

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського

МАЗУР ОЛЬГА СЕРГІЇВНА



УДК 535+546.47:221.1:650

**ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ ZnS (ZnO) – Ln₂S₃ (LnSF):
ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Одеса – 2018

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано у відділі хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України

Науковий керівник: кандидат хімічних наук
МАГУНОВ Ігор Робертович,
Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
НАН України, м. Одеса, старший науковий співробітник
відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
БАРЧІЙ Ігор Євгенович,
Ужгородський національний університет
МОН України, м. Ужгород,
завідувач кафедри неорганічної хімії

кандидат хімічних наук, доцент
ХОМА Руслан Євгенійович,
Одеський національний університет
ім. І.І. Мечникова МОН України, м. Одеса,
доцент кафедри аналітичної хімії

Захист відбудеться «13» березня 2018 р. о 13:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 41.219.01 у Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського НАН України за адресою: 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України (м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86)

Автореферат розіслано « 31 » січня 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради, к.х.н.



Снурнікова О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Серед розмаїття оптичних матеріалів сульфід цинку виділяється унікальним набором оптичних, фотоелектричних й електрофізичних властивостей, що зумовлює його широке застосування в оптоелектроніці та лазерній техніці. ZnS – традиційний матеріал, який використовується в різних галузях промисловості, зокрема, при виготовленні різноманітних оптичних приладів: елементів прохідної оптики лазерних систем, що працюють від видимої до ближньої та середньої областей ІЧ діапазону, лінз, призм і дзеркал, захисних вікон для авіаційних і космічних апаратів (FLIR – системи), в тепловізорах, для виготовлення оптичної кераміки.

Нанесення тонких плівок на оптичні елементи призводить до покращення багатьох оптичних, механічних та експлуатаційних характеристик приладів. Тому актуальною є розробка матеріалів на основі сульфиду цинку з покращеними властивостями в тонких плівках. Сульфід цинку має високу механічну і термічну стійкість, широку область прозорості в оптичному діапазоні (видима та ІЧ область спектру), високий показник заломлення ($n=2,25-2,30$), що робить його незамінним при виготовленні тонкоплівкових покриттів (захисних, інтерференційних, відбиваючих, просвітлюючих тощо).

Для оптичних матеріалів зі стабільним валентним станом катіону головними стають проблеми, пов'язані з порушенням стехіометрії, фазовою нестабільністю і наявністю ізоструктурних домішок, що погіршують властивості покриттів й деталей з оптичного матеріалу.

Оксид цинку (кристалічна структура – вюртцит) присутній практично в усіх матеріалах на основі сульфиду цинку, незалежно від технології отримання ZnS, утворюючи як окрему фазу, так і тверді розчини з високотемпературною модифікацією ZnS зі структурою вюртциту. Оксидні домішки істотно погіршують оптичні та експлуатаційні властивості отриманих з сульфиду цинку покриттів та оптичних виробів. Наявність значної кількості ZnO в сульфіді цинку призводить до необхідності нівелювати його негативний вплив шляхом введення легуючих добавок. Легуючі добавки мають сульфідувати оксид цинку, пов'язуючи Оксиген у нелеткі, хімічно стійкі сполуки і при цьому не погіршувати покриттів на основі сульфиду цинку та сприяти досягненню стехіометрії сульфиду цинку в покритті.

Такими властивостями володіють сесквісульфіди лантанідів (Ln_2S_3), зокрема, сульфіді елементів середини лантанідного ряду – Gd_2S_3 і Dy_2S_3 , які мають більш низьку вартість у порівнянні з їхніми аналогами за рядом, що є важливим у виробництві, і сульфофториди лантанідів (LnSF). При легуванні вони мають перетворювати оксидні домішки в сульфіді цинку на оксосульфід або оксофторид лантаніду, відповідно. Тому актуальним є з'ясування можливості використання вищевказаних легуючих добавок до плівкоутворюючого матеріалу (ПУМ) ZnS і дослідження механізму їх дії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота безпосередньо пов'язана та виконувалася у відповідності з науково-дослідницькими роботами відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України: «Дослідження

впливу реакцій подвійного обміну в системах на основі сполук лантанід – метал (II) на функціональні властивості нових оптичних матеріалів» (державний реєстраційний номер 0110U002229) 2010-2012 рр.; «Дослідження реакцій заміщення оксид-аніонів в кисневмісних халькогенідах і фторидах металів II-IV груп та його впливу на функціональні властивості плівкоутворюючих матеріалів» (державний реєстраційний номер 0113U001259) 2013-2015 рр.

Мета дослідження. Отримання плівкоутворюючого матеріалу на основі сульфїду цинку з високими оптичними та експлуатаційними характеристиками шляхом зв'язування оксигенвмісних домішок за допомогою обмінних твердофазних реакцій з сульфїдами і сульфофторидами лантанїдів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- з'ясувати вплив оксигенвмісних домішок на властивості халькогенїдних плівкоутворюючих матеріалів і тонкоплівкових покриттів з них;
- спрогнозувати взаємодію в досліджуваних системах на основі термодинаміки і концепцій кислотності-основності та м'якості-жорсткості;
- кількісно оцінити вміст оксидних домішок у ZnS;
- оптимізувати умови отримання сульфофторидів лантанїдів LnSF;
- визначити фазовий склад продуктів обмінних реакцій в системах ZnS(ZnO)-Ln₂S₃(LnSF) (Ln – лантанїд);
- визначити оптимальні умови зв'язування оксидних домішок в сульфїді цинку добавками сульфїдів і сульфофторидів лантанїдів;
- випробувати ПУМ шляхом термічного випаровування у вакуумі, отримати тонкоплівкові покриття на основі легованого сульфїду цинку та визначити їх оптичні і експлуатаційні параметри.

Об'єкт дослідження. Твердофазні взаємодії в системах ZnS(ZnO)-Ln₂S₃(LnSF). Фізико-хімічні властивості отриманих сполук (композитів).

Предмет дослідження. Фазовий склад продуктів взаємодії в системах ZnS(ZnO)-Ln₂S₃(LnSF). Вплив фазового складу на електронно-оптичні властивості отриманих композитів. Оптичні та експлуатаційні параметри покриттів на основі ПУМ ZnS, легованого Ln₂S₃(LnSF).

Методи дослідження. Електронна спектроскопія дифузного відбиття; ІЧ спектроскопія пропускання; термогравіметричний та диференційний термічний аналіз; візуально-політермічний аналіз; рентгенівський фазовий аналіз матеріалів; хімічний аналіз; люмінесцентна спектроскопія; термічне випаровування у вакуумі для нанесення тонкоплівкових покриттів; спектрофотометрія та рефрактометрія тонкоплівкових покриттів; визначення механічної та термічної міцності покриттів.

Наукова новизна отриманих результатів:

- вперше вивчено обмінну взаємодію в системах ZnO-LnSF (де Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) та ідентифіковано продукти взаємодії – ZnS і LnOF;
- визначено оптимальні умови отримання сульфофторидів лантанїдів;
- вперше встановлено обмінну взаємодію між оксидом цинку ZnO та сульфїдами лантанїдів складу Ln₂S₃ (де Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) та ідентифіковано продукти взаємодії – ZnS і Ln₂O₂S;

- уточнено фазову діаграму стану системи $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$, показано, що діаграма є евтектичного типу з областями обмежених твердих розчинів на основі вихідних сполук;

- розроблено напівемпіричну (візуальну) оцінку кількості оксидних домішок в промислових оптичних матеріалах на основі сульфїду цинку за допомогою обмінної реакції з сульфїдом диспрозію та ідентифікації оксосульфїду диспрозію $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, що утворюється в результаті реакції, за допомогою спектроскопії дифузного відбиття;

- запропоновано загальний механізм мінімізації негативного впливу оксидних домішок в сульфїді цинку шляхом спрямованого перетворення їх на термостабільні та хімічно малоактивні сполуки;

- отримано оптичні матеріали $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$ і ZnS-LaSF з підвищеною адгезією до підкладки та покращеними механічними властивостями (група 0) покриттів на їх основі.

Практична цінність отриманих результатів. Отримані в даній роботі результати з обмінної взаємодії між оксидними домішками, що містяться в промислових оптичних матеріалах на основі сульфїду цинку, та сульфїдами (сульфофторидами) лантанідів дозволяють оптимізувати умови синтезу і визначити склад модифікованого ПУМ ZnS . Отримані у такий спосіб у вигляді порошку і таблеток зразки модифікованого сульфїду цинку показали в тонкоплівкових покриттях підвищені механічні та експлуатаційні характеристики, які можуть бути застосовані в якості інтерференційних покриттів в ІЧ оптиці.

Особистий внесок здобувача. Представлені в роботі та опубліковані у співавторстві результати дослідження отримані за безпосередньою участю автора на усіх етапах роботи. Здобувачем особисто проведено синтез зразків систем ZnS(ZnO) – $\text{Ln}_2\text{S}_3(\text{LnSF})$ (де $\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm}$). Постановка завдання дослідження, вибір шляхів його вирішення, висновки та наукові узагальнення дисертаційної роботи виконані спільно з науковим керівником с.н.с. Магуновим І.Р. Вивчення спектрів дифузного відбиття проведено здобувачем спільно зі с.н.с. Стояною І.В. Хімічний аналіз зразків систем проведено спільно зі с.н.с. Стояною І.В. та с.н.с. Чівіревою Н.О. Диференційно-термічний аналіз та інтерпретація отриманих даних виконані спільно з н.с. Єрєміним О.Г. Рентгенівський фазовий аналіз індивідуальних сполук та бінарних систем проведено спільно з Ковалевською І.П. Нанесення покриттів і вивчення їх оптичних і експлуатаційних властивостей проводили спільно з Чигриновим В.Е. (КП ЦКБ «Арсенал», м.Київ). Люмінесцентний аналіз проведено спільно з н.с. Смолою С.С.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися й обговорювалися на наступних конференціях: IV та V Всеукраїнських наукових конференціях студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення” (Донецьк, 2010, 2011); VIII, XI та XII Всеукраїнських конференціях молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (Харків, 2010, 2014, 2016); XIII та XIV Міжнародних конференціях з фізики і технології тонких плівок (МКФТТП-XIII, XIV) (Івано-Франківськ, 2011, 2013); XVI Conference of Young scientists and students-chemists of southern region of Ukraine with international participation dedicated to the 85th anniversary of academician of AS USSR A.V. Bogatsky (Odessa, 2014); Київській конференції з аналітичної хімії:

Сучасні тенденції (Київ, 2014); XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, 2014); Восьмой Международной конференции „Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий” (Киев, 2014); XVII конференции молодых ученых и студентов-химиков Южного региона Украины с международным участием (Одесса, 2015); VII міжнародній науково – технічній конференції „Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження” (Дніпропетровськ, 2015); XVIII Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2016).

Публікації. Основний зміст дисертації викладено у 20 роботах, у тому числі 5 статтях у наукових журналах та збірниках наукових праць, тезах 14 доповідей, 1 патенті на винахід.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків і списку цитованої літератури (157 найменувань). Роботу викладено на 150 сторінках, вона містить 24 таблиці та 52 рисунки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано її мету, визначено основні завдання дослідження, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** наведено літературні дані про фізико-хімічні властивості сульфїду цинку, який використовуються в якості матеріалу з високим показником заломлення для інтерференційної оптики. Розглянуто методи синтезу сульфїду цинку, а також способи покращення його властивостей для використання в ІЧ оптиці. Виявлено, що широкому використанню ZnS, зокрема, в оптиці, перешкоджає наявність оксидних домішок. Існуючі методи контролю ZnO в цинксульфїдному матеріалі досить трудомісткі та затратні. Розглянуто властивості та методи синтезу сульфїдів та сульфофторидів лантанїдів.

З аналізу літературних даних випливає, що поліпшення характеристик сульфїду цинку пов'язано з усуненням наявної в ньому оксидної складової. Ефективним в цьому випадку може виступати легування вихідного матеріалу сульфїдами та сульфофторидами лантанїдів, що працюють як досульфїдуючі реагенти.

У **другому розділі** описано використані реактиви, наведено методики синтезу і підготовки вихідних сполук для одержання сульфофторидів лантанїдів, систем ZnS (ZnO)-Ln₂S₃(LnSF), а також методи ідентифікації та аналізу одержаних продуктів.

Моделювання процесів взаємодії оксидної домішки з легуючою добавкою проведено на базі ZnO, що отримано шляхом термічного розкладання гідроксокарбонату цинку кваліфікації ос.ч. Індивідуальні сульфїди лантанїдів синтезовано з елементних металів та Сульфур у шляхом тривалої термообробки в ампулах з кварцового скла. Індивідуальні фториди лантанїдів одержано твердофазним фторуванням оксидів лантанїдів біфторидом амонію, а також взаємодією основних карбонатів лантанїдів з фторидною кислотою з подальшим випаровуванням та додаванням фториду амонію (3 моль на 1 моль LnF₃).

При проведенні твердофазного синтезу сульфохлоридів розрахункові кількості сульфідів та фторидів змішували в агатовій ступці, спресовували у вигляді таблеток та піддавали тривалій (~ 6 годин) високотемпературній обробці при 700-1100°C в реакторі з кварцового скла у високотемпературній трубчастій (горизонтальній) печі в інертному середовищі, а також у вакуумованих кварцових ампулах. Аналогічним чином шляхом термообробки сумішей отримували продукти взаємодії між ZnO (ZnS) та сульфідами й сульфохлоридами лантанідів.

У роботі використано наступні експериментальні методи дослідження:

- диференційний термічний (ДТА) та термогравіметричний (ТГА) аналіз ("Derivatograph D-1000" виробництва MOM, Угорщина) проводили в режимі безперервного нагріву зі швидкістю 5 або 10°C/хв.;

- спектроскопія дифузного відбиття (СДВ) в координатах $F(R) = f(\lambda, \text{нм})$, де $F(R)$ – функція Кубелки-Мунка, що описується рівнянням:

$$F(R) = (1-R)^2/2R = k/s, \quad (1)$$

де R – відносне відбиття, k та s – коефіцієнти поглинання і розсіювання, відповідно. Виміри проводили на спектрофотометрі «Lambda-9» (Perkin-Elmer, США) зі спеціальною приставкою в кюветах з товщиною шару досліджуваного порошкоподібного матеріалу не менше за 3 мм, відносно зразка порівняння (MgO) в діапазоні хвиль 200-2500 нм;

- коливальні (ІЧ) спектри зразків знімали в режимі пропускання на ІЧ Фур'є-спектрофотометрі Frontier Perkin-Elmer (США) в діапазоні хвильових чисел 4000-200 см^{-1} . Досліджувані зразки запресовували в матрицю попередньо просушеного при 180°C CsI високої чистоти в співвідношенні 1:20;

- спектри люмінесценції отримували на спектрофлуориметрі «Fluorolog FL 3-22» (безозонова 450 Вт ксенонова лампа), обладнаному для вимірювань як при кімнатній температурі, так і при 77К з використанням фотоелектронного помножувача R928P (Hamamatsu, Японія) для видимої області і фоторезисту InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc., США) для ІЧ області;

- рентгенівський фазовий аналіз (РФА) проводили на автоматизованому рентгенівському апараті ДРОН-3УМ. Дифракційні спектри одержували у режимі безперервної зйомки із застосуванням мідного фільтрованого випромінювання;

- покриття наносили у вакуумній установці ВУ-1А при залишковому вакуумі $(2-3) \cdot 10^{-3}$ Па. Випаровування проводили резистивним методом з молібденового човника з різними швидкостями нанесення при струмі, достатньому для початку випаровування;

- хімічний аналіз зразків ПУМ на основі ZnS проводили як на загальний вміст Сульфуру та Цинку, так і на оксид цинку, елементний Сульфур, сульфід-йон й дисульфід-йон, а також на вміст лантаніду лежучої добавки. Визначення загального вмісту Цинку проводили методом комплексонометричного титрування з використанням еріохром чорного Т в якості індикатора. Загальний вміст Сульфуру визначали гравіметричним методом, який полягає в окисненні всіх форм Сульфуру до SO_4^{2-} з їх подальшим осадженням в формі BaSO_4 . Аналіз на вміст йонів лантанідів (III) проводили за стандартними методиками (методом

комплексонометричного титрування після жорсткого кислотного розкладання в середовищі H_3BO_3 та сильної мінеральної кислоти).

У **третьому розділі** представлено результати дослідження сульфїду цинку, отриманого різними технологічними способами, проведено прогнозування процесів, можливих в системах $\text{ZnO}(\text{ZnS})\text{-Ln}_2\text{S}_3(\text{LnSF})$, а також наведено експериментальні результати із синтезу деяких сульфогторидів лантанїдів.

Досліджено зразки сульфїду цинку, отриманого різними технологічними способами, виробленого різними країнами: CVD способом (виробництва КНР, далі ZnS-China), методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС) (м. Одеса) та сірководневим способом (м. Ставрополь).

За даними РФА, зразок ZnS-China складається з двох фаз – у більшій кількості сфалериту (кубічна модифікація) і у якості домішки – фази вюртциту (гексагональна модифікація). Індивідуальну фазу ZnO методом РФА виявити не вдалося, можливо, через її незначний вміст або впровадження в кристалічну решітку ZnS, переважно вюртцитного типу.

РФА сульфїду цинку, отриманого СВС способом, показує, що в зразку присутня суміш двох кристалічних модифікацій (ZnS-3C – кубічна, ZnS-2H – гексагональна), причому кількість основних поліморфних форм істотно залежить як від технологічних режимів синтезу в цілому, так і від розподілу матеріалу проби за обсягом булі.

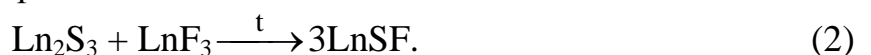
Рентгенівський аналіз зразка, отриманого сірководневим способом, показує наявність двох, практично рівних за вмістом, модифікацій сульфїду цинку (вюртцит і сфалерит). Періоди кристалічних решіток становлять $a=3,822(4) \text{ \AA}$, $c=6,256(6) \text{ \AA}$ (ZnS-2H) і $a=5,407(5) \text{ \AA}$ (ZnS-3C), відповідно.

РФА таблетованого матеріалу залишків з човників-випарників після резистивного випаровування показує, що незалежно від умов синтезу, сульфід цинку в процесі випаровування, як правило, переходить в ZnS-2H модифікацію, з параметрами $a=3,818(1) \text{ \AA}$, $c=6,252(1) \text{ \AA}$.

Показано відмінності в термічній поведінці досліджуваних матеріалів, які можна пояснити наявністю домішок, зокрема ZnO. Хімічний аналіз показав наявність оксиду цинку в усіх зразках; найменше – в зразку ZnS-China, в двох інших – від 3 до 5% мас. Зазначена домішка негативно впливає на властивості одержуваних з сульфїду цинку покриттів. Окрім оксиду цинку, можлива присутність й інших оксидних домішок, зокрема, сульфату цинку і твердих розчинів на основі ізоморфних вюртцитові оксиду і сульфїду цинку.

Проведено дослідження синтезу сульфогторидів деяких лантанїдів.

Синтез LnSF (de Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm). Як впливає з даних ДТА (рис.1), взаємодія реагентів відбувається за складним багатостадійним процесом, який супроводжується проявом низки теплових ефектів, що свідчать про перебіг реакцій з утворенням сульфогторидів лантанїдів за схемою:



Взаємодія Ln_2S_3 з LnF_3 розпочинається за температури близько 600°C та закінчується за температури приблизно 900°C , а отримані сполуки LnSF стабільні до 1100°C . Це слід взяти до уваги при отриманні легованого матеріалу на основі сульфїду цинку.

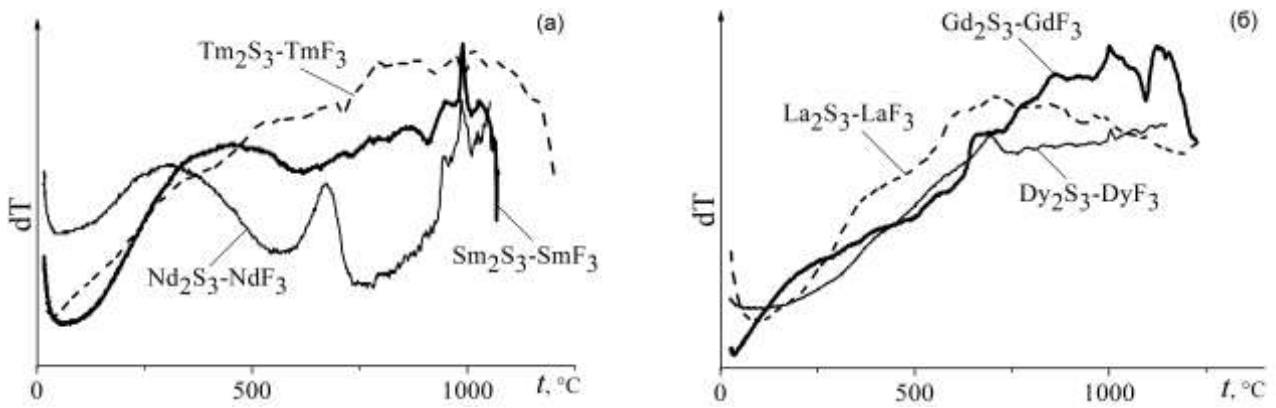


Рис. 1 – Термографічні криві взаємодії у сумішах $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{-LnF}_3$ (1:1)

Крім того, візуально (а також за допомогою СДВ) підтверджено утворення сульфохлоридів лантанідів за зміною кольору шихти в процесі прожарювання (табл.1).

Таблиця 1 – Кольорові характеристики вихідних компонентів і продуктів реакції

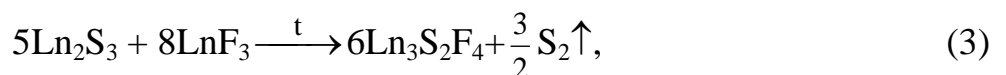
Ln	Ln_2S_3	LnF_3	LnSF
La	жовтий	білий	зеленкувато-жовтий
Nd	темно-вишневий	бузковий	салатовий
Sm	буро-помаранчевий	білий	жовтувато-салатовий
Gd	вишневий	білий	зеленкувато-жовтий
Dy	червоний	білий	зеленкувато-жовтий
Tm	світло-жовтий	білий	білий

Згідно з даними РФА (табл. 2), у випадку синтезу сульфохлоридів лантану, неодиму, гадолінію і диспрозію утворюється лише одна фаза складу LnSF тетрагональної сингонії (структурний тип PbFCl), без фазових домішок, характерного кольору.

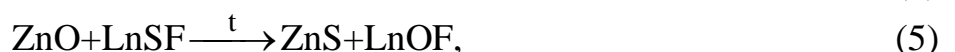
Таблиця 2 – Дані РФА зразків LnSF (де $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}$)

LnSF	Фазовий склад системи
LaSF	LaSF тетрагональний, без фазових домішок
NdSF	NdSF тетрагональний, без фазових домішок
SmSF	SmSF тетрагональний, х – фази (домішка)
GdSF	GdSF тетрагональний, без фазових домішок
DySF	DySF тетрагональний, без фазових домішок
TmSF	TmSF (деформований), TmF_3 (домішка), х – фази

При синтезі сульфохлоридів самарію і тулію, крім звичайних фаз складу SmSF і TmSF , утворюються (в разі тулію – в значній кількості) сторонні фази. Вони можуть бути ідентифіковані як змішані сульфохлориди різновалентних лантанідів (Ln(III) і Ln(II)) складу $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_4$. Їх утворення в умовах інертної атмосфери, ймовірно, відбувається за схемою:



Для теоретичного обґрунтування можливості здійснення процесів взаємодії в системах $\text{ZnO-Ln}_2\text{S}_3(\text{LnSF})$ проведено термодинамічну оцінку можливості перебігу реакцій (4) та (5)



розраховані значення енергії Гіббса і ентальпії утворення. Проведення таких розрахунків є складним через відсутність термодинамічних даних для оксосульфідів деяких лантанідів. Тому для твердофазних реакцій прийнято $\Delta H_{298}^0 \approx \Delta G_{298}^0$.

Значення вільної енергії Гіббса для всіх реакцій набуває від'ємних значень (табл. 3), що свідчить про можливість сульфидування оксиду цинку.

Таблиця 3 – Розрахункові значення ΔH_{298}^0 обмінних реакцій в системах ZnO-Ln₂S₃

№ п/п	Схема реакції	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
1	$2\text{ZnO} + \text{La}_2\text{S}_3 = 2\text{ZnS} + \text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	-164,5
2	$2\text{ZnO} + \text{Nd}_2\text{S}_3 = 2\text{ZnS} + \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	-230,4
3	$2\text{ZnO} + \text{Sm}_2\text{S}_3 = 2\text{ZnS} + \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$	-159,2
4	$2\text{ZnO} + \text{Gd}_2\text{S}_3 = 2\text{ZnS} + \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	-148,9
5	$2\text{ZnO} + \text{Dy}_2\text{S}_3 = 2\text{ZnS} + \text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$	-152,3
6	$2\text{ZnO} + \text{Tm}_2\text{S}_3 = 2\text{ZnS} + \text{Tm}_2\text{O}_2\text{S}$	-157,4

Термодинамічні розрахунки, проведені для оцінки можливості сульфидування або фторування ZnO за допомогою сульфофторидів лантанідів, свідчать про ефективність першого з процесів і принципову неможливість другого. Зважаючи на відсутність термодинамічних даних для більшості сульфофторидів і оксофторидів лантанідів, розрахунки проводили без урахування термодинаміки утворення зазначених сполук. Оцінка можливості перебігу реакцій за схемами (5) та (6):



показує, що значення вільної енергії Гіббса приймає негативні значення в першому випадку і позитивні – в другому, що свідчить про правильність вибору сульфофториду лантаніду як сульфідуючої добавки.

У **четвертому розділі** наводяться дані про вивчення обмінної взаємодії в системах ZnO-Ln₂S₃(LnSF). Дослідження взаємодії в зазначених системах проводилося за допомогою хімічного, дериватографічного, візуально-політермічного методів аналізу, ІЧ спектроскопії, СДВ, РФА.

Системи ZnO-Ln₂S₃ (де Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm). При взаємодії оксиду цинку з сесквісульфідами лантанідів в інертному (безкисневому) середовищі відбувається обмінна реакція з утворенням сульфиду цинку і оксосульфиду відповідного лантаніду за схемою (4).

В процесі нагрівання суміші вихідних компонентів на термограмах спостерігаються пологі екзоефекти, максимуми яких розташовані в інтервалі 630-925°C. Взаємодія в системах ZnO-Ln₂S₃ являє собою екзотермічний процес з утворенням окремих фаз – ZnS і Ln₂O₂S. Непрямим підтвердженням перебігу реакції є зміна забарвлення вихідних сумішей в процесі нагрівання. Температурні інтервали взаємодії в досліджуваних системах представлено в табл. 4.

Таблиця 4 – Температурні інтервали взаємодії в системах ZnO-Ln₂S₃ (2:1)

Система	ZnO-La ₂ S ₃	ZnO-Nd ₂ S ₃	ZnO-Sm ₂ S ₃	ZnO-Gd ₂ S ₃	ZnO-Dy ₂ S ₃	ZnO-Tm ₂ S ₃
Інтервал взаємодії, °С	720-960	630-1000	725-890	800-920	690-900	700-880
Зміна кольору зразка	жовтий → білий	бордовий → блакитний	буро-помаранчевий → білий	вишневий → білий	бордовий → білий	світло-жовтий → білий

Після проведення термічного аналізу вміст ампул з реакційною сумішшю досліджувався комплексом фізико-хімічних методів.

Система ZnO-La₂S₃.

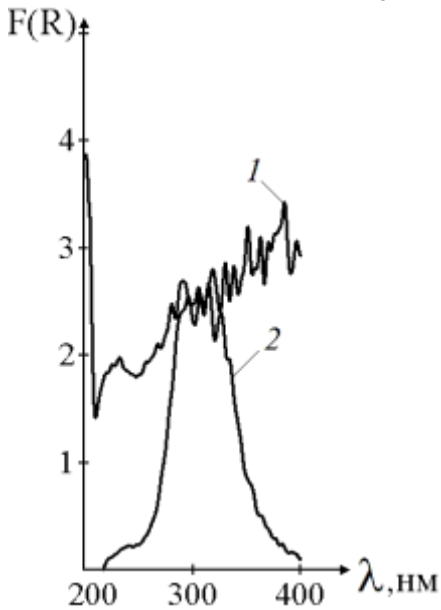


Рис. 2 – Спектри дифузного відбиття в УФ діапазоні спектру зразків: 1 – La₂S₃; 2 – ZnO-La₂S₃ (2:1)

Спектр чистого La₂S₃ практично є висхідною лінією до УФ області з максимумом при ~ 410-420 нм. Однак, продукти взаємодії ZnO з La₂S₃ характеризуються широким піком в інтервалі 270-350 нм, який добре узгоджується з піком сульфиду цинку, в той же час як оксосульфід лантану не має характеристичних смуг в УФ діапазоні. На користь перебігу обмінної реакції також свідчить зміна забарвлення з жовтого на біле.

Згідно з даними ІЧ спектроскопії, вихідний сульфід лантану містить дві модифікації – з дефектною кубічною структурою (якій відповідають піки при 237 і 300 см⁻¹) і ромбічною (піки при 237 і 320 см⁻¹). Після взаємодії з оксидом цинку характер спектра істотно змінюється, що виражається в появі нових, яскраво виражених піків, характерних для сульфиду цинку (215 і 307 см⁻¹) з незначним гіпсохромним зміщенням.

Також з'являються піки при 370 і 455 см⁻¹, які відповідають оксосульфиду лантану.

Система ZnO-Nd₂S₃. В системі відбувається повна обмінна реакція з утворенням сульфиду цинку, чому відповідає широка смуга при 240-320 нм в УФ діапазоні на СДВ. Візуально помітна зміна бордового забарвлення вихідного зразка ZnO-Nd₂S₃ (2:1) на блакитну після термообробки. На ІЧ спектрах системи виявляється вузька смуга з максимумом поглинання при 288 см⁻¹, що відповідає коливанням зв'язків Zn-S, а також широка смуга при 348-507 см⁻¹, характерна для накладання коливань зв'язків Nd-O і Nd-S у Nd₂O₂S.

Система ZnO-Sm₂S₃. Для йонів Sm³⁺ з конфігурацією 4f⁵ в спектрі поглинання виявлено ряд смуг у видимій області: 400-425, 440-500, 567-590 нм.

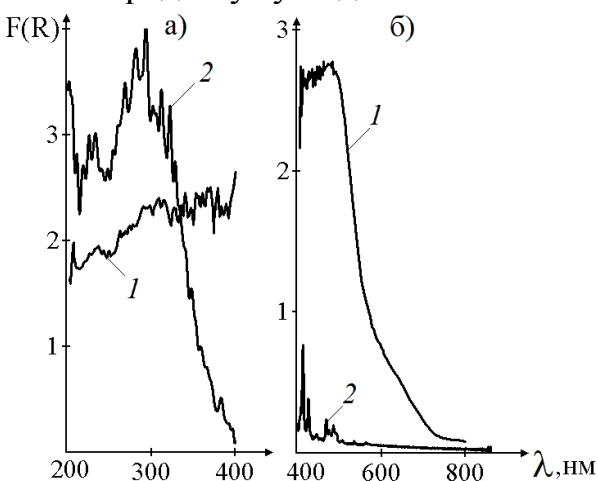


Рис. 3 – Спектри дифузного відбиття в УФ (а) та видимому (б) діапазонах спектру зразків: 1 – Sm₂S₃; 2 – ZnO-Sm₂S₃ (2:1)

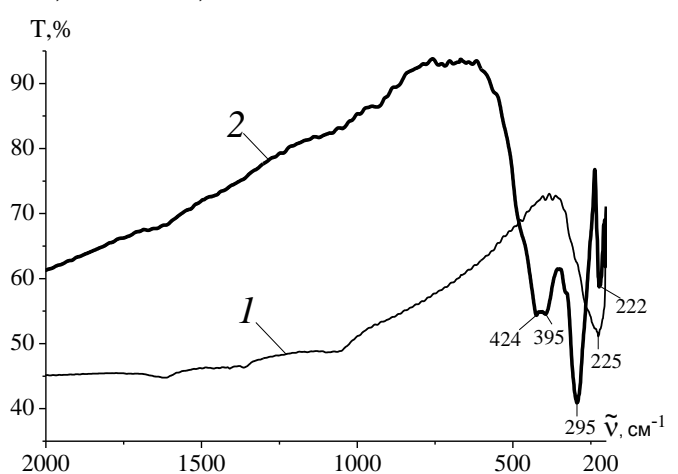


Рис. 4 – ІЧ спектри пропускання зразків: 1 – Sm₂S₃; 2 – ZnO-Sm₂S₃ (2:1)

Зміна забарвлення зразка з буро-помаранчевого на біле після взаємодії вихідних компонентів відображається у видимій області спектру. На ІЧ спектрі Sm_2S_3 (рис. 4, кр.1) можна відзначити наявність інтенсивного максимуму поглинання при 225 cm^{-1} , що відповідає коливанням зв'язків Sm-S. У разі системи $\text{ZnO-Sm}_2\text{S}_3$ (рис. 4, кр.2) цей пік стає вужчим і зазнає батохромного зсуву. Також проявляється інтенсивна смуга ZnS з незначним батохромним зміщенням до 295 cm^{-1} і широка розщеплена смуга в інтервалі $360-550 \text{ cm}^{-1}$, властива зв'язкам Sm-O і Sm-S.

Система $\text{ZnO-Gd}_2\text{S}_3$. На СДВ в системі $\text{ZnO-Gd}_2\text{S}_3$ (2:1) в УФ діапазоні присутня широка смуга при 265-340 нм, що свідчить про утворення сульфиду цинку й оксосульфіду гадолінію (гострі піки в області 310-345 нм) після взаємодії в системі. Також відбувається зміна забарвлення зразка $\text{ZnO-Gd}_2\text{S}_3$ (2:1) з бордового, властивого вихідному Gd_2S_3 , на світло-сіре після взаємодії.

В ІЧ спектрах пропускання проявляються смуги, що відповідають зв'язкам Zn-S при 223 і 290 cm^{-1} та зв'язкам Gd-O і Gd-S в $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ з мінімумом при 435 cm^{-1} .

Система $\text{ZnO-Dy}_2\text{S}_3$. Якщо у видимому і частково в УФ діапазонах в спектрі дифузного відбиття системи $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{S}_3$ чітко виявляються піки $4f-4f$ переходів в йонах Dy^{3+} , то в спектральних залежностях для системи $\text{ZnO-Dy}_2\text{S}_3$ вони практично повністю зникають (рис. 5). Останнє обумовлено наявністю в даній спектральній області широких і дуже інтенсивних смуг переносу заряду $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ і $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$, що простяглися аж до межі видимого та ІЧ діапазонів.

Смуга поглинання Dy_2S_3 на ІЧ спектрі (рис. 6) в силу більш низької симетрії решітки сполуки розщеплена на 4 піки, а також містить перегин. В цілому, вона зсунута в довгохвильовий діапазон у порівнянні зі спектральною смугою ZnS , що, ймовірно, обумовлено більшою довжиною зв'язків Dy-S в порівнянні з Zn-S (йонні радіуси складають $1,05$ і $0,88 \text{ \AA}$ для іонів Dy^{3+} і Zn^{2+} , відповідно).

Смуга поглинання Dy_2S_3 на ІЧ спектрі (рис. 6) в силу більш низької симетрії решітки сполуки розщеплена на 4 піки, а також містить перегин. В цілому, вона зсунута в довгохвильовий діапазон у порівнянні зі спектральною смугою ZnS , що, ймовірно, обумовлено більшою довжиною зв'язків Dy-S в порівнянні з Zn-S (йонні радіуси складають $1,05$ і $0,88 \text{ \AA}$ для іонів Dy^{3+} і Zn^{2+} , відповідно).

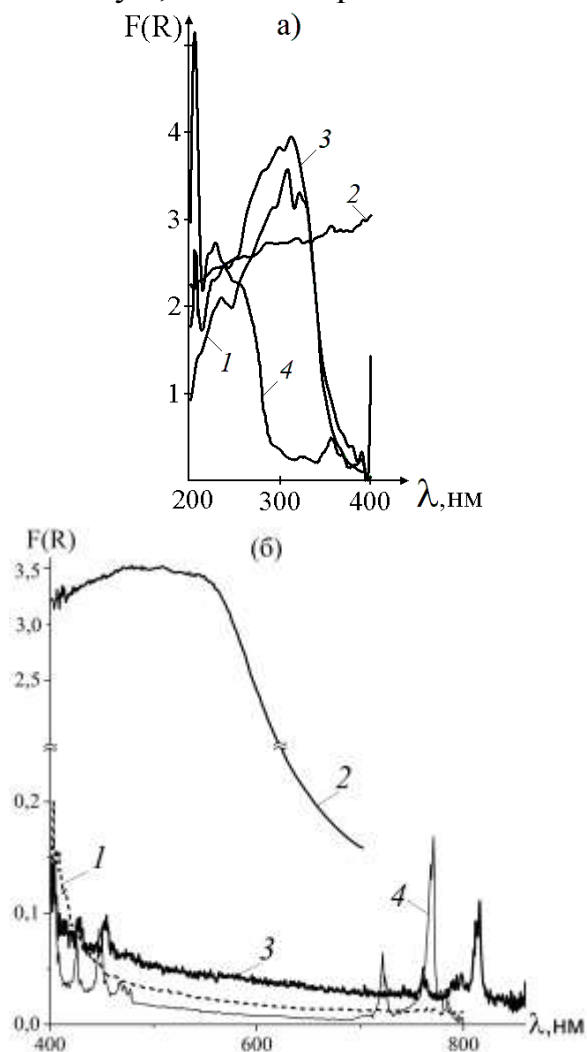


Рис. 5 – Спектри ДВ в УФ (а) та видимому (б) діапазонах спектру зразків після взаємодії: 1 – ZnS ; 2 – Dy_2S_3 ; 3 – $\text{ZnO-Dy}_2\text{S}_3$ (2:1); 4 – $\text{Dy}_2\text{S}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ (1:2)

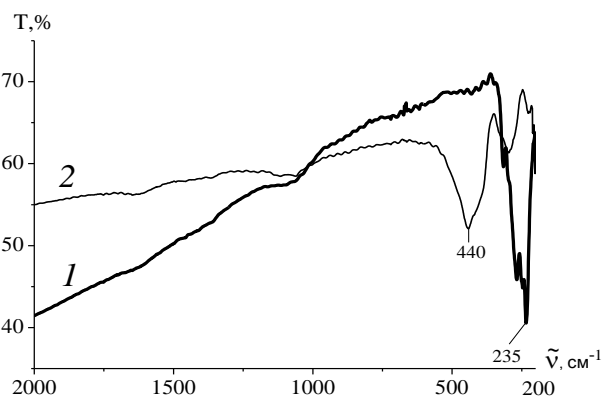


Рис. 6 – ІЧ спектри пропускання зразків: 1 – Dy_2S_3 ; 2 – $\text{ZnO-Dy}_2\text{S}_3$ (2:1)

Система ZnO-Tm₂S₃. Після взаємодії вихідних компонентів системи ZnO-Tm₂S₃(2:1) утворюється сульфід цинку, який виявляє себе широкою смугою в діапазоні 240-320 нм в УФ діапазоні на СДВ. Про перебіг обмінної реакції також свідчать спектри у видимому і ближньому ІЧ діапазонах, для яких помітні зміни інтенсивності поглинання і розщеплення піків, що відповідають 4*f*-4*f* переходам у йонах Tm³⁺.

Системи ZnO-LnSF (де Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm). Взаємодія в даних системах відбувається в широкій області температур – 550-940°C. Продукти взаємодії ZnO з сульфотриоксидами лантанідів істотно відрізняються за своїм фазовим складом і кольором від вихідних реагентів і шихти (табл.5).

Таблиця 5 – Дані РФА систем ZnO-LnSF (1:1) (де Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) після термообробки при 900°C

Система	Забарвлення	Фазовий склад системи
ZnO-LaSF	біле	ZnS гексагон., LaOF тетр., домішка ZnO
ZnO-NdSF	блакитне	ZnS гексагон., NdOF тетр.
ZnO-SmSF	біле	SmOF гексагон., х – фази
ZnO-GdSF	біле	ZnS гексагон., GdOF тетр.
ZnO-DySF	біле	ZnS гексагон., DyOF тетр.
ZnO-TmSF	біле	TmS (деформ.), ZnO (домішка), х – фази

Система ZnO-LaSF. За даними РФА в продуктах реакції виявлено ZnS високотемпературної (гексагональної) модифікації (з невеликою кількістю ізоструктурного ZnO) і LaOF тетрагональної сингонії, що є свідченням перебігу реакції сульфидування ZnO за схемою (5).

Зі спектрів дифузного відбиття (рис. 7) впливає чітка зміна спектра з характерного для LaSF з вираженим «хвостом» у синій області на зовсім інший, притаманний ZnS зі смугою в УФ діапазоні спектру. Що стосується смуги поглинання LaOF, то вона перебуває в глибокому (вакуумному) УФ діапазоні, і тому не проявляється на спектрі ДВ.

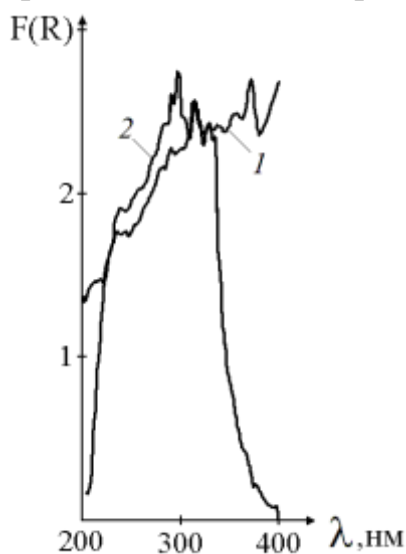


Рис. 7 – Спектри дифузного відбиття в УФ діапазоні спектру зразків:
1 – LaSF; 2 – ZnO-LaSF (1:1)

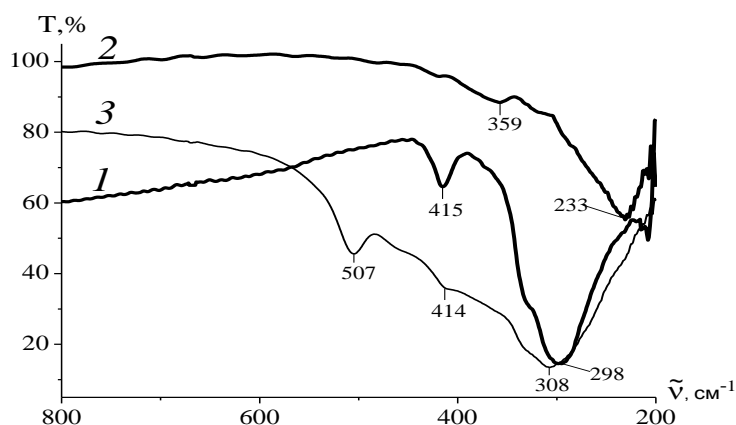


Рис. 8 – ІЧ спектри пропускання зразків:
1 – ZnS; 2 – LaSF; 3 – ZnO-LaSF (1:1)

В ІЧ спектрі сульфиду цинку, крім основної смуги валентних коливань решітки ZnS при $\tilde{\nu} = 298 \text{ см}^{-1}$, наявний досить різкий пік при $\tilde{\nu} = 415 \text{ см}^{-1}$, що свідчить про наявність фази ZnO у вихідному матеріалі.

В результаті обмінної реакції ZnO з LaSF, очевидно, утворюється сульфід цинку і оксофторид лантану. При цьому пік коливань оксидної домішки при $\tilde{\nu} = 415 \text{ cm}^{-1}$ практично повністю зникає (рис. 8, крива 3).

Система ZnO-TmSF. За даними РФА, після взаємодії відсутні фази обох можливих продуктів реакції (ZnS та TmOF), хоча й вихідні реагенти, ZnO і TmSF ($\text{Tm}_3\text{S}_2\text{F}_4$) також зникають.

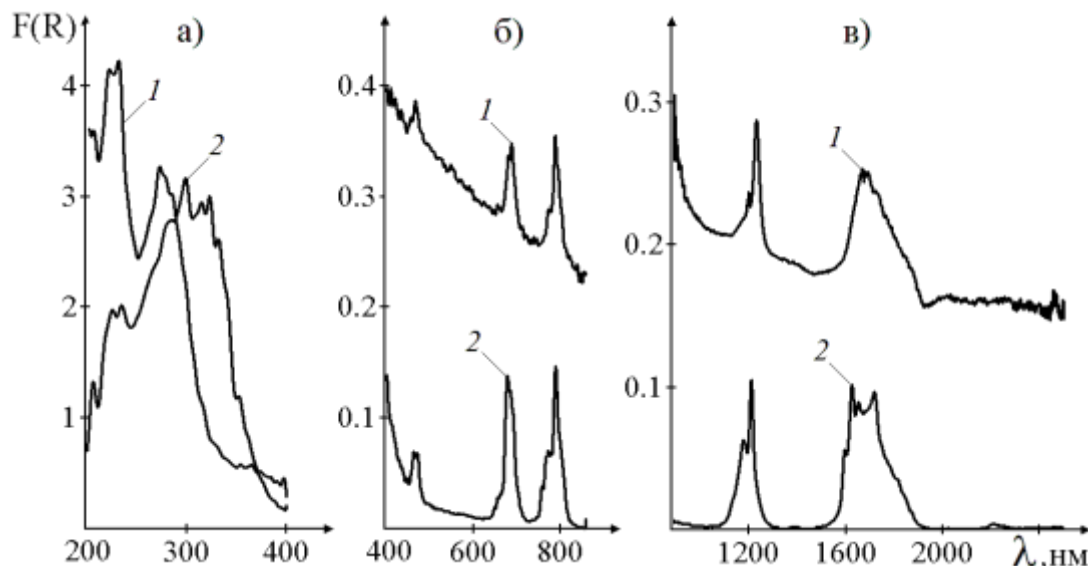


Рис. 9 – Спектри дифузного відбиття в УФ (а), видимому (б) та ближньому ІЧ (в) діапазонах спектру зразків: 1 – TmSF; 2 – ZnO-TmSF (1:1)

На користь взаємодії наочно свідчить зміна забарвлення з сіруватого на біле.

На спектрі ДВ (рис. 9) в УФ діапазоні спостерігається виникнення смуги поглинання ZnS в області 200-250 нм. Разом з тим, зникає «двогорба» смуга поглинання, характерна для сульфогфториду тулію, очевидно, пов'язана з перенесенням заряду $\text{Tm}^{2+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$. У зв'язку з різким зниженням загального рівня поглинання у видимому та ІЧ діапазонах спектру, а також зміною оточення, піки $4f-4f$ електронних переходів в йонах Tm^{3+} стають різкішими, чіткішими і краще розділеними, а також дещо зсунутими у короткохвильовий діапазон.

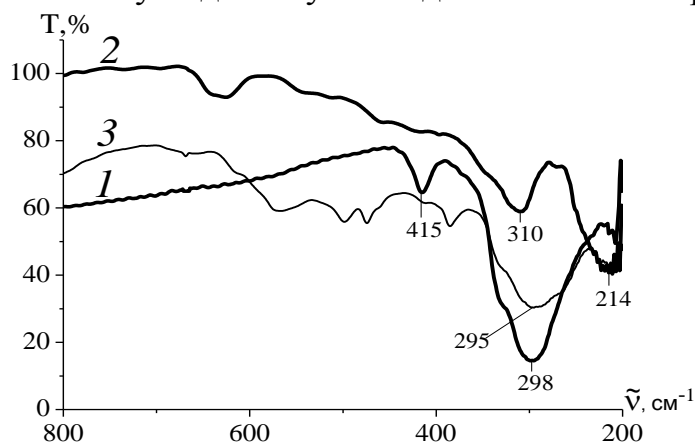


Рис. 10 – ІЧ спектри пропускання зразків: 1 – ZnS; 2 – TmSF; 3 – ZnO-TmSF (1:1)

ІЧ спектри підтверджують утворення зв'язків Zn-S і відсутність Zn-O, а також перетворення TmSF на TmOF із заміною зв'язків Tm-S на Tm-O (рис. 10).

Фазові відношення в системі ZnS-Gd₂S₃. В області температур 700-1200°C було вивчено фазові відношення в системі ZnS-Gd₂S₃ і уточнено фазову діаграму стану. Сульфіди цинку і гадолінію були попередньо очищені від водорозчинних та кисневих домішок, надлишкового Сульфуру. Наважка зразків системи (всього було виготовлено 24 зразка) становила 2-5 г. Зразки після змішування ретельно

гомогенізували в агатовій ступці і тривалий час прожарювали в середовищі інертного газу (аргон) при температурах 700, 900, 1100°C. Склади з співвідношенням компонентів $ZnS:Gd_2S_3 = 2:1, 1:1, 1:2$ прожарювали при 1200°C і різко гартували до 15°C. Ідентифікація отриманих після ізотермічного відпалу складів проводилась за допомогою РФА, СДВ, ІЧ спектроскопії та хімічного аналізу. Потрійних сполук виявлено не було.

Діаграма системи – евтектичного типу з обмеженою взаємною розчинністю компонентів в твердому стані. Виявлено тверді розчини на основі ZnS (до 2% мол. Gd_2S_3). Розчинність на основі сполуки низькотемпературної модифікації $\alpha-Gd_2S_3$ не перевищує 2% мол. ZnS, а на основі високотемпературної модифікації $\gamma-Gd_2S_3$ – до 4% мол. ZnS).

У п'ятому розділі представлені результати випробувань тонкоплівкових покриттів, отриманих шляхом резистивного випаровування композитного ПУМ на основі сульфїду цинку, модифікованого сульфїдами і сульфофторидами лантанїдів.

Серію зразків композитів на основі зазначених систем готували з окремих сульфїдів і сульфофторидів (ZnS і Ln_2S_3 , $LnSF$) методом високотемпературного твердофазного синтезу. Основною фазовою складовою продуктів синтезу є сфалеритна модифікація сульфїду цинку $ZnS(3C)$.

Досліджено вплив легуючих добавок Gd_2S_3 і Dy_2S_3 на зв'язування оксидних домішок в сульфїді цинку, синтезованого методом СВС. Результати фазового аналізу композитів систем $ZnS-Ln_2S_3$ наведені в табл. 6.

Таблиця 6 – Фазовий склад зразків і параметри решіток фаз в ПУМ на основі систем $ZnS-Ln_2S_3$ (де $Ln = Gd, Dy$)

Склад	Фазовий склад і параметри кристалічних решіток фаз, Å
$ZnS-Dy_2S_3$ (5,0% мас.)	ZnS , гексагон. $a = b = 3,8217; c = 6,266$ ZnS , куб. $a = b = c = 5,4045$ Dy_2O_2S , гексагон. $a = b = 3,8055; c = 6,5960$
$ZnS-Dy_2S_3$ (18,5% мас.)	ZnS , гексагон. $a = b = 3,8217; c = 6,266$ $\beta-Dy_2S_3$, ромб. $a = 7,2806; b = 3,8760; c = 15,1734$ Dy_2O_2S , гексагон. $a = b = 3,7976; c = 6,6009$
$ZnS-Gd_2S_3$ (18,1% мас.)	ZnS , гексагон. $a = b = 3,8221; c = 6,2549$ ZnS , (SiC 4H), $a = b = 3,8336; c = 12,4953$ $\alpha-Gd_2S_3$, ромб. $a = 7,3339; b = 3,9358; c = 15,2698$ Gd_2O_2S , гексагон. $a = b = 3,8509; c = 6,6670$

Як видно з наведених в табл. 6 даних, фазовий склад і параметри решіток фаз складових в системах $ZnS-Ln_2S_3$ істотно змінюються в порівнянні з вихідними компонентами, взятими для синтезу. Значно збільшується вміст саме вюртциту, дещо змінюються параметри решіток фаз легуючих добавок (Ln_2S_3), і, найголовніше, з'являється в значній (більше половини добавки) кількості нова фаза оксосульфїду складу Ln_2O_2S (при незначній кількості добавки остання повністю перетворюється на оксосульфїд).

Покриття наносили методом термічного випаровування на підкладки з оптичного скла К8 ($\varnothing 20$ мм). Покриття з деяких досліджених ПУМ (табл.7) оптимально поєднують досить високі значення показника заломлення і порівняно низькі значення коефіцієнта розсіювання з високою механічною міцністю і є

перспективними для створення на їх основі багатошарових інтерференційних покриттів.

Значне покращення властивостей покриттів при легуванні ZnS сульфідами і сульфофторидами лантанідів пояснюється перетворенням ZnO в складі ПУМ на ZnS в результаті обмінних реакцій з цими сполуками лантанідів.

Область прозорості цих сполук простягається майже до 400 см^{-1} (25 мкм), а її межа лімітується валентними коливаннями зв'язків M-S.

Матеріал складу ZnS-LaSF показав високі оптичні й експлуатаційні характеристики і був запатентований.

Факт перебігу обмінних реакцій між оксидною домішкою і добавками сульфідів і сульфофторидів лантанідів може бути використаний для наближеної оцінки змісту ZnO в сульфіді цинку.

Таблиця 7 – Оптичні та експлуатаційні властивості отриманих покриттів в порівнянні зі стандартним матеріалом

Хім. склад	Тип зразку	Фазовий склад	Показник заломлення	Коефіцієнт розсіювання, %	Механічна міцність, об./група
ZnS	вихідний ПУМ	ZnS ($\alpha+\beta$)	2,30	0,20	2600/1
	залишок	ZnS ($\alpha+\beta$)			
	покриття	ZnS(α), *p/a			
ZnS-La ₂ S ₃	вихідний ПУМ	ZnS(β)*p/a, La ₂ S ₃ , La ₂ O ₂ S	погана адгезія, покриття з явними недоліками		
	залишок	ZnS ($\alpha+\beta$), La ₂ S ₃ , La ₂ O ₂ S			
	покриття	—			
ZnS-Gd ₂ S ₃	вихідний ПУМ	ZnS(β)*p/a, Gd ₂ S ₃ , Gd ₂ O ₂ S	2,38	0,05	24500/0
	залишок	ZnS ($\alpha+\beta$), Gd ₂ S ₃ , Gd ₂ O ₂ S			
	покриття	ZnS(α), *p/a			
ZnS-Dy ₂ S ₃	вихідний ПУМ	ZnS(β)*p/a, Dy ₂ S ₃ , Dy ₂ O ₂ S	2,38	0,03	1000/3
	залишок	ZnS ($\alpha+\beta$), Dy ₂ S ₃ , Dy ₂ O ₂ S			
	покриття	ZnS(α), *p/a			
ZnS-Lu ₂ S ₃	вихідний ПУМ	ZnS(β)*p/a, Lu ₂ S ₃ , Lu ₂ O ₂ S	погана адгезія		
	залишок	ZnS ($\alpha+\beta$), Lu ₂ S ₃ , Lu ₂ O ₂ S			
	покриття	—			
ZnS-LaSF	вихідний ПУМ	ZnS(β)*p/a, LaOF тетр.	2,38	0,22	6000/0

*p/a – рентгеноаморфна компонента

ВИСНОВКИ

В роботі запропоновано вирішення важливої науково-технічної задачі – покращення оптичних і експлуатаційних характеристик ПУМ на основі сульфиду

цинку модифікацією сульфідами й сульфофторидами деяких лантанідів. В результаті перебігу обмінної реакції відбувається зв'язування оксигенвмісних домішок в хімічно малоактивні сполуки складу $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ та LnOF , які за стандартних умов випаровування не погіршують характеристик отриманих покриттів.

1. З'ясовано вплив оксигенвмісних домішок на властивості халькогенідних ПУМ, який полягає у взаємодії з матеріалом випарника (Mo, Ta) при нанесенні покриттів, що призводить до забруднення покриття надлишковим металом і погіршення його оптичних й експлуатаційних властивостей.
2. Виходячи з термодинамічної оцінки і застосовуючи принципи кислотності – основності і м'якості-жорсткості, спрогнозовано і обгрунтовано можливість перебігу реакцій подвійного обміну між оксидом цинку та сульфідами (сульфофторидами) лантанідів, що призводять до утворення сульфїду цинку та відповідного оксосульфїду (оксофториду) лантанїду.
3. Запропоновано спосіб напівкількісної оцінки вмісту оксидних домішок в сульфїді цинку за допомогою обмінної реакції з сульфїдами лантанїдів. Використовуючи різне співвідношення допуючих добавок сульфїду лантанїду до сульфїду цинку, який містить домішки ZnO , підбирається оптимальна кількість допанта. Нами виявлено, що вміст добавки Dy_2S_3 в 20% мас. є гранично високим для повного перебігу обмінних реакцій, що відповідає вмісту ZnO в сульфїді цинку (СВС) 4,8% мас.
4. Здійснено твердофазний синтез сульфофторидів деяких лантанїдів (La, Sm, Nd, Gd, Dy, Tm) як потенційних сульфїдуючих агентів для суміші $\text{ZnS}(\text{ZnO})$. Визначено термічні умови синтезу сульфофторидів методом термографії. Взаємодія між Ln_2S_3 та LnF_3 розпочинається при температурі близько 600°C й закінчується при температурі біля 900°C , а отримані сполуки LnSF стабільні до 1100°C . Запропоновано оптимальні параметри отримання сульфофторидів лантанїдів, а саме: температура $900\text{-}1000^\circ\text{C}$, час прожарювання 3-6 год. у вакуумованих кварцових ампулах. Проведено напрацювання зразків з одночасним контролем повноти взаємодії методом візуально-політермічного аналізу та визначено їх спектроскопічні характеристики. Для визначення і уточнення фазового складу в складних системах (Zn-Ln-F-O-S) було синтезовано й ідентифіковано деякі оксосульфїди та оксофториди лантанїдів ($\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$, DyOF) та досліджено їх оптичні та електронні спектри.
5. Методами РФА, спектроскопії дифузного відбиття, ІЧ спектроскопії пропускання, хімічного аналізу показано, що при високих температурах ($700\text{-}900^\circ\text{C}$) відбувається обмінна реакція між оксидними сполуками цинку (в основному, оксиду цинку) і сульфїдами та сульфофторидами лантанїдів (La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) з утворенням сульфїду цинку і відповідного оксосульфїду або оксофториду лантанїду.
6. Показано, що взаємодія оксиду цинку з LnSF розпочинається при нижчих температурах (наприклад, 550°C для SmSF і 725°C для Sm_2S_3), ніж для відповідного сульфїду. При 1100°C і часі прожарювання 3-6 год. реакція обміну відбувається повністю.
7. Оптимізовано склад композитів для вакуумного випаровування на основі сульфїду цинку, легованого сульфїдами гадолінію і диспрозію (вміст сульфїду

лантаніду до 19% мас.). Методом резистивного випаровування отримано тонкі плівки на основі модифікованого сульфїду цинку, які мають значно кращі оптичні й експлуатаційні характеристики (0 група механічної міцності, низькі показники розсіювання і поглинання) у порівнянні з базовим матеріалом ZnS. Запатентовано матеріал для інтерференційних покриттів на основі сульфїду цинку, легovanого сульфoфторидом лантану.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Зінченко В.Ф. Особливості взаємодії ZnO з сульфoфторидами лантанідів / В.Ф. Зінченко, І.Р. Магунов, І.В. Стоянова, **О.С. Мазур**, О.В. Стамікосто, І.П. Ковалевська // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, №3. – С. 676–683. *(Внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, проведенні синтезу зразків систем, участі в експериментальних дослідженнях та обробці одержаних даних).*

2. Зінченко В.Ф. Розробка і властивості халькогенідних матеріалів для інтерференційної оптики, що функціонує у екстремальних умовах / В.Ф. Зінченко, І.Р. Магунов, В.П. Антонович, О.В. Мозкова, Г.І. Кочерба, **О.С. Мазур** // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2012. – №1(5). – С. 89–98. *(Внесок здобувача полягає в проведенні синтезу зразків, участі в експериментальних дослідженнях та обробці одержаних даних).*

3. Зінченко В.Ф. Исследование взаимодействия в системе ZnS(ZnO)-Dy₂S₃ / В.Ф. Зинченко, И.Р. Магунов, И.В. Стоянова, **О.С. Мазур**, В.Э. Чигринов // Журнал неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 9. – С. 1154–1158. *(Внесок здобувача полягає в проведенні синтезу зразків та обробці одержаних даних).*

4. Зінченко В.Ф. Влияние легирования пленкообразующего материала ZnS на эксплуатационные свойства покрытий / В.Ф. Зінченко, І.Р. Магунов, Н.О. Чівірева, І.В. Стоянова, В.Е. Чигринов, **О.С. Мазур**, Є.В. Тімухін, О.В. Мозкова, Г.І. Кочерба // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2014. – Т. 19, вип. 1(49). – С. 22–31. *(Внесок здобувача полягає в участі у синтезі зразків, проведенні експериментальних досліджень та обробці одержаних даних).*

5. Чивирева Н.А. Выбор параметров спектров диффузного отражения для идентификации кислородсодержащих примесей и степени взаимодействия в системах ZnS(ZnO) – Dy₂S₃ / Н.А. Чивирева, И.В. Стоянова, В.Ф. Зинченко, А.О. Стоянов, И.Р. Магунов, **О.С. Мазур**, В.П. Антонович // Methods and objects of chemical analysis. – 2015. – V. 10, № 1. – P. 11–17. *(Внесок здобувача полягає в участі у синтезі зразків та обробці одержаних даних).*

6. Пат. України на винахід №101673 (51) МПК G02B 5/28. Матеріал для інтерференційних покриттів (варіанти) / Зінченко В.Ф., Магунов І.Р., Тімухін Є.В., Мозкова О.В., Горштейн Б.А., **Мазур О.С.**; заявник і патентовласник Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України. – № а201101564; заявл. 11.02.2011; опубл. 25.04.2013, Бюл. №8. *(Внесок здобувача полягає в проведенні синтезу зразків та участі в обробці одержаних даних).*

У матеріалах, що опубліковано в тезах, автор брав участь у постановці задач дослідження, їх виконанні, а також отриманні й обговоренні результатів. Підготовку до наукових доповідей та публікацій тез проведено ним самостійно.

7. **Мазур О.С.** Определение количества кислородсодержащих примесей в пленкообразующем материале (ПОМ) ZnS, полученного СВС – методом / О.С. Мазур, И.Р. Магунов // IV^a Всеукр. наукова конф. студ., аспір. і молод. учених “Хімічні проблеми сьогодні”: Тези доп. – Донецьк, 2010. – С. 19.

8. **Мазур О.С.** Влияние кислородных примесей на эксплуатационные свойства пленкообразующего материала на основе сульфида цинка / О.С. Мазур, И.Р. Магунов // VIII Всеукр. конф. молод. вчених, студ. та аспір. з актуальних питань хімії: Тези доп. – Харків, 2010. – С. 106.

9. **Мазур О.С.** Легирование оптического материала на основе ZnS сульфидами РЗЭ, германия и циркония / О.С. Мазур, И.Р. Магунов // Хімічні проблеми сьогодні: П'ята Всеукраїнська наукова конф. студентів, аспірантів і молодих вчених: Збірка тез доп. – Донецьк, 2011. – С. 13.

10. Magunov I.R. Lanthanide sulfofluorides as alloying additives to film-forming materials MgF₂ and ZnS / I.R. Magunov, V.F. Zinchenko, I.V. Stoyanova, Ie.V. Timukhin, O.V. Stamikosto, **O.S. Mazur**, M.Yu. Kryvda // XIII Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок (МКФТТП-ХІІІ): Тези доп. – Івано-Франківськ, 2011. – Т. 2. – С. 166.

11. Magunov I.R. Quantitative determination of oxide admixtures in film-forming material ZnS / I.R. Magunov, **O.S. Mazur**, V.F. Zinchenko // XIV Inter. Conf. „Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems” (ICPTTFN- XIV): Materials: – Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 20-25, 2013. – P. 498.

12. **Мазур О.С.** Оптимизация эксплуатационных свойств промышленных образцов пленкообразующего материала (ПОМ) на основе сульфида цинка / О.С. Мазур // XI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії: Тези конф. – Харків, 14-18 квітня 2014. – С. 30.

13. **Mazur O.S.** Thermal stability of some lanthanides sulfides in inert atmosphere and air / O.S. Mazur // XVI-conference of Young scientists and student-chemists of southern region of Ukraine with international participation dedicated to the 85th anniversary of academician of AS USSR A.V. Bogatsky: Abstract. – Odessa, 28-30 April 2014. – P. 10.

14. Чивирева Н.А. Спектроскопия диффузного отражения в ближней ИК-области как неразрушающий метод идентификации кислородсодержащих фаз и оценки степени взаимодействия в системах ZnS(ZnO)-Dy₂S₃ / Н.А. Чивирева, И.В. Стоянова, В.Ф. Зинченко, А.О. Стоянов, И.Р. Магунов, **О.С. Мазур**, В.П. Антонович // Київська Конференція з аналітичної хімії. Сучасні Тенденції. Присвячена 100-річчю від дня народження академіка Пилипенка Анатолія Терентійовича: Тези доповідей. – Київ, 9-12 червня 2014. – С. 164.

15. Магунов И.Р. Традиционные и современные способы получения оптических материалов на основе сульфида цинка / И.Р. Магунов, **О.С. Мазур** // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених: Тези доповідей. – Одеса, 7-11 вересня 2014. – С. 194.

16. Зинченко В.Ф. Влияние легирования сульфида цинка добавками Ln₂S₃ (Ln – Gd, Dy) на оптические и эксплуатационные свойства получаемых покрытий / В.Ф. Зинченко, И.Р. Магунов, **О.С. Мазур**, О.В. Мозговая, В.Э. Чигринов // Восьмая Международная конференция „Материалы и покрытия в экстремальных условиях:

исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий”: Тезисы конференции. – Киев, сентябрь 2014. – С. 96.

17. **Mazur O.S.** Identification and elimination of oxygen-containing impurities in film-forming material ZnS / O.S. Mazur, V.E. Chygrunov // XVII конференция молодых ученых и студентов-химиков Южного региона Украины с международным участием: Тезисы конференции. – Одесса, 28 апреля - 1 мая 2015. – С. 38.

18. **Мазур О.С.** Досульфидирующие добавки Gd_2S_3 и Dy_2S_3 в технологии получения ПОМ ZnS / О.С. Мазур, И.Р. Магунов // VII міжнародна науково – технічна конференція „Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження”: Тези доповідей. – Дніпропетровськ, 30 вересня - 2 жовтня 2015. – С. 62.

19. **Мазур О.С.** Получение и свойства некоторых сульфотридов лантанидов / О.С. Мазур // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії: Тези конф. – Харків, 11-13 травня 2016. – С. 48.

20. **Mazur O.S.** Study of the effect of doping of zinc sulfide LnSF by thermal and spectroscopic methods of analysis / O.S. Mazur, A.V. Nechyporenko // XVIII Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії»: Тези доповідей. – Одеса, 17 - 20 травня 2016. – С. 29.

АНОТАЦІЯ

Мазур О.С. Взаємодія в системах $ZnS(ZnO) - Ln_2S_3(LnSF)$: фазовий склад та оптичні властивості. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Одеса, 2018.

Методами РФА, ДТА, спектроскопії дифузного відбиття, ІЧ спектроскопії пропускання, хімічного аналізу показано, що при високих температурах відбувається обмінна реакція між оксидними сполуками цинку (переважно оксиду цинку) та сульфідами і сульфотридами лантанідів (La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) з утворенням сульфіду цинку і відповідного оксосульфіду або оксофториду лантаніду.

Оптимізовано умови синтезу сульфотридів деяких лантанідів з сульфідів і фторидів лантанідів. Для ідентифікації фазового складу складних систем (Zn-Ln-O-S-F) було синтезовано та досліджено деякі оксосульфідні і оксофторидні лантанідів, а також досліджено їх оптичні та електронні спектри.

Візуально-політермічним методом вивчено процеси, що відбуваються в системі $ZnO-Dy_2S_3(2:1)$ з визначенням початку і завершення взаємодії в системі. Методом добавок визначено вміст оксидних домішок в сульфіді цинку, отриманого різними способами (осадження йонів цинку сірководнем, СВС способом і методом CVD).

Розроблено та запатентовано матеріал для інтерференційних покриттів на основі сульфіду цинку, легovanого сульфотридом лантану. Оптимізовано склад композитних матеріалів для вакуумного випаровування на основі сульфіду цинку, легovanого сульфідами гадолінію та диспрозію.

Ключові слова: оксид цинку, сульфід цинку, сульфідни і сульфофториди лантанідів, обмінні реакції, тонкоплівкові покриття, оптичні та експлуатаційні властивості.

АННОТАЦІЯ

Мазур О.С. Взаимодействие в системах $ZnS(ZnO) - Ln_2S_3(LnSF)$: фазовый состав и оптические свойства. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса, 2018.

Методами РФА, ДТА, спектроскопии диффузного отражения, ИК спектроскопии пропускания, химического анализа показано, что при высоких температурах происходит обменная реакция между кислородными соединениями цинка (в основном оксида цинка) и сульфидами и сульфофторидами лантанидов (La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) с образованием сульфида цинка и соответствующего окосульфида или оксофторида лантанида.

Показано, что взаимодействие оксида цинка с LnSF начинается при более низких температурах, чем для соответствующего сульфида (например, 550°C для SmSF и 725°C для Sm_2S_3). При 1100°C и времени прокаливания 3-6 ч. обменная реакция происходит полностью.

Оптимизированы условия синтеза сульфофторидов некоторых лантанидов из сульфидов и фторидов лантанидов. Взаимодействие между Ln_2S_3 и LnF_3 начинается при температуре около 600°C и заканчивается при температуре около 900°C , а полученные соединения LnSF стабильны до 1100°C . Предложены оптимальные параметры получения сульфофторидов лантанидов – температура $900-1000^\circ\text{C}$, время прокаливания 3-6 ч. в вакуумированных кварцевых ампулах.

Для идентификации фазового состава сложных систем (Zn-Ln-O-S-F) были синтезированы и изучены некоторые окосульфиды и оксофториды лантанидов и исследованы их оптические и электронные спектры. Визуально-политермическим методом изучены процессы, происходящие в системе $ZnO-Dy_2S_3$ (2:1) с определением начала и окончания взаимодействия в системе. Методом добавок качественно определено содержание оксидных примесей в сульфиде цинка, полученного разными способами (осаждение ионов цинка сероводородом, СВС способом и методом CVD).

Уточнена фазовая диаграмма системы $ZnS-Gd_2S_3$. Диаграмма системы – эвтектического типа с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии. Обнаружены твердые растворы на основе ZnS (до 2% мол. Gd_2S_3) и Gd_2S_3 (до 4% мол. ZnS).

Разработан и запатентован материал для интерференционных покрытий на основе сульфида цинка, легированного сульфофторидом лантана. Оптимизирован состав композитных материалов для вакуумного испарения на основе сульфида цинка, легированных сульфидами гадолиния и диспрозия.

Ключевые слова: оксид цинка, сульфид цинка, сульфиды и сульфофториды лантанидов, обменные реакции, тонкопленочные покрытия, оптические и эксплуатационные свойства.

SUMMARY

Mazur O.S. Interaction in the ZnS(ZnO) – Ln₂S₃(LnSF) systems: phase composition and optical properties. – The manuscript.

Thesis for a scientific degree of candidate of chemical sciences in speciality 02.00.01 – Inorganic Chemistry. – O.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the NAS of Ukraine, Odessa, 2018.

X-ray diffraction analysis, DTA, spectroscopy of diffuse reflectance, IR spectroscopy, and chemical analysis were used to analyze the exchange interaction between oxygen-containing compounds of zinc (mainly zinc oxide) and lanthanide sulfides Ln₂S₃ and sulfofluorides LnSF (where Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) resulting in the production of zinc sulfide and the relevant oxosulfide or oxofluoride of lanthanide.

The synthesis conditions of sulfofluorides of some lanthanides from sulfides and fluorides have been optimized. To identify the phase composition of complex systems (Zn-Ln-O-S-F), some oxosulfides and oxofluorides of lanthanides were synthesized and optical and electronic spectra were studied.

The processes occurring in the ZnO-Dy₂S₃ system with the determination of the beginning and termination of the interaction in the system were examined by a visual-polythermic and thermographic methods. The method of additives qualitatively determined the content of oxide impurities in zinc sulfide, obtained by various methods (precipitation of zinc ions with hydrogen sulfide, self-propagating high-temperature synthesis and CVD method).

A film-forming material for interference coatings based on zinc sulfide doped with lanthanum sulfofluoride has been developed and patented. The compositions of optical materials for vacuum evaporation based on zinc sulfide doped with gadolinium and dysprosium sulfides have been optimized.

Keywords: zinc oxide, zinc sulfide, sulfides and sulfofluorides of lanthanides, exchange interaction, thin-film coatings, optical and operational properties.

Підписано до друку 29.01.2018.
Обсяг 0,9 авт. арк. Формат 60x84/16.
Тираж 100 прим. Папір офсетний. Зам. № 38.

Надруковано у друкарні видавництва «Астропринт»
(Свідоцтво ДК № 1373 від 28.05.2003 р.)
м. Одеса, вул. Разумовська, 21.
Тел./факс: (0482) 37-14-25, 37-24-26, 33-07-17.
www.astroprint.odessa.ua; www.fotoalbom-odessa.com