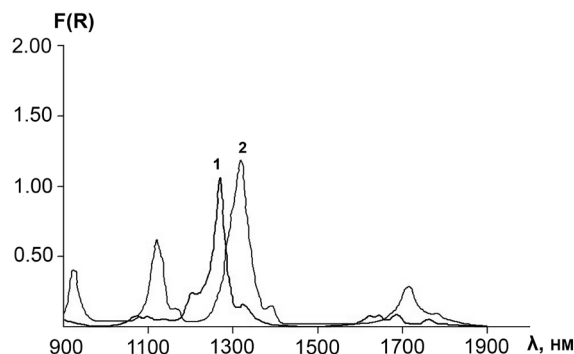
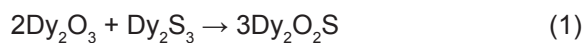


Рис.1. Спектры диффузного отражения Dy_2O_3 (1) и Dy_2S_3 (2).

Данные величины для оксида и сульфида диспрозия приведены в табл. 2. В случае расщепления полос для расчетов брали большие значения $F(R)$.

Из приведенных данных видно, что в спектрах ДО Dy_2O_3 минимальной интенсивностью обладает полоса I, а в спектрах Dy_2S_3 – полоса IV, в то время как полоса II остается второй по интенсивности в обоих соединениях. Можно предположить, что в спектрах ДО оксосульфидов диспрозия будут изменяться относительные интенсивности полос, а величины $F(R)_{\text{max}}/F(R)$ будут меньше, чем у оксида, но больше, чем у сульфида.

При проведении синтезов оксосульфидов диспрозия с целью дальнейшего изучения их спектров ДО предполагали получить два соединения согласно уравнениям реакций (1) и (2).



Для подтверждения состава синтезированных образцов был проведен их анализ на содержание основных компонентов (Dy, S). Определение общего диспрозия проводили комплексонометрически после жесткого кислотного вскрытия [10], а

определение общей серы – гравиметрически после переведения всех ее форм в сульфаты [11]. Для проверки наличия непрореагировавшего сульфида диспрозия проводили также иодометрическое определение сульфидной серы в так называемых «мягких» условиях (комнатная температура, разбавленная серная кислота), при которых титруется S²⁻-ион, входящий в Dy₂S₃, но не в Dy₂O₂S [11].

Таблица 1. Характеристики спектров поглощения акваионов и диффузного отражения оксида и сульфида диспрозия (III) в ближней ИК области.

Условный номер перехода	Электронный переход	[Dy(H ₂ O) _n] ³⁺		Dy ₂ O ₃			Dy ₂ S ₃	
		λ _{max} , нм [7,8]	ε _{max}	λ _{max} , нм [9]	λ _{max} , нм [3]	F(R) [3]*	λ _{max} , нм [3]	F(R) [3]*
I	⁶ H _{13/2} → ⁶ F _{7/2} (⁶ F _{5/2} [9])	908.5	2.40	900	885.0	0.056	916.0	0.352
		909.1						
II	⁶ H _{13/2} → ⁶ H _{7/2} ⁶ F _{9/2}	1102.0	1.80	1070	1066.6	0.083	1113.8	0.564
		1098.7						
III	⁶ H _{13/2} → ⁶ H _{9/2} ⁶ F _{11/2}	1300.0	1.07	1260	1261.8	1.065	1310.8	1.143
		1298.7						
IV	⁶ H _{13/2} → ⁶ H _{11/2}	1709.4		1635	1612.4	0.087	1709.0	0.257
				1685	1631.1			
				1765	1678.9			

*величины F(R) приведены за вычетом фоновых значений

Было установлено, что в образце «Dy₂O₂S» содержится (81.1±0.2)% масс. Dy (n = 3; S_r = 0.1%) и (8.0±0.1)% масс. S (n = 3; S_r = 0.2%), а соотношение компонентов составляет 2.0:1.0, что соответствует брутто-формуле. Найденные содержания основных компонентов в образце «Dy₂OS₂» таковы: C_{Dy} = (80.9±0.2)% масс. (n = 3; S_r = 0.1%); C_{Sобщ} = (8.5±0.3)% масс. (n = 3; S_r = 1.4%). Соотношение Dy:S = 1.9:1.0, что подтверждает превращение большей части Dy₂OS₂ (Dy:S = 1:1) в Dy₂O₂S. В обоих образцах не найдена сульфидная сера, титрующаяся в «мягких» условиях, следовательно, непрореагировавший Dy₂S₃ отсутствует.

РФА полученных образцов показал, что основной в образовавшихся продуктах является фаза оксосульфида Dy₂O₂S. По-видимому, термически нестойкий Dy₂OS₂ перешел в более устойчивый Dy₂O₂S (либо в твердый раствор на его основе).

Таблица 2. Относительные интенсивности полос отражения спектров ДО Dy₂O₃ и Dy₂S₃.

Условный номер перехода	Dy ₂ O ₃		Dy ₂ S ₃	
	F(R)/F(R) _{max} , %	F(R)/F(R) _{max}	F(R)/F(R) _{max} , %	F(R)/F(R) _{max}
I	5.5	18.0	28.4	3.2
II	7.8	12.8	49.3	2.0
III	100.0	1.0	100.0	1.0
IV	8.2	12.8	22.5	4.4

Таким образом, все экспериментальные данные, полученные различными методами, указывают на то, что в выбранных условиях синтеза по реакциям (1) и (2) получается преимущественно оксосульфид диспрозия Dy₂O₂S.

На рис.2 представлен спектр ДО Dy₂O₂S - продукта реакции (1), а в табл. 3 приведены параметры спектров обоих продуктов.

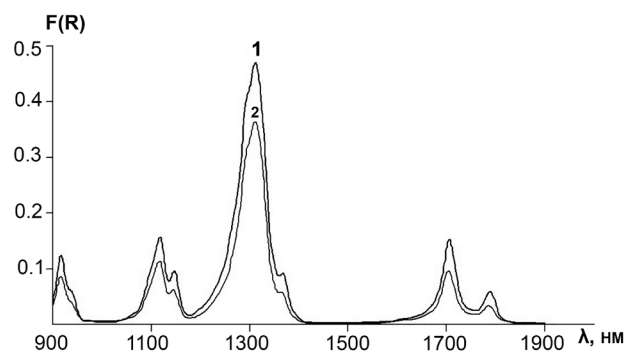


Рис.2. Спектры ДО оксосульфида диспрозия Dy₂O₂S (1) и продукта реакции 3 (2).

При сопоставлении данных, приведенных в табл. 2 и 3, видно, что в спектрах ДО продуктов реакции наблюдается возрастание относительной интенсивности полосы IV, соответствующей переходу ⁶H_{13/2} → ⁶H_{11/2}, имеющей также характерное расщепление. Фиксируется существенная гипохромия полосы перехода ⁶H_{13/2} → ⁶H_{9/2}; ⁶F_{11/2}

по сравнению с таковыми в спектрах оксида и сульфида диспрозия.

Можно отметить уменьшение расщепленности полосы ${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}; {}^6F_{9/2}$ в спектрах оксосульфида Dy_2O_2S по сравнению со спектром Dy_2O_3 и увеличение расщепления этой полосы по сравнению со спектром Dy_2S_3 .

Количественно изменения в спектрах систем с Dy_2O_2S по сравнению со спектрами Dy_2S_3 характеризуются возрастанием величин параметров $F(R)_{max}/F(R)_I$; $F(R)_{max}/F(R)_{II}$ (как предполагалось ранее), но уменьшением параметра $F(R)_{max}/F(R)_{IV}$ (*индекс относится к

условному номеру электронного перехода).

Для подтверждения механизма действия сульфида диспрозия как легирующей (кислородотнимающей) добавки к оптическому материалу на основе ZnS (ZnO) осуществлен синтез в соответствии с уравнением реакции (3):



РФА показал, что основными фазами в продукте реакции (3) являются Dy_2O_2S и ZnS. Параметры спектра ДО полученного образца приведены в табл. 4.

Таблица 3. Параметры спектров ДО продуктов реакций (1) и (2).

Условный номер перехода	Продукт реакции (1)				Продукт реакции (2)			
	λ_{max}	F(R)	$F(R)/F(R)_{max}, \%$	$F(R)_{max}/F(R)$	λ_{max}	F(R)	$F(R)/F(R)_{max}, \%$	$F(R)_{max}/F(R)$
I	912	0.115	23.2	4.0	912	0.150	28.5	3.5
II	1112	0.135	27.3	3.4	1112	0.190	36.4	2.7
III	1313	0.495	100.0	1.0	1313	0.522	100.0	1.0
IV	1700	0.150	30.3	3.1	1700	0.225	43.1	2.3

Таблица 4. Параметры спектра диффузного отражения продукта реакции (3).

Условный номер перехода	Продукт реакции (3)			
	λ_{max}	F(R)	$F(R)/F(R)_{max}, \%$	$F(R)_{max}/F(R)$
I	914.0	0.080	22.2	4.5
II	1113.0	0.105	29.1	3.4
III	1309.6	0.361	100.0	1.0
IV	1702.2	0.094	26.0	3.8

Характер спектра ДО продукта реакции (3), в котором доля ZnS относительно невелика, идентичен спектрам, полученным в отсутствие сульфида цинка (рис.2), однако, его количественные параметры несколько изменяются: в то время как $F(R)_{max}/F(R)_{II}$ остается практически неизменным, $F(R)_{max}/F(R)_{IV}$ увеличивается. Уменьшение абсолютных величин F(R) связано с меньшим содержанием Dy_2O_2S в образце.

Представляло интерес изучить спектры ДО систем, в которых Dy_2S_3 является легирующей добавкой, а ZnS – основной фазой. Параметры спектров трех серий образцов ZnS(ZnO)– Dy_2S_3 , в которых содержание Dy_2S_3 варьируется от 5 до 20% масс., представлены в табл. 5, а некоторые спектры – на рис.3. Анализ имеющихся данных позволил предположить, что на характер спектров ДО систем ZnS– Dy_2S_3 влияет наличие кислородсодержащих примесей в исходных компонентах, взятых для синтеза, особенно в ZnS.

Так, можно предположить, что в исходном ZnS,

использованном для синтеза образцов серии 1, содержание кислородсодержащих примесей мало, а продукты реакции представляют собой преимущественно твердые растворы (или механические смеси) Dy_2S_3 в ZnS. В данных системах влияние сульфида цинка сказывается в уменьшении относительной интенсивности полосы IV по сравнению со спектрами сульфида и оксосульфида Dy_2O_2S и, соответственно, в возрастании параметра $F(R)_{max}/F(R)_{IV}$.

Характер спектров ДО образцов серии 2 указывает на наличие в исходном ZnS кислородсодержащих примесей. Действительно, в спектре продукта взаимодействия системы с содержанием 7% масс. Dy_2S_3 наиболее интенсивный пик, соответствующий переходу ${}^6H_{13/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}; {}^6F_{11/2}$, расщеплен, и положение максимумов соответствует как оксиду (1260 нм), так и сульфиду/оксосульфиду (1310 нм). При этом возрастает относительная интенсивность полосы IV (по сравнению со спектрами образцов серии 1), появляется характерное расщепление.

Можно предположить, что в образцах данной серии присутствует оксосульфид диспрозия с примесью его оксида. В исходном образце ZnS, использованном для синтеза образцов серии 3, безусловно, содержались кислородсодержащие примеси, т.к. на спектре образца ZnS–Dy₂S₃ 5% масс. наблюдается характерное для Dy₂O₂S расщепление полос II и IV и уменьшение величины $F(R)_{\max}/F(R)_{IV}$ по сравнению со спектрами образцов серии 1. Спектр образца ZnS–Dy₂S₃ 18.7% масс. ближе по своему виду к спектру сульфида диспрозия, так как в данном продукте реакции должен быть его избыток после взаимодействия ZnO с Dy₂S₃ и превращения последнего в оксосульфид. Величина параметра $F(R)_{\max}/F(R)_{IV}$ для данного образца ниже, чем у сульфида, что можно считать дополнительным подтверждением наличия оксосульфида диспрозия.

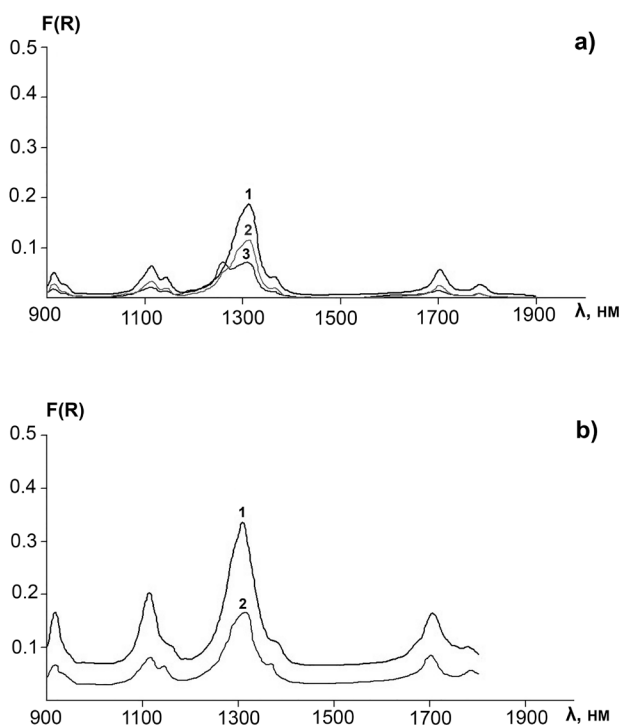


Рис 3. Спектры ДО систем:
а: ZnS – серия 2 (1 – 12; 2 – 9; 3 – 7)% Dy₂S₃;
б: ZnS – серия 3 (1 – 18.7; 2 – 5)% Dy₂S₃.

Таким образом, по спектрам ДО в ближней ИК области возможно различить оксид, сульфид и оксосульфид (Dy₂O₂S) диспрозия. Спектрам ДО оксосульфида диспрозия присуще увеличение относительной интенсивности полосы, соответствующей переходу IV, по сравнению со спектрами оксида и сульфида, а также характерное расщепление полос, соответствующих переходам II и IV. Характер спектра оксосульфида диспрозия, образующегося в системе ZnS–Dy₂S₃, зависит от наличия кислородсодержащих примесей в исходном образце ZnS. Наиболее подходящим

из рассмотренных количественных параметров спектров ДО для обнаружения оксосульфида диспрозия в продуктах взаимодействия ZnS и Dy₂S₃ представляется параметр $F(R)_{\max}/F(R)_{IV}$; при его значениях менее 4–4.2 можно достоверно установить наличие Dy₂O₂S в исследуемом образце.

Обнаружена определенная закономерность в изменении величины $F(R)$ от содержания Dy₂S₃ в образцах, а именно: с увеличением содержания Dy₂S₃ интенсивность полос поглощения в целом возрастает. Это особенно отчетливо наблюдается для систем типа ZnS(ZnO)–Dy₂S₃, причем наиболее четко указанная закономерность проявляется для сульфида цинка, полученного одним способом (например, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, серия 1). Известно, что для систем, представляющих собой механическую смесь или твердые растворы, в которых отсутствует химическое взаимодействие, изменение какой-либо величины (например, $F(R)$) с изменением состава подчиняется правилу аддитивности. В этом случае с достаточной точностью выполняется известное уравнение Пуанкаре [12]:

$$F(R) = F(R)_1(1-x) + F(R)_2x \quad (4),$$

где $F(R)_1$ – функция Кубелки-Мунка для данной полосы I-го компонента, $F(R)_2$ – то же для второго компонента, x – содержание (мольная доля) второго компонента (в данном случае Dy₂S₃) в смеси.

Конечно, в данном случае образование твердых растворов в исследуемых системах весьма проблематично. Скорее можно говорить о механической смеси компонентов системы, свойства которой определяются не только их содержанием, но и степенью дисперсности, поверхностной активностью и т.д. Расчет мольной доли проводили с учетом лишь двух компонентов. Так, в модельных системах Dy₂O₃–Dy₂S₃ и ZnO–Dy₂S₃ в качестве таковых брали исходные компоненты, а в реальных системах ZnS(ZnO)–Dy₂S₃ – основное вещество (ZnS) и добавка (Dy₂S₃) без учета примеси (ZnO), величина которой была весьма неопределенной.

В то же время в системах с выраженным химическим взаимодействием должны наблюдаться отрицательные отклонения от вышеприведенной аддитивной зависимости.

Предложен параметр $\gamma = F(R)_{\text{эксп.}}/F(R)_{\text{расч.}}$, позволяющий провести полуколичественную оценку степени химического взаимодействия между компонентами системы.

Как видно из данных табл. 6, в большинстве случаев этот параметр заметно меньше единицы. Примечательно, что для систем, в которых может происходить (и происходит) реакция образования оксосульфидов (системы Dy₂O₃–Dy₂S₃), значения γ заметно выше по сравнению с таковыми для

систем, в которых, помимо реакции образования оксосульфидов, происходят реакции обмена ($ZnO-Dy_2S_3$). Характерным также является заметное возрастание параметра γ в системах $ZnS(ZnO)-Dy_2S_3$. Это, вероятно, связано с сильным взаимодействием в системе $ZnO-ZnS$ [13]. Причины положительных отклонений от аддитивной зависимости ($\gamma > 1$), имеющих место в

системах $ZnS(ZnO)-Dy_2S_3$, особенно, с небольшим содержанием добавки Dy_2S_3 , пока неясны. Возможно, это явление обусловлено какими-то окислительно-восстановительными реакциями между компонентами основы (ZnS, ZnO, ZnS_2) и добавкой (Dy_2S_3). Нельзя исключать также влияния размерного фактора на коэффициент рассеяния в функции $F(R)$.

Таблица 5. Параметры спектров ДО систем $ZnS-Dy_2S_3$.

Серия	Обра- зец, % масс. Dy_2S_3	Номер перехода / λ , нм											
		I/913±3			II/1111±3			III/1311±4			IV/1702±2		
		F(R)	F(R)/ F(R) _{max'} %	F(R) _{max'} / F(R)	F(R)	F(R)/ F(R) _{max'} %	F(R) _{max'} / F(R)	F(R)	F(R)/ F(R) _{max'} %	F(R) _{max'} / F(R)	F(R)	F(R)/ F(R) _{max'} %	F(R) _{max'} / F(R)
1	5.0	0.025	25.0	4.0	0.040	40.0	2.5	0.100	100.0	1.0	0.015	15.0	6.7
	10.0	0.027	18.0	5.6	0.030	20.0	5.0	0.150	100.0	1.0	0.015	10.0	10.0
	15.0	0.032	18.8	5.3	0.042	24.7	4.0	0.170	100.0	1.0	0.015	8.8	11.3
	20.0	0.061	24.5	4.1	0.078	31.3	3.2	0.249	100.0	1.0	0.020	8.0	12.4
2	7.0	0.016	24.6	4.1	0.020	30.8	3.2	0.065 (1260)	100.0	1.0	0.015	23.1	4.3
	9.0	0.026	23.6	4.2	0.032	29.1	3.4	0.065 (1310)	100.0	1.0	0.025	22.7	4.4
	12.0	0.040	21.3	4.7	0.055	29.3	3.8	0.188	100.0	1.0	0.045	23.9	4.2
	5.0	0.037	28.5	3.5	0.046	35.1	2.8	0.131	100.0	1.0	0.041	31.3	3.2
3	18.5	0.098	37.0	2.7	0.127	47.9	2.1	0.265	100.0	1.0	0.079	29.8	3.3

Таблица 6. Соотношение $F(R)_{экс.}/F(R)_{расч.}$ для образцов систем $ZnS(ZnO)-Dy_2O_3-Dy_2S_3$.

Состав, % масс. Dy_2S_3	Номер электронного перехода / λ , нм			
	I/913±3	II/1111±3	III/1311±4	IV/1702±2
$2Dy_2O_3 + Dy_2S_3 (38.0)/Dy_2O_2S$	0.43	0.51	0.45	1.10
$Dy_2O_3 + 2Dy_2S_3 (69.3)/Dy_2OS_2$	0.58	0.46	0.47	1.10
$2ZnO + Dy_2S_3 (72.1)/2ZnS + Dy_2O_2S$	0.31	0.26	0.44	0.51
$^1ZnS(ZnO)-Dy_2S_3 (5)$	1.39	1.43	1.75	1.54
$^3ZnS(ZnO)-Dy_2S_3 (5)$	2.22	1.64	2.30	3.15
$^2ZnS(ZnO)-Dy_2S_3 (7)$	0.64	0.51	0.81	0.38
$^2ZnS(ZnO)-Dy_2S_3 (9)$	0.81	0.63	1.07	1.09
$^1ZnS(ZnO)-Dy_2S_3 (10)$	0.77	0.54	1.32	0.58
$^2ZnS(ZnO)-Dy_2S_3 (12)$	0.95	0.81	1.37	1.45
$^1ZnS(ZnO)-Dy_2S_3 (15)$	0.60	0.50	0.99	0.39
$^3ZnS(ZnO)-Dy_2S_3 (18,7)$	1.48	1.13	1.24	1.55
$^1ZnS(ZnO)-Dy_2S_3 (20)$	0.87	0.70	1.09	0.39

Примечание: 1ZnS – серия 1; 2ZnS – серия 2; 3ZnS – серия 3.

Заключение

Таким образом, по установленным закономерностям изменения интенсивности полос $4f-4f$ электронных переходов в

ионе Dy^{3+} (ближний ИК-диапазон) при анионной замене S^{2-} на O^{2-} в системах $ZnS-ZnO-Dy_2S_3-Dy_2O_3$ возможно проводить качественную идентификацию (обнаружение) веществ и степени их взаимодействия.

Литература

1. Зинченко В.Ф., Магунов И.Р., Стоянова И.В., Мазур О.С., Чигринов В.Э. Исследование взаимодействия в системе ZnS(ZnO)- Dy₂S₃. *Журн. неорганической химии*. 2013, 58(9), 1154-1158.
2. Zinchenko V.F., Chivireva N.O., Kocherba G.I., Markiv V.Ya., Belyavina N.M. Influence of Ln₂S₃ (Ln-Gd,Dy) dopant on the crystal structure and optical properties of zinc sulfide. *Chem. Met. Alloys*, 2010, 3(3), 75-82.
3. Антонович В.П., Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П. Идентификация и количественное определение некоторых неорганических соединений лантанидов спектроскопией диффузного отражения. *Журн. аналит. химии*, 2007, 62(3), 263.–269.
4. Чивирева Н.А., Антонович В.П., Зинченко В.Ф., Мешкова С.Б., Стоянова И.В. Приведенная электронная поляризуемость анионов как фактор, характеризующий смещение полос в 4f – спектрах диффузного отражения неорганических соединений лантанидов. *Укр.хим.журн.*, 2007, 73(6), 67-71.
5. Стоянова И.В., Чивирева Н.А., Стоянов А.О., Зинченко В.Ф., Тимухин Е.В., Антонович В.П. Некоторые возможности вещественного анализа функциональных материалов на основе фторидов редкоземельных элементов. *Методы и объекты химического анализа*, 2011, 6(3), 149-158.
6. Сусленникова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. М.: Химия.1968.-144с.
7. Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K. Electronic energy levels in lanthanide aqua-ions. I. Pr³⁺,Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ and Tm³⁺. *J. Chem. Physics*. 1968. 49(10), 4424-4442.
8. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наук. думка, 1989.-256 с.
9. White W.B. Diffuse reflectance spectra of rare- earth oxides. *Appl. Spectrosc.*, 1967, 21(3), №3, 167-171.
10. Антонович В.П., Чивирёва Н.А., Стоянова И.В., Зинченко В.Ф., Ефрюшина Н.П., Ласовская О.Н., Голик Н.Н. Рациональное сочетание растворения некоторых неорганических соединений РЗЭ и определения в них химических форм основных компонентов. *Журн.аналит. химии*, 2003, 38(11), 1165-1171.
11. Чивирева Н.А.,Стоянова И.В., Магунов И.Р., Зинченко В.Ф., Стоянов А.О., Антонович В.П. Определение химических форм компонентов в сульфотридах лантанидов и продуктах их взаимодействия с оксидом цинка. *Укр.хим.журнал*, 2012, 78(4), 120-124.
12. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия.1978.-248с.
13. Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений A^{IV}B^{VI}. К.: Наукова думка, 1982. С.14.